

(英) GERMANY

5. 姓 名：(中) 路易斯 傑森
(英) JANSSENS, LOUIS
國 籍：(中) 比利時
(英) BELGIUM

6. 姓 名：(中) 赫斯特 默史奇
(英) MERTSCH, HORST
國 籍：(中) 德國
(英) GERMANY

四、聲明事項：

◎本案申請前已向下列國家（地區）申請專利 ☐ 主張國際優先權：

【格式請依：受理國家（地區）；申請日；申請案號數 順序註記】

- | | | | |
|-------|--------------|------------------|--|
| 1. 德國 | ； 2005/03/07 | ； 102005010294.8 | ☒ 有主張優先權 |
| 2. 德國 | ； 2005/07/12 | ； 102005032428.2 | ☒ 有主張優先權 |
| 3. 德國 | ； 2005/11/02 | ； 102005052233.5 | ☒ 有主張優先權 |

(英) GERMANY

5. 姓 名：(中) 路易斯 傑森
(英) JANSSENS, LOUIS
國 籍：(中) 比利時
(英) BELGIUM

6. 姓 名：(中) 赫斯特 默史奇
(英) MERTSCH, HORST
國 籍：(中) 德國
(英) GERMANY

四、聲明事項：

◎本案申請前已向下列國家（地區）申請專利 ☐ 主張國際優先權：

【格式請依：受理國家（地區）；申請日；申請案號數 順序註記】

- | | | | |
|-------|--------------|------------------|--|
| 1. 德國 | ； 2005/03/07 | ； 102005010294.8 | ☒ 有主張優先權 |
| 2. 德國 | ； 2005/07/12 | ； 102005032428.2 | ☒ 有主張優先權 |
| 3. 德國 | ； 2005/11/02 | ； 102005052233.5 | ☒ 有主張優先權 |

(1)

九、發明說明

【發明所屬之技術領域】

本發明係有關一種有機矽烷的製法。

【先前技術】

GB 1 102 251 揭示無水硫化氫鹼金屬與（鹵烷基）烷氧基矽烷在甲醇介質中可以在大氣壓下產生對應（巯烷基）烷氧基矽烷之反應。在此步驟中為了達成高轉化的非常長的反應時間（96 小時）和所達成之令人不滿意的產率是不利的。

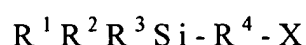
已知（巯烷基）烷氧基矽烷可藉由無水硫化氫鹼金屬與適合之（鹵烷基）烷氧基－矽烷於 10－100% 莫耳過量之 H_2S 存在下的反應製備（US 5,840,952）。在加入（鹵烷基）烷氧基矽烷之前，較佳藉由硫化鹼金屬 Me_2S （ $Me = Li、Na、K$ ）與 H_2S 之反應或藉由 H_2S 與鹼金屬醇化物之反應形成硫化氫鹼金屬。在工業規模上，此方法具有缺點為必須儲存、計量和處理非常毒的 H_2S ，且方法以 2 個階段進行，而結果原則上方法的時空產率減少。

此外已知的（巯烷基）烷氧基－矽烷可藉由使（鹵烷基）烷氧基矽烷與無水氫硫化鹼金屬（ $NaSH$ ）在極性非質子溶劑中反應而製備（EP 0 471 164）。該方法的缺點為使用大量（至少 50 體積%）之溶劑和例如在二甲基甲醯胺的情況中，此為毒性的。除此之外，高沸點的二甲基甲醯胺使後來反應產物的蒸餾處理複雜化。

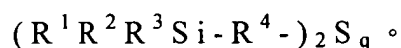
(2)

DE 103 517 35 揭示一種（疏有機基）烷氧基矽烷的製法，使無水乾燥之氫硫化鹼金屬與一種（鹵有機基）烷氧基矽烷和（鹵有機基）-鹵矽烷的混合物在醇中於密閉容器中空氣存在下和在高壓下反應。無水氫硫化鹼金屬的使用為此方法的缺點。

EP 1130023 揭示從下列通式之有機矽烷基烷基鹵



製備下列通式有機矽烷基烷基多硫烷硫原子（polysulphane）

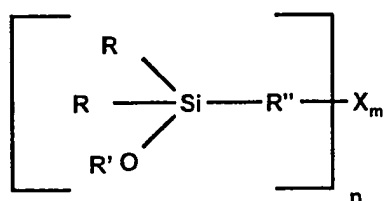


反應藉由最初引進元素硫和有機基烷基鹵在極性有機溶劑中和無水或事實上無水離子硫化物加至懸浮液來進行。由於有機基矽烷基烷基鹵的 Si-烷氧基鍵的對水解之敏感性，所以該等離子硫化物必須是無水或事實上無水的。

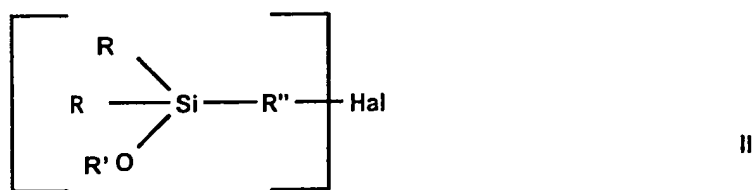
【發明內容】

本發明的目的為提供一種有機矽烷的製法，其允許結合粗產物的良好產率之短反應時間且可使用含水硫化劑。

本發明係有關一種通式 I 之有機矽烷的製法



(4)



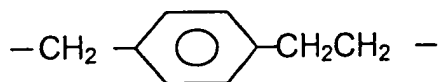
其中 R、R'和 R''具有上述之意義，和 Hal 為氯、溴、氟或碘，

與選自硫化氫鹼金屬、硫化金屬 Me_2S 、多硫化金屬 Me_2S_g 和其任何所要之組合物的硫化劑，其中 Me=鹼金屬、 NH_4 或(鹼土金屬) $_{1/2}$ ，和 $g = 1.5-8.0$ ，和隨意額外地與硫及／或與 H_2S 在醇類中反應，其特徵在於 Me_2S 或 Me_2S_g 包含大於 10 重量%，較佳大於 15 重量%，特佳大於 20 重量%，非常特佳大於 30 重量%的水，和硫化氫鹼金屬包含大於 3 重量%，較佳大於 5 重量%，特佳大於 10 重量%，非常特佳大於 12 重量%，極佳大於 15 重量%的水。

令人驚訝地，傾發現存在於硫化劑中的水不會導致烷氧基矽烷的完全水解和縮合，雖然鹼性反應條件存在，且爲了將所有存在之 SiOR 鍵轉化成 SiOH 和後來，藉由縮合而轉化成包含 Si-O-Si 鍵的對應矽氧烷，存在化學計量上大於所需要的水。

R''可表示 $-\text{CH}_2-$ 、 $-\text{CH}_2\text{CH}_2-$ 、 $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2-$ 、
 $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2-$ 、 $-\text{CH}(\text{CH}_3)-$ 、 $-\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)-$ 、
 $-\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2-$ 、 $-\text{C}(\text{CH}_3)_2-$ 、 $-\text{CH}(\text{C}_2\text{H}_5)-$ 、
 $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)-$ 、 $-\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2-$ 或

(5)



硫化劑和隨意地硫及／或 H_2S 可為硫化氫鹼金屬、 Me_2S 、 Me_2S_g 、硫化氫鹼金屬 + 硫、 Me_2S + 硫、 Me_2S_g + 硫、硫化氫鹼金屬 + Me_2S_g + Me_2S 、 Me_2S_g + Me_2S 、硫化氫鹼金屬 + Me_2S + 硫、硫化氫鹼金屬 + Me_2S_g + 硫、 Me_2S + Me_2S_g + 硫、硫化氫鹼金屬 + Me_2S_g + Me_2S + 硫、 H_2S + Me_2S_g + Me_2S + 硫、 H_2S + 硫化氫鹼金屬 + Me_2S_g + Me_2S + 硫、 H_2S + 硫化氫鹼金屬 + Me_2S_g + Me_2S 、 H_2S + 硫化氫鹼金屬 + Me_2S 、 H_2S + 硫化氫鹼金屬 + Me_2S_g 、 H_2S + Me_2S + 硫、 H_2S + Me_2S_g + 硫、 H_2S + Me_2S_g + Me_2S 、 H_2S + Me_2S_g 和 H_2S + Me_2S 。

可使用硫化氫鋰（ LiSH ）、硫化氫鈉（ NaSH ）、硫化氫鉀（ KSH ）和硫化氫銫（ CsSH ）作為硫化氫鹼金屬。

可使用 Li_2S 、 Na_2S 、 K_2S 、 Na_2S_2 、 Na_2S_3 、 Na_2S_4 、 K_2S_2 、 K_2S_3 、 K_2S_4 或其混合物作為硫化鹼金屬 Me_2S 或多硫化鹼金屬 Me_2S_g 。

無水硫化劑可包含少於 60 重量%，較佳少於 50 重量%，特佳少於 40 重量%，非常特佳少於 35 重量%的水。

無水硫化劑可包含介於 10 和 60 重量%之間，較佳介於 10 和 50 重量%之間，特佳介於 15 和 50 重量%之間的水。

如下測定硫化劑的水含量：為了測定水含量，玻璃珠通氣時，用磷酐覆蓋然後引進 U-管內。約 3 克的樣品秤

(8)

$O-(CH(CH_3)-CH_2O)_2-C_{13}H_{27}$, $O-(CH(CH_3)-CH_2O)_3-C_{13}H_{27}$, $O-(CH(CH_3)-CH_2O)_4-C_{13}H_{27}$, $O-(CH(CH_3)-CH_2O)_5-C_{13}H_{27}$, $O-(CH(CH_3)-CH_2O)_6-C_{13}H_{27}$, $O-(CH(CH_3)-CH_2O)_7-C_{13}H_{27}$,

$O-(CH_2-CH_2O)_2-C_{14}H_{29}$, $O-(CH_2-CH_2O)_3-C_{14}H_{29}$, $O-(CH_2-CH_2O)_4-C_{14}H_{29}$, $O-(CH_2-CH_2O)_5-C_{14}H_{29}$, $O-(CH_2-CH_2O)_6-C_{14}H_{29}$, $O-(CH_2-CH_2O)_7-C_{14}H_{29}$,

$O-(CH(CH_3)-CH_2O)_2-C_{14}H_{29}$, $O-(CH(CH_3)-CH_2O)_3-C_{14}H_{29}$, $O-(CH(CH_3)-CH_2O)_4-C_{14}H_{29}$, $O-(CH(CH_3)-CH_2O)_5-C_{14}H_{29}$, $O-(CH(CH_3)-CH_2O)_6-C_{14}H_{29}$, $O-(CH(CH_3)-CH_2O)_7-C_{14}H_{29}$,

$O-(CH_2-CH_2O)_2-C_{15}H_{31}$, $O-(CH_2-CH_2O)_3-C_{15}H_{31}$, $O-(CH_2-CH_2O)_4-C_{15}H_{31}$, $O-(CH_2-CH_2O)_5-C_{15}H_{31}$, $O-(CH_2-CH_2O)_6-C_{15}H_{31}$, $O-(CH_2-CH_2O)_7-C_{15}H_{31}$,

$O-(CH(CH_3)-CH_2O)_2-C_{15}H_{31}$, $O-(CH(CH_3)-CH_2O)_3-C_{15}H_{31}$, $O-(CH(CH_3)-CH_2O)_4-C_{15}H_{31}$, $O-(CH(CH_3)-CH_2O)_5-C_{15}H_{31}$, $O-(CH(CH_3)-CH_2O)_6-C_{15}H_{31}$, $O-(CH(CH_3)-CH_2O)_7-C_{15}H_{31}$,

$O-(CH_2-CH_2O)_2-C_{16}H_{33}$, $O-(CH_2-CH_2O)_3-C_{16}H_{33}$, $O-(CH_2-CH_2O)_4-C_{16}H_{33}$, $O-(CH_2-CH_2O)_5-C_{16}H_{33}$, $O-(CH_2-CH_2O)_6-C_{16}H_{33}$, $O-(CH_2-CH_2O)_7-C_{16}H_{33}$,

$O-(CH(CH_3)-CH_2O)_2-C_{16}H_{33}$, $O-(CH(CH_3)-CH_2O)_3-C_{16}H_{33}$, $O-(CH(CH_3)-CH_2O)_4-C_{16}H_{33}$, $O-(CH(CH_3)-CH_2O)_5-C_{16}H_{33}$, $O-(CH(CH_3)-CH_2O)_6-C_{16}H_{33}$ 或 $O-(CH(CH_3)-CH_2O)_7-C_{16}H_{33}$.

較佳可使用的式 II 之 (鹵有機基) 烷氧基矽烷為

3-氯丁基 (三乙氧基矽烷) 、

3-氯丁基 (三甲氧基矽烷) 、

3-氯丁基 (二乙氧基甲氧基矽烷) 、

3-氯丙基 (三乙氧基矽烷) 、

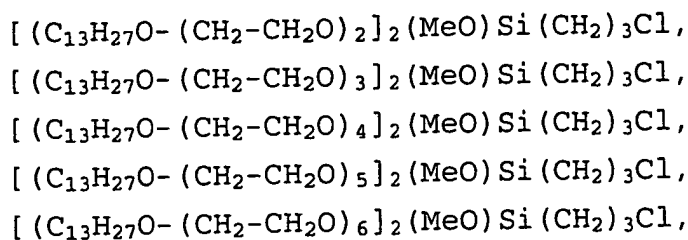
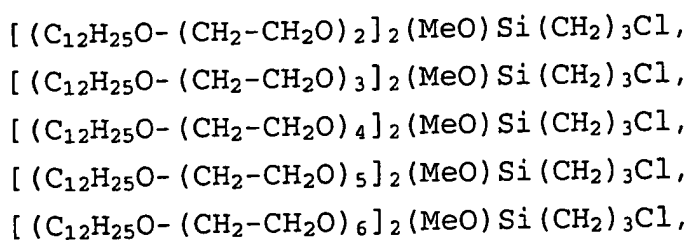
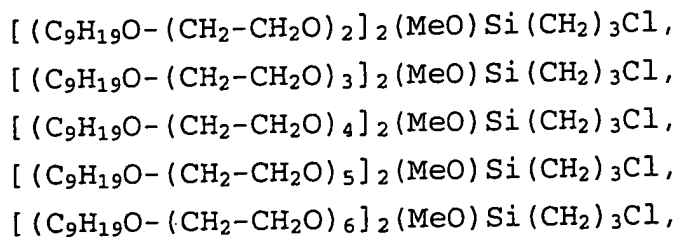
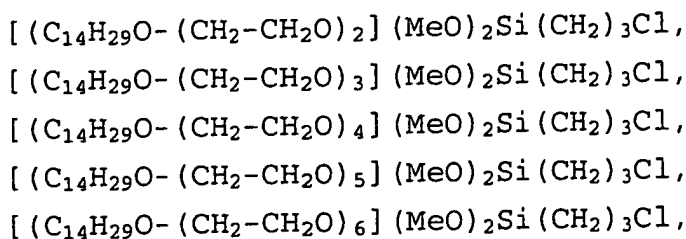
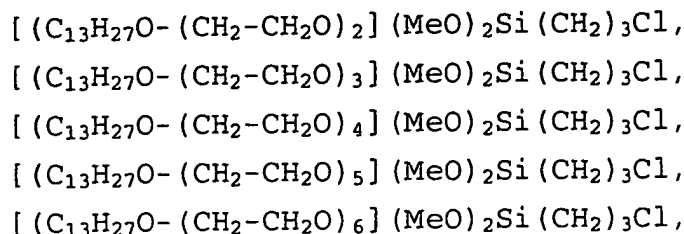
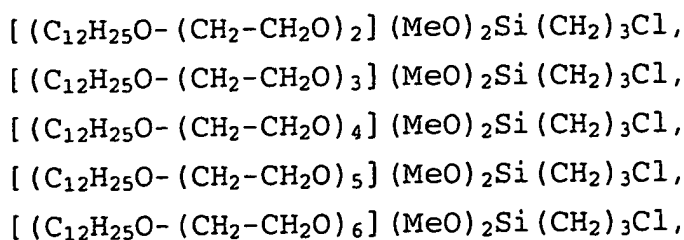
3-氯丙基 (三甲氧基矽烷) 、

(9)

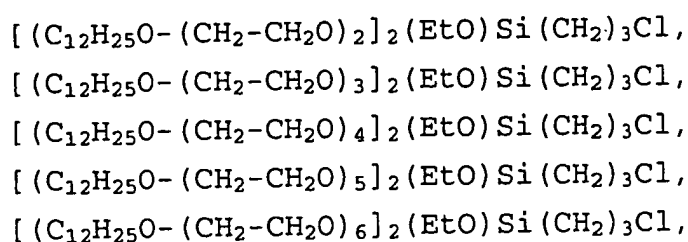
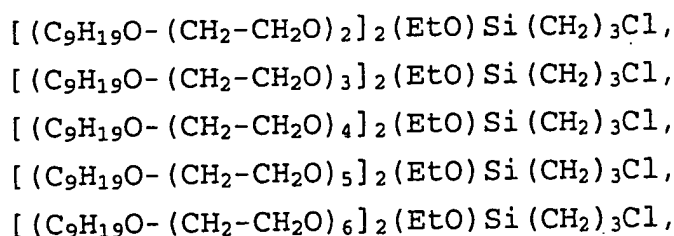
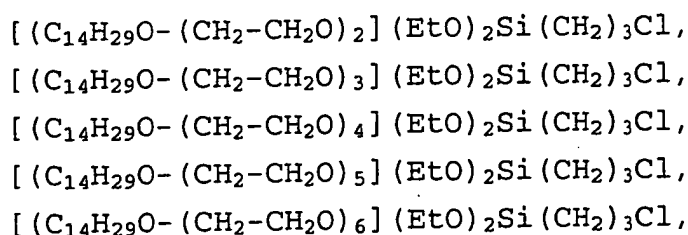
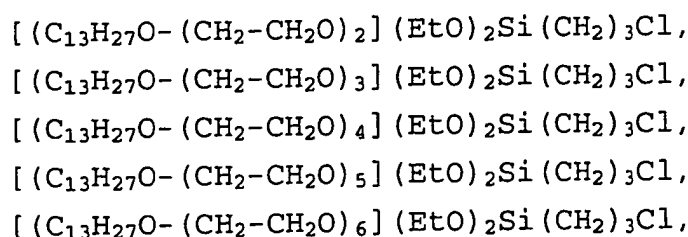
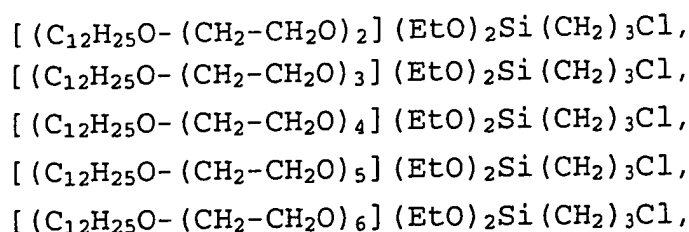
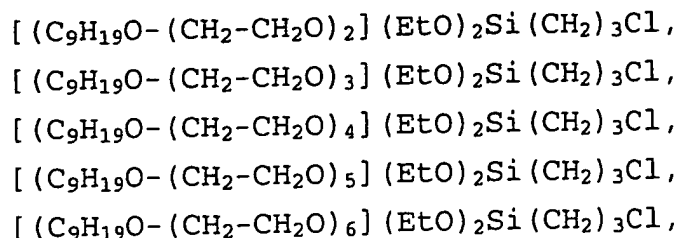
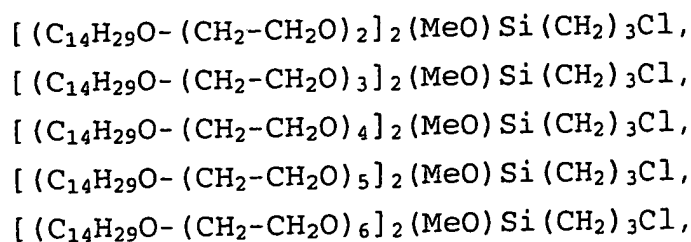
- 3-氯丙基（二乙氧基甲氧基矽烷）、
- 2-氯乙基（三乙氧基矽烷）、
- 2-氯乙基（三甲氧基矽烷）、
- 2-氯乙基（二乙氧基甲氧基矽烷）、
- 1-氯甲基（三乙氧基矽烷）、
- 1-氯甲基（三甲氧基矽烷）、
- 1-氯甲基（二乙氧基甲氧基矽烷）、
- 3-氯丙基（二乙氧基甲基矽烷）、
- 3-氯丙基（二甲氧基甲基矽烷）、
- 2-氯乙基（二乙氧基甲基矽烷）、
- 2-氯乙基（二甲氧基甲基矽烷）、
- 1-氯甲基（二乙氧基甲基矽烷）、
- 1-氯甲基（二甲氧基甲基矽烷）、
- 3-氯丙基（乙氧基二甲基矽烷）、
- 3-氯丙基（甲氧基二甲基矽烷）、
- 2-氯乙基（乙氧基二甲基矽烷）、
- 2-氯乙基（甲氧基二甲基矽烷）、
- 1-氯甲基（乙氧基二甲基矽烷）、
- 1-氯甲基（甲氧基二甲基矽烷）、

$[(C_9H_{19}O-(CH_2-CH_2O)_2](MeO)_2Si(CH_2)_3Cl,$
 $[(C_9H_{19}O-(CH_2-CH_2O)_3](MeO)_2Si(CH_2)_3Cl,$
 $[(C_9H_{19}O-(CH_2-CH_2O)_4](MeO)_2Si(CH_2)_3Cl,$
 $[(C_9H_{19}O-(CH_2-CH_2O)_5](MeO)_2Si(CH_2)_3Cl,$
 $[(C_9H_{19}O-(CH_2-CH_2O)_6](MeO)_2Si(CH_2)_3Cl,$

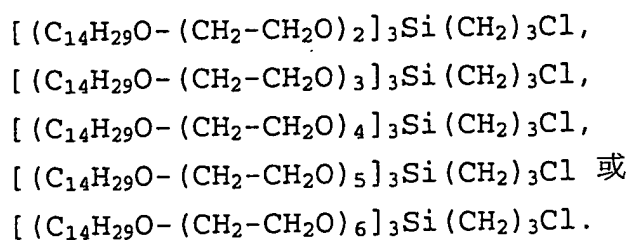
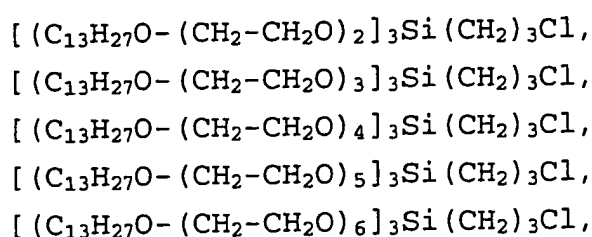
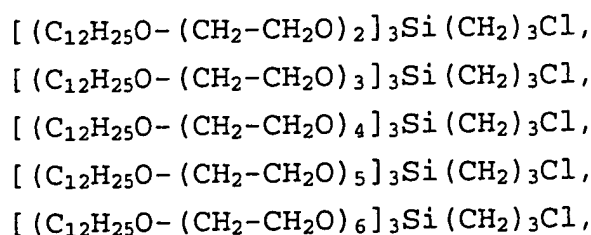
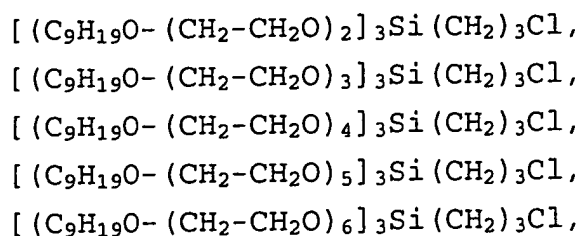
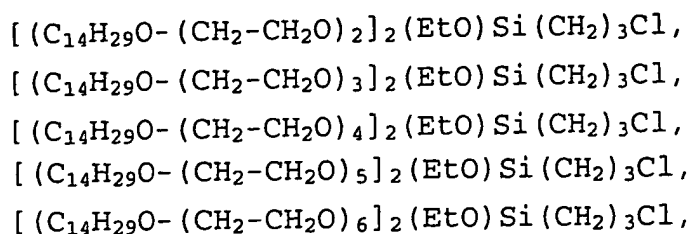
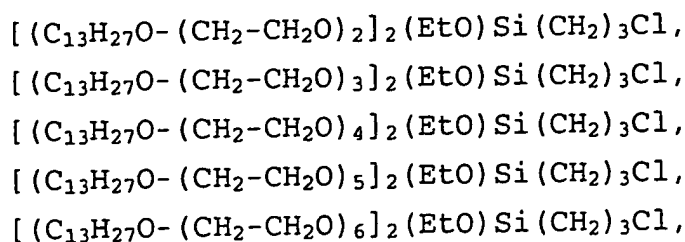
(10)



(11)



(12)



(14)

粗產物之產率可為溶劑和固體移除之後所單離的全部液體化合物的重量法測定之總和。

(鹵有機基) 烷氧基矽烷、添加劑和醇可以任何所要之順序或方式，於任何所要之溫度和在任何所要之期間彼此混合，和只是在其後加入硫化劑。

(鹵有機基) 烷氧基矽烷、添加劑和硫化劑可以任何所要之順序或方式，於任何所要之溫度和在任何所要之期間彼此混合，和只是在其後加入醇。

硫化劑、添加劑和醇類可以任何所要之順序或方式，於任何所要之溫度和在任何所要之期間彼此混合，和只是在其後加入(鹵有機基) 烷氧基矽烷。

(鹵有機基) 烷氧基矽烷、醇和硫化劑可以任何所要之順序或方式，於任何所要之溫度和在任何所要之期間彼此混合，和只是在其後加入添加劑。

所使用之含水硫化劑可以固體或以溶液加至反應。

反應所需要之硫化劑可在反應之前或期間從含硫化合物形成。

反應所需要之硫化劑可在反應之前或期間從金屬氫氧化物 + 硫、金屬氫氧化物 + 硫化氫鹼金屬、金屬氫氧化物 + 硫 + 硫化氫鹼金屬、金屬氫氧化物 + H_2S + 硫 + 硫化氫鹼金屬、或金屬氫氧化物 + H_2S + 硫 + 硫化鹼金屬形成。

反應所需要之硫化劑可在反應之前或期間從醇化物 + 硫、醇化物 + H_2S + 硫、或醇化物 + 硫化氫鹼金屬 + 硫形成。

(15)

含硫化合物可藉由質子化作用在反應條件下完全地或不完全地、可逆地或不可逆地反應以產生硫化鹼金屬或硫化氫鹼金屬。

含硫化合物可藉由去質子化作用在反應條件下完全地或不完全地、可逆地或不可逆地反應以產生硫化鹼金屬或硫化氫鹼金屬。

反應之前或期間從硫化合物形成硫化氫鹼金屬之硫化合物的質子化作用可藉由 H_2S 及／或有機及／或無機酸類發生。

反應之前或期間從硫化合物形成硫化氫鹼金屬之硫化合物的去質子化作用可藉由有機及／或無機鹼類發生。

在反應之前或期間導致硫化氫鹼金屬之形成的 H_2S 之去質子化作用可藉由有機及／或無機鹼類發生。

含水硫化劑可包含大於 30 重量%，較佳大於 40 重量%，特佳大於 50 重量%，非常特佳大於 60 重量%之硫化劑。

除水之外，含水硫化劑可包含少於 50 重量%，較佳少於 30 重量%，特佳少於 20 重量%，非常特佳少於 10 重量之量%的另外第二種成份。

除水之外的含水硫化劑之另外第二種成份可彼此獨立地為鹼金屬碳酸鹽、鹼金屬碳酸氫鹽、鹼金屬氫氧化物、鹼金屬硫酸鹽、鹼金屬硫酸氫鹽、鹼金屬硫代硫酸鹽及／或鹼金屬硫代硫酸氫鹽。

所使用之硫化劑的莫耳量可超過所使用之（鹵有機基



(17)

一級醇類可為

$\text{HO}-(\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O})_2-\text{C}_6\text{H}_{13}$, $\text{HO}-(\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O})_3-\text{C}_6\text{H}_{13}$, $\text{HO}-(\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O})_4-\text{C}_6\text{H}_{13}$, $\text{HO}-(\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O})_5-\text{C}_6\text{H}_{13}$, $\text{HO}-(\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O})_6-\text{C}_6\text{H}_{13}$, $\text{HO}-(\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O})_7-\text{C}_6\text{H}_{13}$, $\text{HO}-(\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O})_8-\text{C}_6\text{H}_{13}$, $\text{HO}-(\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O})_9-\text{C}_6\text{H}_{13}$,

$\text{HO}-(\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O})_2-\text{C}_{10}\text{H}_{21}$, $\text{HO}-(\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O})_3-\text{C}_{10}\text{H}_{21}$, $\text{HO}-(\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O})_4-\text{C}_{10}\text{H}_{21}$, $\text{HO}-(\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O})_5-\text{C}_{10}\text{H}_{21}$, $\text{HO}-(\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O})_6-\text{C}_{10}\text{H}_{21}$, $\text{HO}-(\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O})_7-\text{C}_{10}\text{H}_{21}$, $\text{HO}-(\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O})_8-\text{C}_{10}\text{H}_{21}$, $\text{HO}-(\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O})_9-\text{C}_{10}\text{H}_{21}$,

$\text{HO}-(\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O})_2-\text{C}_{13}\text{H}_{27}$, $\text{HO}-(\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O})_3-\text{C}_{13}\text{H}_{27}$, $\text{HO}-(\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O})_4-\text{C}_{13}\text{H}_{27}$, $\text{HO}-(\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O})_5-\text{C}_{13}\text{H}_{27}$, $\text{HO}-(\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O})_6-\text{C}_{13}\text{H}_{27}$, $\text{HO}-(\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O})_7-\text{C}_{13}\text{H}_{27}$, $\text{HO}-(\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O})_8-\text{C}_{13}\text{H}_{27}$, $\text{HO}-(\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O})_9-\text{C}_{13}\text{H}_{27}$,

$\text{HO}-(\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O})_2-\text{C}_{15}\text{H}_{31}$, $\text{HO}-(\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O})_3-\text{C}_{15}\text{H}_{31}$, $\text{HO}-(\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O})_4-\text{C}_{15}\text{H}_{31}$, $\text{HO}-(\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O})_5-\text{C}_{15}\text{H}_{31}$, $\text{HO}-(\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O})_6-\text{C}_{15}\text{H}_{31}$, $\text{HO}-(\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O})_7-\text{C}_{15}\text{H}_{31}$, $\text{HO}-(\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O})_8-\text{C}_{15}\text{H}_{31}$ or $\text{HO}-(\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O})_9-\text{C}_{15}\text{H}_{31}$.

醇類之量可為所使用之矽烷成分的至少 0.1 體積%，較佳從 10 至 800 體積%，特佳從 50 至 700 體積%，非常特佳從 100 至 500 體積%。

醇類可包含少於 20 重量%，較佳少於 10 重量%，特佳少於 5 重量%，特佳少於 1 重量%，非常特佳少於 0.1 重量%的水。

可使用醇類之混合物作為醇。

反應可在介於 0 和 180°C 之間，較佳介於 70 和 150°C 之間，特佳介於 70 和 125°C 之間的溫度產生。

粗產物之處理期間，醇類溶劑可在真空中和在高溫除

(21)

矽烷可每一矽原子包含從 1 至 4 Si-Cl 鍵。氯矽烷可爲
 $(\text{CH}_3)\text{SiCl}_3$ 、 $(\text{CH}_3)_2\text{SiCl}_2$ 、 $(\text{CH}_3)_3\text{SiCl}$ 、 SiCl_4 、 HSiCl_3
 或 H_2SiCl_2 。

能夠在介於 5 和 9 之間的 pH 範圍將質子可逆地或不可逆地供予至鹼金屬醇化物之化合物的化合物可爲（例如）有機或無機酸類。

有機酸類可爲下列母結構的化合物：烷基-COOH、芳基-COOH、芳烷基-COOH、烷基-S(O)₂OH、HOOC-伸烷基-COOH、HOOC-芳基-COOH 或 HOOC-芳烷基-COOH。

有機酸類可爲（例如）甲酸、乙酸、丙酸、特戊酸、異辛酸、異壬酸、月桂酸（C12）、肉豆蔻酸（C14）、棕櫚酸（C16）、硬脂酸（C18）、油酸、亞油酸、亞麻酸、苯甲酸、草酸、1,4-環己烷二羧酸、己二酸、1,12-十二烷二酸、胺基十一酸、酞酸、對酞酸、順-丁烯二酸、反-丁烯二酸、丙二酸、丙烯酸或甲基丙烯酸。

無機酸類可爲（例如）成分 HCl 、 H_2SO_4 、 H_3PO_4 、（鹼金屬離子） H_2PO_4 、（鹼金屬離子） $_2\text{HPO}_4$ 、 H_3CO_3 、（鹼金屬離子） HCO_3 或（鹼金屬離子） HSO_4 之化合物。結構（鹼金屬離子） H_2PO_4 之化合物較佳可爲 KH_2PO_4 和 NaH_2PO_4 。結構（鹼金屬離子） $_2\text{HPO}_4$ 之化合物較佳可爲 K_2HPO_4 和 Na_2HPO_4 。結構（鹼金屬離子） HCO_3 之化合物較佳可爲 KHCO_3 和 NaHCO_3 。結構（鹼金屬離子） HSO_4 之化合物較佳可爲 KHSO_4 和 NaHSO_4 。無機酸 H_2CO_3 可藉由將 CO_2 通進含水反應混合物內而獲得。

(22)

在方法之前、期間或結束時加至反應混合物的酸性或鹼性添加劑可具有結構 (鹼金屬離子) H_2PO_4 、(鹼金屬離子) (OH)、(鹼金屬離子) $_2\text{HPO}_4$ 、(鹼金屬離子) $_3\text{PO}_4$ 、(鹼金屬離子) HCO_3 、(鹼金屬離子) $_2\text{CO}_3$ 、(鹼金屬離子) $_2\text{SO}_4$ 或 (鹼金屬離子) HSO_4 。結構 (鹼金屬離子) H_2PO_4 之化合物較佳可為 KH_2PO_4 和 NaH_2PO_4 。結構 (鹼金屬離子) $_2\text{HPO}_4$ 之化合物較佳可為 K_2HPO_4 和 Na_2HPO_4 。結構 (鹼金屬離子) HCO_3 之化合物較佳可為 KHCO_3 和 NaHCO_3 。結構 (鹼金屬離子) HSO_4 之化合物較佳可為 KHSO_4 和 NaHSO_4 。

製備通式 I 之有機矽烷 (其中 $\text{X}=\text{SH}$) 的反應較佳可在提高壓 (> 0.5 巴錶壓) 下進行。高壓可介於 20 和 0.5 巴之間, 較佳介於 15 和 0.5 巴之間, 特佳從 10 至 0.5 巴, 非常特佳從 5 至 0.5 巴, 錶壓。

製備通式 I 之有機矽烷 (其中 $\text{X}=\text{SH}$) 的反應較佳可在密閉容器和隨意地在惰性氣體下進行。

製備通式 I 之有機矽烷 (其中 $\text{X}=\text{SH}$) 的反應較佳可在沒有空氣下進行。

製備通式 I 之有機矽烷 (其中 $\text{X}=\text{SH}$) 的反應較佳可以一種所形成之氣體不會從反應空間散逸之方式進行。

通式 I 之有機矽烷可為

3-巰丙基 (三甲氧基矽烷)、

3-巰丙基 (二甲氧基羥基矽烷)、

3-巰丙基 (三乙氧基矽烷)、

(23)

- 3-巯丙基（二乙氧基羧基矽烷）、
- 3-巯丙基（二乙氧基甲氧基矽烷）、
- 3-巯丙基（三丙氧基矽烷）、
- 3-巯丙基（二丙氧基甲氧基矽烷）、
- 3-巯丙基（二丙氧基羧基矽烷）、
- 3-巯丙基（三（十二烷氧基）矽烷）、
- 3-巯丙基（二（十二烷氧基）羧基矽烷）、
- 3-巯丙基（三（十四烷氧基）矽烷）、
- 3-巯丙基（三（十六烷氧基）矽烷）、
- 3-巯丙基（三（十八烷氧基）矽烷）、
- 3-巯丙基（二（十二烷氧基））十四烷氧基矽烷、
- 3-巯丙基（十二烷氧基）十四烷氧基（十六基烷氧基）矽烷、
- 3-巯丙基（二甲氧基甲基矽烷）、
- 3-巯丙基（甲氧基甲基羧基矽烷）、
- 3-巯丙基（甲氧基二甲基矽烷）、
- 3-巯丙基（羧基二甲基矽烷）、
- 3-巯丙基（二乙氧基甲基矽烷）、
- 3-巯丙基（乙氧基羧基甲基矽烷）、
- 3-巯丙基（乙氧基二甲基矽烷）、
- 3-巯丙基（二丙氧基甲基矽烷）、
- 3-巯丙基（丙氧基甲基羧基矽烷）、
- 3-巯丙基（丙氧基二甲基矽烷）、
- 3-巯丙基（二異丙氧基甲基矽烷）、

(24)

- 3-巯丙基（異丙氧基二甲基矽烷）、
- 3-巯丙基（二丁氧基甲基矽烷）、
- 3-巯丙基（丁氧基二甲基矽烷）、
- 3-巯丙基（二異丁氧基甲基矽烷）、
- 3-巯丙基（異丁氧基甲基羥基矽烷）、
- 3-巯丙基（二異丁氧基二甲基矽烷）、
- 3-巯丙基（二（十二烷氧基）甲基矽烷）、
- 3-巯丙基（十二烷氧基二甲基矽烷）、
- 3-巯丙基（二（十四烷氧基）甲基矽烷）、
- 3-巯丙基（十四烷氧基）甲基羥基矽烷）、
- 3-巯丙基（十四烷氧基）二甲基矽烷）、
- 3-巯丙基（三甲氧基矽烷）、
- 3-巯丙基（三乙氧基矽烷）、
- 3-巯丙基（二乙氧基甲氧基矽烷）、
- 3-巯丙基（三丙氧基矽烷）、
- 3-巯丙基（二丙氧基甲氧基矽烷）、
- 3-巯丙基（二（十二烷氧基）甲基矽烷）、
- 3-巯丙基（十二烷氧基二甲基矽烷）、
- 3-巯丙基（二（十四烷氧基）甲基矽烷）、
- 3-巯丙基（十四烷氧基）甲基羥基矽烷）、
- 3-巯丙基（三（十二烷氧基）矽烷）、
- 3-巯丙基（三（十四烷氧基）矽烷）、
- 3-巯丙基（三（十六烷氧基）矽烷）、
- 3-巯丙基（三（十八烷氧基）矽烷）、

(25)

3-巯丙基（二（十二烷氧基）十四烷氧基矽烷）、

3-巯丙基（十二烷氧基）十四烷氧基（十六烷氧基）
矽烷、

2-巯乙基（二甲氧基甲基矽烷）、

2-巯乙基（甲氧基甲基羥基矽烷）、

2-巯乙基（甲氧基二甲基矽烷）、

2-巯乙基（二乙氧基甲基矽烷）、

2-巯乙基（乙氧基二甲基矽烷）、

2-巯乙基（羥基二甲基矽烷）、

1-巯甲基（三甲氧基矽烷）、

1-巯甲基（三乙氧基矽烷）、

1-巯甲基（二乙氧基甲氧基矽烷）、

1-巯甲基（二乙氧基羥基矽烷）、

1-巯甲基（二丙氧基甲氧基矽烷）、

1-巯甲基（三丙氧基矽烷）、

1-巯甲基（三甲氧基矽烷）、

1-巯甲基（二甲氧基甲基矽烷）、

1-巯甲基（甲氧基二甲基矽烷）、

1-巯甲基（二乙氧基甲基矽烷）、

1-巯甲基（乙氧基甲基羥基矽烷）、

1-巯甲基（乙氧基二甲基矽烷）、

1,3-二巯丙基（三甲氧基矽烷）、

1,3-二巯丙基（三乙氧基矽烷）、

1,3-二巯丙基（三丙氧基矽烷）、

(26)

- 1,3-二巯丙基（三（十二烷氧基）矽烷）、
- 1,3-二巯丙基（三（十四烷氧基）矽烷）
- 1,3-二巯丙基（三（十六烷氧基）矽烷）、
- 2,3-二巯丙基（三甲氧基矽烷）、
- 2,3-二巯丙基（三乙氧基矽烷）、
- 2,3-二巯丙基（三丙氧基矽烷）、
- 2,3-二巯丙基（三（十二烷氧基）矽烷）、
- 2,3-二巯丙基（三（十四烷氧基）矽烷）
- 2,3-二巯丙基（三（十六烷氧基）矽烷）、
- 3-巯丁基（三甲氧基矽烷）、
- 3-巯丁基（三乙氧基矽烷）、
- 3-巯丁基（二乙氧基甲氧基矽烷）、
- 3-巯丁基（三丙氧基矽烷）、
- 3-巯丁基（二丙氧基甲氧基矽烷）、
- 3-巯丁基（二甲氧基甲基矽烷）、
- 3-巯丁基（二乙氧基甲基矽烷）、
- 3-巯丁基（二甲基甲氧基矽烷）、
- 3-巯丁基（二甲基乙氧基矽烷）、
- 3-巯丁基（二甲基羟基矽烷）、
- 3-巯丁基（三（十二烷氧基）矽烷）、
- 3-巯丁基（三（十四烷氧基）矽烷）、
- 3-巯丁基（三（十六烷氧基）矽烷）、
- 3-巯丁基（二（十二烷氧基）基）十四烷氧基矽烷、
- 3-巯丁基（十二烷氧基）十四烷氧基（十六基烷氧基

(27)

) - 矽 烷 、

3-巯基-2-甲基-丙基 (三甲氧基矽烷)

3-巯基-2-甲基-丙基 (三乙氧基矽烷) 、

3-巯基-2-甲基-丙基 (二乙氧基甲氧基矽烷) 、

3-巯基-2-甲基-丙基 (三丙氧基矽烷) 、

3-巯基-2-甲基-丙基 (二丙氧基甲氧基矽烷) 、

3-巯基-2-甲基-丙基 (三 (十二烷氧基) 矽烷) 、

3-巯基-2-甲基-丙基 (三 (十四烷氧基) 矽烷) 、

3-巯基-2-甲基-丙基 (三 (十六烷氧基) 矽烷) 、

3-巯基-2-甲基-丙基 (三 (十八烷氧基) 矽烷) 、

3-巯基-2-甲基-丙基 (二 (十二烷氧基) 基) - 十四烷氧基矽烷 、

3-巯基-2-甲基-丙基 (十二烷氧基) - 十四烷氧基 (十六基烷氧基) 矽烷 、

3-巯基-2-甲基-丙基 (二甲氧基甲基矽烷) 、

3-巯基-2-甲基-丙基 (甲氧基二甲基矽烷) 、

3-巯基-2-甲基-丙基 (二乙氧基甲基矽烷) 、

3-巯基-2-甲基-丙基 (乙氧基二甲基矽烷) 、

3-巯基-2-甲基-丙基 (羟基二甲基矽烷) 、

3-巯基-2-甲基-丙基 (二丙氧基甲基矽烷) 、

3-巯基-2-甲基-丙基 (丙氧基二甲基矽烷) 、

3-巯基-2-甲基-丙基 (二異丙氧基甲基矽烷) 、

3-巯基-2-甲基-丙基 (異丙氧基二甲基矽烷) 、

3-巯基-2-甲基-丙基 (二丁氧基甲基矽烷) 、

(28)

3-巯基-2-甲基-丙基（丁氧基二甲基矽烷）、

3-巯基-2-甲基-丙基（二異丁氧基甲基矽烷）、

3-巯基-2-甲基-丙基（異丁氧基二甲基矽烷）、

3-巯基-2-甲基-丙基（二（十二烷氧基）甲基矽烷）

3-巯基-2-甲基-丙基（十二烷氧基二甲基矽烷）、

3-巯基-2-甲基-丙基（二（十四烷氧基）甲基矽烷）

3-巯基-2-甲基-丙基（十四烷氧基二甲基-矽烷）、

$[(C_9H_{19}O-(CH_2-CH_2O)_2](MeO)_2Si(CH_2)_3SH,$

$[(C_9H_{19}O-(CH_2-CH_2O)_3](MeO)_2Si(CH_2)_3SH,$

$[(C_9H_{19}O-(CH_2-CH_2O)_4](MeO)_2Si(CH_2)_3SH,$

$[(C_9H_{19}O-(CH_2-CH_2O)_5](MeO)_2Si(CH_2)_3SH,$

$[(C_9H_{19}O-(CH_2-CH_2O)_6](MeO)_2Si(CH_2)_3SH,$

$[(C_{12}H_{25}O-(CH_2-CH_2O)_2](MeO)_2Si(CH_2)_3SH,$

$[(C_{12}H_{25}O-(CH_2-CH_2O)_3](MeO)_2Si(CH_2)_3SH,$

$[(C_{12}H_{25}O-(CH_2-CH_2O)_4](MeO)_2Si(CH_2)_3SH,$

$[(C_{12}H_{25}O-(CH_2-CH_2O)_5](MeO)_2Si(CH_2)_3SH,$

$[(C_{12}H_{25}O-(CH_2-CH_2O)_6](MeO)_2Si(CH_2)_3SH,$

$[(C_{13}H_{27}O-(CH_2-CH_2O)_2](MeO)_2Si(CH_2)_3SH,$

$[(C_{13}H_{27}O-(CH_2-CH_2O)_3](MeO)_2Si(CH_2)_3SH,$

$[(C_{13}H_{27}O-(CH_2-CH_2O)_4](MeO)_2Si(CH_2)_3SH,$

$[(C_{13}H_{27}O-(CH_2-CH_2O)_5](MeO)_2Si(CH_2)_3SH,$

$[(C_{13}H_{27}O-(CH_2-CH_2O)_6](MeO)_2Si(CH_2)_3SH,$

$[(C_{14}H_{29}O-(CH_2-CH_2O)_2](MeO)_2Si(CH_2)_3SH,$

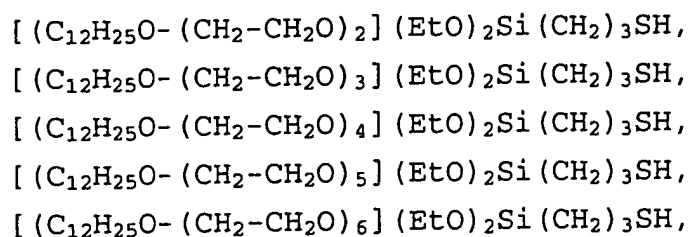
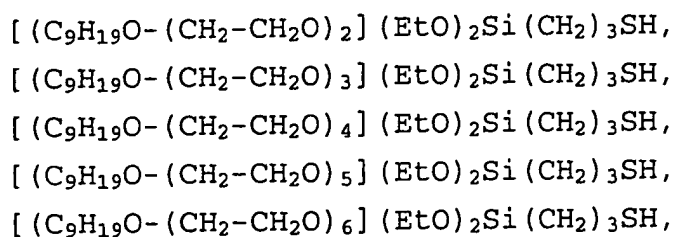
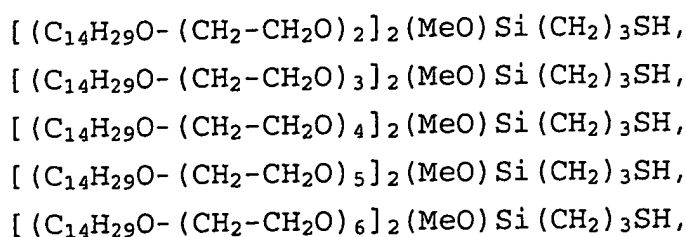
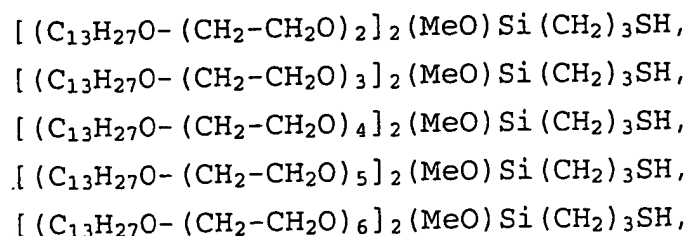
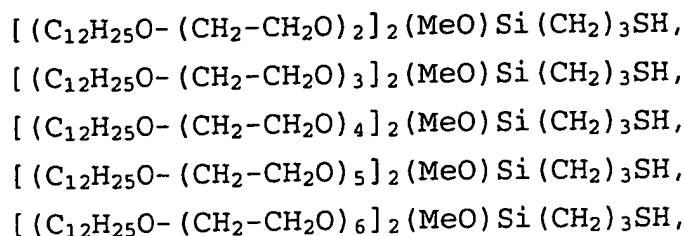
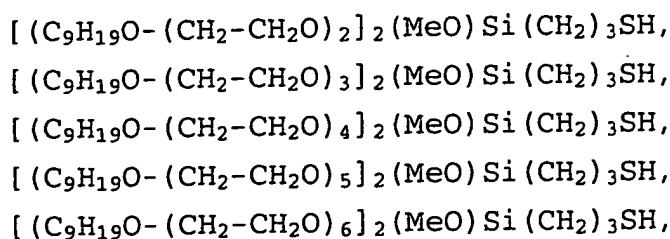
$[(C_{14}H_{29}O-(CH_2-CH_2O)_3](MeO)_2Si(CH_2)_3SH,$

$[(C_{14}H_{29}O-(CH_2-CH_2O)_4](MeO)_2Si(CH_2)_3SH,$

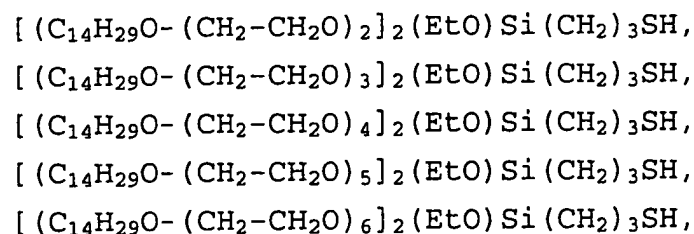
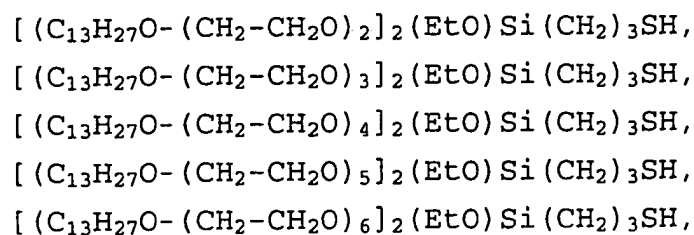
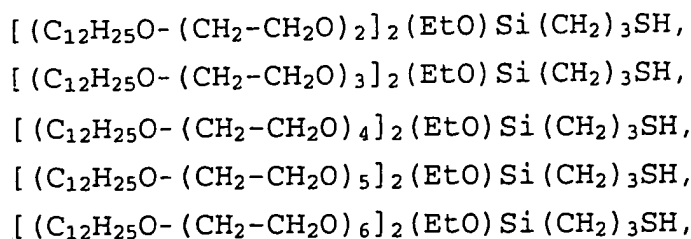
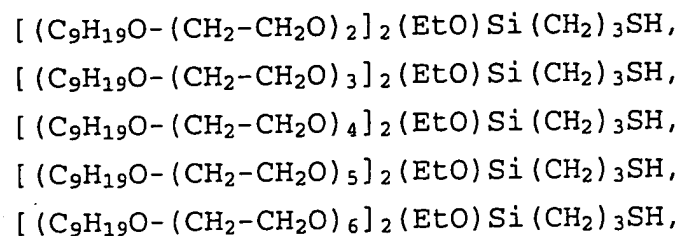
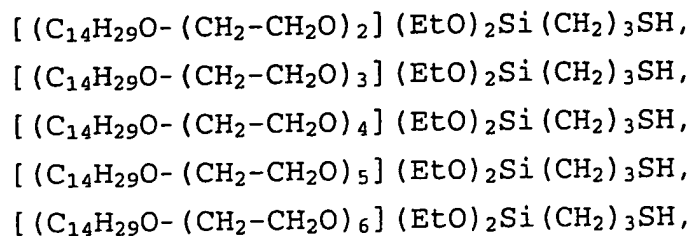
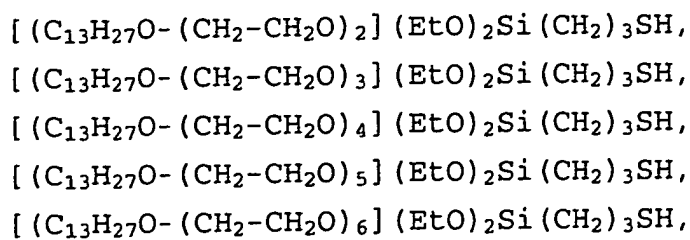
$[(C_{14}H_{29}O-(CH_2-CH_2O)_5](MeO)_2Si(CH_2)_3SH,$

$[(C_{14}H_{29}O-(CH_2-CH_2O)_6](MeO)_2Si(CH_2)_3SH,$

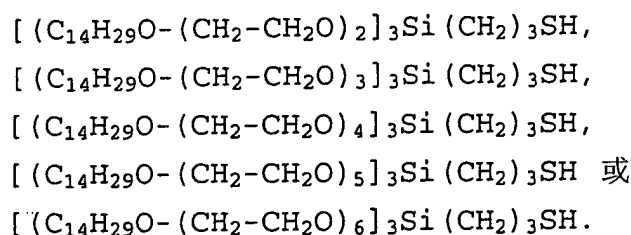
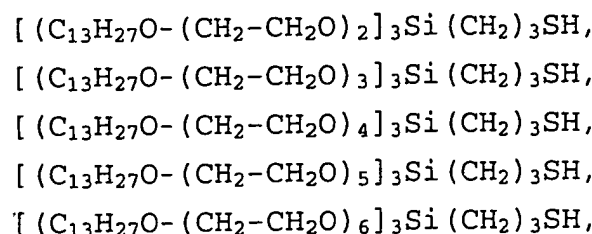
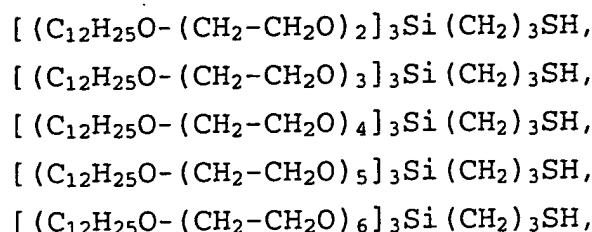
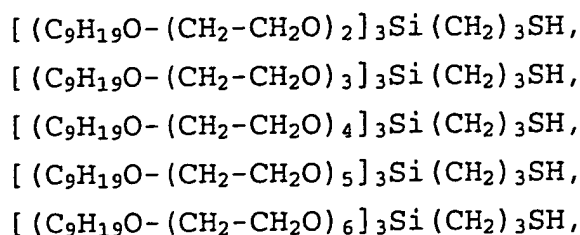
(29)



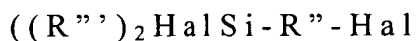
(30)



(31)



可使用通式 III 之化合物



III,

其中 Hal、R 和 R'' 具有上述之意義和 R'' 彼此獨立地為 R 或 Hal，作為製備通式 I 之有機矽烷（其中 X=SH）的（鹵有機基）鹵矽烷。

較佳可使用（鹵有機基）鹵矽烷作為（鹵有機基）鹵矽烷。

例如，可使用

(32)

3-氯丁基（三氯矽烷）、
 3-氯丙基（三氯矽烷）、
 2-氯乙基（三氯矽烷）、
 1-氯甲基（三氯矽烷）、
 3-氯丁基（二氯甲氧基矽烷）、
 3-氯丙基（二氯甲氧基矽烷）、
 2-氯乙基（二氯甲氧基矽烷）、
 1-氯甲基（二氯甲氧基矽烷）、
 3-氯丁基（二氯乙氧基矽烷）、
 3-氯丙基（二氯乙氧基矽烷）、
 2-氯乙基（二氯乙氧基矽烷）、
 1-氯甲基（二氯乙氧基矽烷）、
 3-氯丁基（氯二乙氧基矽烷）、
 3-氯丙基（氯二乙氧基矽烷）、
 2-氯乙基（氯二乙氧基矽烷）、
 1-氯甲基（氯二乙氧基矽烷）、
 3-氯丁基（氯二甲氧基矽烷）、
 3-氯丙基（氯二甲氧基矽烷）、
 2-氯乙基（氯二甲氧基矽烷）、
 1-氯甲基（氯二甲氧基矽烷）、
 3-氯丁基（二氯甲基矽烷）、
 3-氯丙基（二氯甲基矽烷）、
 2-氯乙基（二氯甲基矽烷）、
 1-氯甲基（二氯甲基矽烷）、

(33)

- 3-氯丁基（（氯-）（甲基-）甲氧基矽烷）、
- 3-氯丙基（（氯-）（甲基-）甲氧基矽烷）
- 2-氯乙基（（氯-）（甲基-）甲氧基矽烷）、
- 1-氯甲基（（氯-）（甲基-）甲氧基矽烷）
- 3-氯丁基（（氯-）（甲基-）乙氧基矽烷）、
- 3-氯丙基（（氯-）（甲基-）乙氧基矽烷）、
- 2-氯乙基（（氯-）（甲基-）乙氧基矽烷）、
- 1-氯甲基（（氯-）（甲基-）乙氧基矽烷）、
- 3-氯丁基（氯二甲基矽烷）、
- 3-氯丙基（氯二甲基矽烷）、
- 2-氯乙基（氯二甲基矽烷）或
- 1-氯甲基（氯二甲基矽烷）

作為（鹵有機基）鹵矽烷。

（鹵有機基）鹵矽烷可為一種通式 III 之（鹵有機基）鹵矽烷或一種通式 III 之（鹵有機基）氯矽烷的混合物。
（鹵有機基）烷氧基矽烷和（鹵有機基）氯矽烷可使用於從 1：0.00001 至 1：0.8，較佳從 1：0.00001 至 1：0.5，特佳從 1：0.00001 至 1：0.15，非常特佳從 1：0.00001 至 1：0.09 的莫耳比。

視所使用的裝置和該等所要的效果，例如反應選擇性、反應的期間、反應器通過料量、（鹵有機基）烷氧基矽烷和（鹵有機基）一氯矽烷與彼此的反應、反應器材料和方法順序而定，（鹵有機基）烷氧基一矽烷和（鹵有機基）氯矽烷的混合物較佳可在硫化氫鹼金屬的加入之前製備

(34)

(鹵有機基) 烷氧基矽烷和 (鹵有機基) - 氯矽烷的混合物之組成物的品質和類型可根據存在於混合物中之水解 Si- 鹵化物鍵的量和類型而評估。

水解 Si 鹵化物在上述 (鹵有機基) 烷氧基矽烷和 (鹵有機基) 氯矽烷之混合物中的量，其可藉由該分析方法測定，可為介於 2 和 800000 毫克／公斤之間，較佳介於 10 和 80000 毫克／公斤之間，特佳介於 10 和 40000 毫克／公斤之間。

量水解 Si- 鹵化物在上述 (鹵有機基) 烷氧基矽烷和 (鹵有機基) 氯矽烷之混合物中之量，其可藉由該分析方法測定，可介於 2 和 800000 毫克／公斤之間，較佳介於 500 和 800000 毫克／公斤之間，特佳介於 5000 和 800000 毫克／公斤之間，非常特佳介於 50000 和 800000 毫克／公斤之間。

水解鹵化物之量係藉由下列方法測定：80 毫升之乙醇和 10 毫升之乙酸加至在 150 毫升燒杯中的不大於 20 克之樣品。鹵化物含量用硝酸銀溶液 ($c(\text{AgNO}_3) = 0.01$ 莫耳／升) 以電位法滴定。

(鹵有機基) 烷氧基矽烷和 (鹵有機基) 氯矽烷的混合物之有利莫耳比可 (特別) 視所選擇之 (鹵有機基) 氯矽烷的 Si- 鹵素官能之數目而定。

例如，在 3- 氯丙基 - (三甲氧基矽烷) 或 3- 氯丙基 (三乙氧基矽烷) 和 3- 氯丙基 (三氯矽烷) 之反應中

(35)

，較佳可使用從 1 : 0.00001 至 1 : 0.03 之莫耳比。

例如，在 3-氯丙基（甲基-二甲氧基矽烷）或 3-氯丙基（甲基二乙氧基-矽烷）和 3-氯丙基（甲基二氯矽烷）之反應中，較佳可使用從 1 : 0.00001 至 1 : 0.045 之莫耳比。

例如，在 3-氯丙基（二-甲基甲氧基矽烷）或 3-氯丙基（二甲基-乙氧基矽烷）和 3-氯丙基（二甲基氯矽烷）之反應中，較佳可使用從 1 : 0.00001 至 1 : 0.09 之莫耳比。

（鹵有機基）烷氧基矽烷和（鹵有機基）-鹵矽烷可以任何所要之順序或方式於任何所要之溫度下和在任何所要之期間彼此混合，和只是在其後一起或連續地加入醇和硫化氫鹼金屬。

（鹵有機基）鹵矽烷、硫化氫鹼金屬和醇可以任何所要之順序或方式，於任何所要之溫度下和在任何所要之期間彼此混合，和只是在其後加入（鹵有機基）烷氧基矽烷。

（鹵有機基）烷氧基矽烷、硫化氫鹼金屬和醇可以任何所要之順序或方式，於任何所要之溫度下和在任何所要之期間彼此混合，和只是在其後加入（鹵有機基）鹵矽烷。

（鹵有機基）烷氧基矽烷、醇和添加劑可以任何所要之順序或方式，於任何所要之溫度下和在任何所要之期間彼此混合，和只是在其後加入硫化氫鹼金屬。

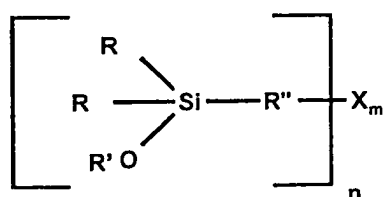
(36)

添加劑、硫化氫鹼金屬和醇可以任何所要之順序或方式，於任何所要之溫度下和在任何所要之期間彼此混合，和只是在其後加入（鹵有機基）－烷氧基矽烷。

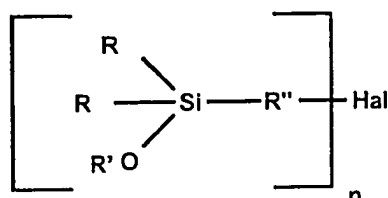
（鹵有機基）烷氧基矽烷、硫化氫鹼金屬和醇可以任何所要之順序或方式，於任何所要之溫度下和在任何所要之期間彼此混合，和只是在其後加入添加劑。

（鹵有機基）烷氧基矽烷、硫化氫鹼金屬和添加劑可以任何所要之順序或方式，於任何所要之溫度下，和在任何所要之期間彼此混合和只是在其後加入醇。

通式 I 之化合物，其中 $X = SH$



較佳可藉由在密閉容器內於醇中在沒有空氣下和在高壓、於添加劑存在下使含水硫化氫鹼金屬與通式 II 之（鹵有機基）－烷氧基矽烷反應而製備



反應較佳可於 H_2S 存在下進行。

在通式 I 之化合物（其中 $X = SH$ ）的製備中加入及／



(37)

或釋放 H_2S 之量可為少於 500 莫耳 %，較佳少於 100 莫耳 %，特佳少於 50 莫耳 %，非常特佳少於 15 莫耳 %，以所使用之鹵有機基（烷氧基矽烷）的量為基準。

在通式 I 之有機矽烷（其中 $X=SH$ ）的製備中，根據本發明方法之粗產物的產率可為大於 80%，較佳大於 85%，特佳大於 90%，非常特佳大於 95%，以相對於（鹵有機基）烷氧基矽烷和（鹵有機基）鹵矽烷之總和的理論產率為基準。

粗產物之產率可為重量法測定之溶劑和固體移除之後所單離的全部液體化合物的總和。

在通式 I 之化合物（其中 $X=SH$ ）之製備中，以副產物形成之 $R_2(R'O)Si-(R'')-S-(R'')-Si(OR')R_2$ 的量可為少於 15 重量%，較佳少於 10 重量%，特佳少於 8 重量%，非常特佳少於 5 重量%，以粗產物之量基準。

在通式 I 之化合物（其中 $X=SH$ ）的製備中，硫化氫鋰（ $LiSH$ ）、硫化氫鈉（ $NaSH$ ）、硫化氫鉀（ KSH ）和硫化氫銫（ $CsSH$ ）可彼此獨立地用作含水硫化劑。

在通式 I 之化合物（其中 $X=SH$ ）的製備中所使用之含水硫化氫鹼金屬可以固體或以溶液加至反應。

在通式 I 之化合物（其中 $X=SH$ ）的製備中，反應所需要之硫化氫鹼金屬可在反應之前或期間從含硫化合物形成，如上所述。

在反應之前或期間從含硫化合物形成硫化氫鹼金屬之含硫化合物可為 H_2S 、硫化鹼金屬 Me_2S 或多硫化鹼金屬



(38)

Me_2S_g ，較佳為 Li_2S 、 Na_2S 、 K_2S 、 Na_2S_2 、 Na_2S_3 、 Na_2S_4 、 K_2S_2 、 K_2S_3 或 K_2S_4 。

在通式 I 之化合物（其中 $\text{X}=\text{SH}$ ）的製備中，在反應之前或期間從含硫化合物形成硫化氫鹼金屬之含硫化合物可藉由質子化作用完全地或不完全地、可逆地或不可逆地反應以產生硫化氫鹼金屬。

在通式 I 之化合物（其中 $\text{X}=\text{SH}$ ）的製備中，在反應之前或期間從硫化合物形成硫化氫鹼金屬之硫化合物的質子化作用可藉 H_2S 及／或有機及／或無機酸類發生。

在通式 I 之化合物（其中 $\text{X}=\text{SH}$ ）的製備中，含水硫化氫鹼金屬可包含大於 3 重量%，較佳大於 5 重量%，特佳大於 10 重量%，非常特佳大於 12 重量%，極佳大於 15 重量%的水。

在通式 I 之化合物（其中 $\text{X}=\text{SH}$ ）的製備中，含水硫化氫鹼金屬可包含大於 50 重量%，較佳大於 60 重量%，特佳大於 65 重量%，非常特佳大於 70 重量%之硫化氫鹼金屬。

在通式 I 之化合物（其中 $\text{X}=\text{SH}$ ）的製備中，含水硫化氫鹼金屬，除了水之外，可包含於少於 50 重量%，較佳少於 30 重量%，特佳少於 20 重量%，非常特佳少於 10 重量%之量的另外第二種成份。

除了水之外，另外第二種成份的含水硫化氫鹼金屬可彼此獨立地為鹼金屬碳酸鹽、鹼金屬碳酸氫鹽、鹼金屬氫氧化物、硫化鹼金屬、鹼金屬硫酸鹽、鹼金屬硫酸氫鹽、

(39)

鹼金屬硫代硫酸鹽及／或鹼金屬硫代硫酸氫鹽。

另外第二種成份的含水硫化氫鹼金屬可為惰性或反應向所使用之起始物質及／或在或通式 I 之化合物（其中 $X=SH$ ）之製備中所形成之產物。

在通式 I 之化合物（其中 $X=SH$ ）的製備中，所使用之硫化氫鹼金屬的莫耳量可超過所使用的（鹵有機基）烷氧基矽烷的莫耳量和所使用（鹵有機基）鹵矽烷的莫耳量的總和之從 1% 至 50%，較佳從 5 至 30%，特佳從 5 至 20%。

在通式 I 之化合物（其中 $X=SH$ ）之製備中，小於化學計量上所需要之量的硫化氫鹼金屬之量可導致不完全反應。結果，產物後來可被起始物質污染或需要複雜的純化以便分離起始物質和產物。

在通式 I 之化合物（其中 $X=SH$ ）之製備中，在各情況中關於所要產物之產率和反應體積的利用性是最適宜之反應溫度可以所使用之（鹵有機基）烷氧基矽烷的結構和用作溶劑之醇的結構之函數改變。

例如，在通式 I 之化合物（其中 $X=SH$ ）之製備中，介於 40 和 95℃ 之間，較佳介於 60 和 95℃ 之間的反應溫度，關於反應時間、副產物之量和在甲醇中反應所累積之壓力可為有利的。

例如，在通式 I 之化合物（其中 $X=SH$ ）之製備中，介於 50 和 130℃ 之間，較佳介於 75 和 130℃ 之間的反應溫度，關於反應時間、副產物之量和在乙醇中反應所累積



(40)

之壓力可為有利的。

在通式 I 之化合物（其中 $X=SH$ ）之製備中，密閉容器較佳為一種可從工業上知道的且其可能在最多至 20 巴之壓力和最多至 $200^{\circ}C$ 之溫度工作的反應容器。反應容器可具有加熱／冷卻循環。

在通式 I 之化合物（其中 $X=SH$ ）之製備中，副產物之量可為少於 20 莫耳%，較佳少於 15 莫耳%，特佳少於 10 莫耳%，根據反應條件之選擇。

除 $X=SH$ 之所要的巰有機基矽烷化合物之外，對應單硫烷（monosulphanes）或二硫烷和，視單體巰有機基矽烷化合物之結構而定，二聚或低聚矽氧烷之各種組合物可以副產物從產物或從具有起始物質之產物形成。

在製備通式 I 之有機矽烷（其中 $X=S$ 和 $m=3.5-4.5$ ）的第二較佳體系中，可使用 Me_2S 和硫作為含水硫化劑。

反應可於溶劑或溶劑混合物存在下和在添加劑存在下產生。

可使用之含水硫化劑為銨、硫化鹼金屬和鹼土金屬和其多硫化物或其混合物。較佳可使用含銨－、鋰－、鈉－、鉀－和銻－硫化劑作為含水硫化劑。特佳地，可使用 Na_2S 水合物或 K_2S 水合物作為含水硫化劑。

在第二個體系中， Me_2S 可包含大於 10 重量%，較佳大於 15 重量%，特佳大於 20 重量%，非常特佳大於 30 重量%的水。



(41)

在通式 I 之有機矽烷（其中 $X=S$ 和 $m=3.5-4.5$ ）的製備中，含水硫化劑，除了水之外，可包含在於少於 50 重量%，較佳少於 30 重量%，特佳少於 20 重量%，非常特佳少於 10 重量%之量的另外第二種成份。

在通式 I 之有機矽烷（其中 $X=S$ 和 $m=3.5-4.5$ ）之製備中，除了水之外，另外第二種成份的含水硫化劑可彼此獨立地為鹼金屬碳酸鹽、鹼金屬碳酸氫鹽、鹼金屬氫氧化物、鹼金屬硫酸鹽、鹼金屬硫酸氫鹽、鹼金屬磷酸鹽、鹼金屬磷酸氫鹽、鹼金屬磷酸二氫鹽、鹼金屬硫代硫酸鹽及／或鹼金屬硫代硫酸氫鹽。

在通式 I 之有機矽烷（其中 $X=S$ 和 $m=3.5-4.5$ ）之製備中，所使用之硫化劑的莫耳量可超過所使用之（鹵有機基）烷氧基矽烷的莫耳量之從 0.1 莫耳%至 50 莫耳%，較佳從 0.1 至 30 莫耳%，特佳從 0.1 至 5 莫耳%。

在通式 I 之有機矽烷（其中 $X=S$ 和 $m=3.5-4.5$ ）之製備中，小於化學計量上所需之量的硫化劑之量可導致不完全轉化。結果，產物後來可被起始物質污染或需要複雜的純化以便分離起始物質和產物彼此。

硫可以硫粉末或硫顆粒之形式或液體形式加入。

在第二個體系中，溶劑或溶劑混合物較佳可為有機溶劑或包含有機溶劑之溶劑混合物。溶劑或溶劑混合物可為（例如）醇類或含水醇類。溶劑或溶劑混合物之水含量可為從 0.1 至 50 重量%，較佳從 0.1 至 25 重量%，特佳從 0.1 至 10 重量%，非常特佳從 0.1 至 5 重量%。



(42)

在通式 I 之有機矽烷（其中 $X=S$ 和 $m=3.5-4.5$ ）之製備中，醇類之量可為所使用矽烷成分或矽烷成分等之至少 5 體積%，較佳從 10 至 300 體積%，特佳從 10 至 100 體積%，非常特佳從 10 至 25 體積%。

在通式 I 之有機矽烷（其中 $X=S$ 和 $m=3.5-4.5$ ）之製備中，添加劑可彼此獨立地在反應之前、期間和結束時加至反應混合物。添加劑較佳在反應之前加入。

添加劑可為（鹼金屬離子） H_2PO_4 、（鹼金屬離子） $_2HPO_4$ 、（鹼金屬離子） $_3PO_4$ 、（鹼金屬離子） HCO_3 、（鹼金屬離子） $_2CO_3$ 、（鹼金屬離子） $_2SO_4$ 或（鹼金屬離子） HSO_4 。也可使用對應鹼土金屬鹽作為添加劑。

製備通式 I 之有機矽烷（其中 $X=S$ 和 $m=3.5-4.5$ ）之反應較佳可在沒有空氣下進行。

在第二個體系中，通式 I 之有機矽烷可為具有 $m=3.5-4.5$ 之平均硫鏈長的通式 I 之有機矽烷的混合物，有機矽烷可能具有 $S1$ 至 $S12$ 之硫鏈，例如

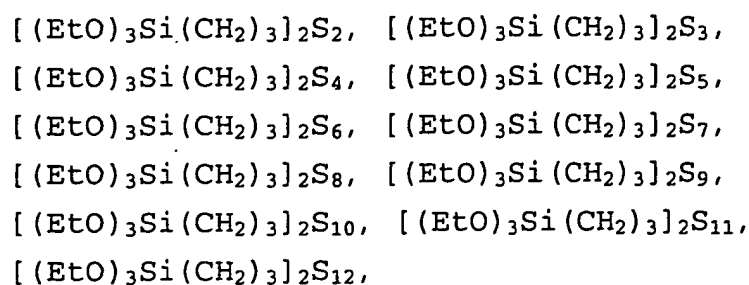
在 $[(MeO)_3Si(CH_2)_3]_2S_m$ 之情形中：

$[(MeO)_3Si(CH_2)_3]_2S$, $[(MeO)_3Si(CH_2)_3]_2S_2$,
 $[(MeO)_3Si(CH_2)_3]_2S_3$, $[(MeO)_3Si(CH_2)_3]_2S_4$,
 $[(MeO)_3Si(CH_2)_3]_2S_5$, $[(MeO)_3Si(CH_2)_3]_2S_6$,
 $[(MeO)_3Si(CH_2)_3]_2S_7$, $[(MeO)_3Si(CH_2)_3]_2S_8$,
 $[(MeO)_3Si(CH_2)_3]_2S_9$, $[(MeO)_3Si(CH_2)_3]_2S_{10}$,
 $[(MeO)_3Si(CH_2)_3]_2S_{11}$, $[(MeO)_3Si(CH_2)_3]_2S_{12}$,
 $[(MeO)_3Si(CH_2)_3]_2S$,

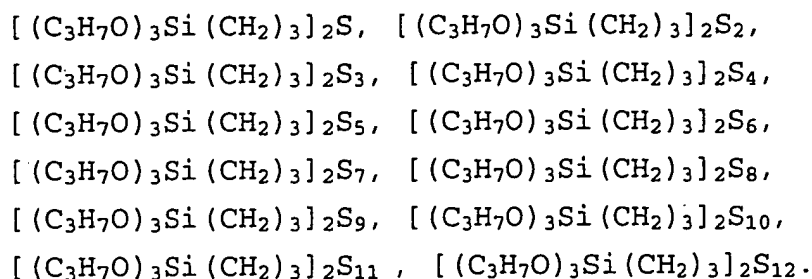


(43)

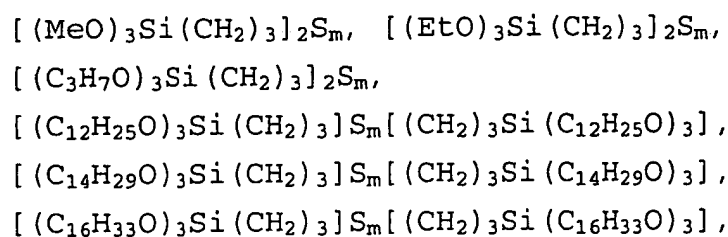
在 $[(\text{EtO})_3\text{Si}(\text{CH}_2)_3]_2\text{S}_m$ 之情形中：



在 $[(\text{C}_3\text{H}_7\text{O})_3\text{Si}(\text{CH}_2)_3]_2\text{S}_m$ 之情形中：



通式 I 之有機矽烷可爲



(44)

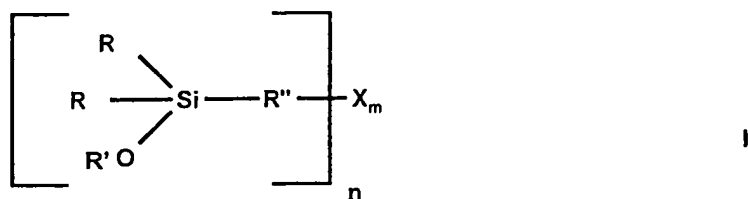
$[(C_{18}H_{37}O)_3Si(CH_2)_3]S_m[(CH_2)_3Si(C_{18}H_{37}O)_3],$
 $[(C_{12}H_{25}O)_3Si(CH_2)_3]S_m[(CH_2)_3Si(C_{12}H_{25}O)_3],$
 $[(C_{14}H_{29}O)_3Si(CH_2)_3]S_m[(CH_2)_3Si(C_{14}H_{29}O)_3],$
 $[(C_{16}H_{33}O)_3Si(CH_2)_3]S_m[(CH_2)_3Si(C_{16}H_{33}O)_3],$
 $[(C_{18}H_{37}O)_3Si(CH_2)_3]S_m[(CH_2)_3Si(C_{18}H_{37}O)_3],$
 $[(C_{12}H_{25}O)_2(CH_3)Si(CH_2)_3]S_m[(CH_2)_3Si(CH_3)(C_{12}H_{25}O)_2],$
 $[(C_{12}H_{25}O)(C_{14}H_{29}O)(CH_3)Si(CH_2)_3]S_m[(CH_2)_3Si(CH_3)(C_{12}H_{25}O)(C_{14}H_{29}O)],$
 $[(C_{12}H_{25}O)(C_{14}H_{21}O)(CH_3)Si(CH_2)_3]S_m[(CH_2)_3Si(CH_3)(C_{12}H_{25}O)(C_{12}H_{25}O)],$
 $[(C_{12}H_{25}O)(C_{16}H_{33}O)(CH_3)Si(CH_2)_3]S_m[(CH_2)_3Si(CH_3)(C_{12}H_{25}O)(C_{16}H_{33}O)],$
 $[(C_{12}H_{25}O)(C_{18}H_{37}O)(CH_3)Si(CH_2)_3]S_m[(CH_2)_3Si(CH_3)(C_{12}H_{25}O)(C_{12}H_{25}O)(C_{18}H_{37}O)],$
 $[(C_{12}H_{25}O)(C_{18}H_{37}O)(CH_3)Si(CH_2)_3]S_m[(CH_2)_3Si(CH_3)(C_{12}H_{25}O)(C_{18}H_{37}O)],$
 $[(C_{14}H_{29}O)_2(CH_3)Si(CH_2)_3]S_m[(CH_2)_3Si(CH_3)(C_{14}H_{29}O)_2],$
 $[(C_{14}H_{29}O)(C_{16}H_{33}O)(CH_3)Si(CH_2)_3]S_m[(CH_2)_3Si(CH_3)(C_{14}H_{29}O)(C_{16}H_{33}O)],$
 $[(C_{14}H_{29}O)(C_{18}H_{37}O)(CH_3)Si(CH_2)_3]S_m[(CH_2)_3Si(CH_3)(C_{14}H_{29}O)(C_{18}H_{37}O)],$
 $[(C_{16}H_{33}O)_2(CH_3)Si(CH_2)_3]S_m[(CH_2)_3Si(CH_3)(C_{16}H_{33}O)_2],$
 $[(C_{16}H_{33}O)(C_{18}H_{37}O)(CH_3)Si(CH_2)_3]S_m[(CH_2)_3Si(CH_3)(C_{16}H_{33}O)(C_{18}H_{37}O)],$



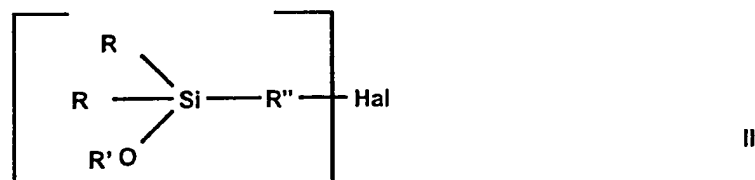
(45)

$[(C_{18}H_{37}O)_2(CH_3)Si(CH_2)_3]_m[(CH_2)_3Si(CH_3)(C_{18}H_{37}O)_2]$,
 $[(C_{12}H_{25}O)(CH_3)_2Si(CH_2)_3]_m[(CH_2)_3Si(CH_3)_2(C_{12}H_{25}O)]$,
 $[(C_{12}H_{25}O)(CH_3)_2Si(CH_2)_3]_m[(CH_2)_3Si(CH_3)_2(C_{14}H_{29}O)]$,
 $[(C_{12}H_{25}O)(CH_3)_2Si(CH_2)_3]_m[(CH_2)_3Si(CH_3)_2(C_{16}H_{33}O)]$,
 $[(C_{12}H_{25}O)(CH_3)_2Si(CH_2)_3]_m[(CH_2)_3Si(CH_3)_2(C_{18}H_{37}O)]$,
 $[(C_{14}H_{29}O)(CH_3)_2Si(CH_2)_3]_m[(CH_2)_3Si(CH_3)_2(C_{14}H_{29}O)]$,
 $[(C_{14}H_{29}O)(CH_3)_2Si(CH_2)_3]_m[(CH_2)_3Si(CH_3)_2(C_{16}H_{33}O)]$,
 $[(C_{14}H_{29}O)(CH_3)_2Si(CH_2)_3]_m[(CH_2)_3Si(CH_3)_2(C_{18}H_{37}O)]$,
 $[(C_{16}H_{33}O)(CH_3)_2Si(CH_2)_3]_m[(CH_2)_3Si(CH_3)_2(C_{16}H_{33}O)]$,
 $[(C_{16}H_{33}O)(CH_3)_2Si(CH_2)_3]_m[(CH_2)_3Si(CH_3)_2(C_{18}H_{37}O)]$ 及
 $[(C_{18}H_{37}O)(CH_3)_2Si(CH_2)_3]_m[(CH_2)_3Si(CH_3)_2(C_{18}H_{37}O)]$ 其中
 $m=3.5-4.5$ 。

通式 I 之化合物，其中 $X=S$ 和 $m = 3.5 - 4.5$

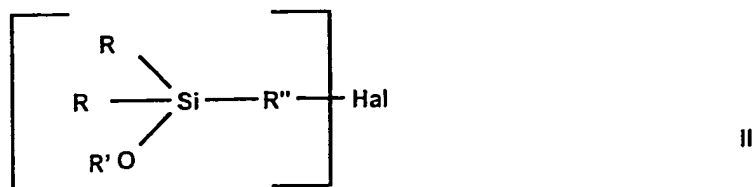


較佳可為藉由在可包含水之有機溶劑或溶劑混合物（例如醇）中，在開放或密閉容器內，隨意地在壓力和空氣不存在下使含水硫化劑與通式 II 之（鹵有機基）烷氧基矽烷的反應而製備



非常特佳地，含水硫化劑與通式 II 之（鹵有機基）烷氧基矽烷的反應

(46)



可在開放容器中空氣不存在下、於在該等條件下所產生之壓力下進行。

在各情況中關於所要產物之產率之最適宜之反應溫度可視所使用之（鹵有機基）烷氧基－矽烷的結構和作為溶劑使用之醇類的結構，有關類型和量而定。

反應溫度可為介於室溫和所使用之溶劑或溶劑混合物的沸點之間。反應溫度較佳為介於 20℃ 和所使用之溶劑或溶劑混合物的沸點之間；反應溫度特佳為介於 40℃ 和 80℃ 之間，非常特佳為介於 60℃ 和 70℃ 之間。

在通式 I 之有機矽烷（其中 X=S 和 m = 3.5 - 4.5）之製備中，根據本發明方法之產物的產率可為大於 80%，較佳大於 85%，特佳大於 90%，非常特佳大於 98%，以相對於（鹵有機基）烷氧基矽烷之理論產率為基準。

在通式 I 之有機矽烷（其中 X=S 和 m = 3.5 - 4.5）之製備中，粗產物之產率可為重量法測定之溶劑和固體移除之後所單離的全部液體化合物的總和。

在通式 I 之有機矽烷（其中 X=S 和 m = 3.5 - 4.5）之製備中，通式 I 之化合物的組成物或化合物之混合物（其中 X=S 和 m = 3.5 - 4.5）可以活性和對準之方式受選擇所使用之（鹵有機基）烷氧基－矽烷、硫化劑和醇類的混合

(48)

的混合物中水解鹵化物之量係藉由下列方法測定：80 毫升的乙醇和 10 毫升的乙酸加至在 150 毫升燒杯中的不大於 20 克之樣品。鹵化物含量用硝酸銀溶液（ $c(\text{AgNO}_3) = 0.01$ 莫耳／升）以電位法滴定。

在通式 I 之有機矽烷（其中 $X=\text{S}$ 和 $m = 3.5 - 4.5$ ）之製備中，（鹵有機基）烷氧基矽烷和添加劑可以任何所要之順序或方式，於任何所要之溫度下和在任何所要之期間彼此混合，和只是在其後一起或連續地加入醇和硫化劑。

在通式 I 之有機矽烷（其中 $X=\text{S}$ 和 $m = 3.5 - 4.5$ ）之製備中，添加劑、硫化劑和醇可以任何所要之順序或方式，於任何所要之溫度下和在任何所要之期間彼此混合，和只是在其後加入（鹵有機基）烷氧基矽烷。

在通式 I 之有機矽烷（其中 $X=\text{S}$ 和 $m = 3.5 - 4.5$ ）之製備中，（鹵有機基）－烷氧基矽烷、硫化劑和醇可以任何所要之順序或方式，於任何所要之溫度下和在任何所要之期間彼此混合，和只是在其後加入添加劑。

在通式 I 之有機矽烷（其中 $X=\text{S}$ 和 $m = 3.5 - 4.5$ ）之製備中，（鹵有機基）－烷氧基矽烷、硫化劑和添加劑可以任何所要之順序或方式，於任何所要之溫度下和在任何所要之期間彼此混合，和只是在其後加入醇。

在通式 I 之有機矽烷（其中 $X=\text{S}$ 和 $m = 3.5 - 4.5$ ）之製備中，硫化劑和添加劑可以任何所要之順序或方式，於任何所要之溫度下和在任何所要之期間彼此混合，和只是在其後一起或連續地加入醇和硫化氫鹼金屬。

(49)

含水硫化劑，特佳使用其之 Na_2S 水合物和 K_2S 水合物，可在反應之前及／或期間計量至反應混合物。

通式 I 之有機矽烷（其中 $\text{X}=\text{S}$ 和 $m = 3.5 - 4.5$ ）的製備中所使用之含水硫化劑可以固體或以溶液加至反應。

製備通式 I 之有機矽烷（其中 $\text{X}=\text{S}$ 和 $m = 3.5 - 4.5$ ）中反應所需要之含水硫化劑可在反應之前或期間從含硫化合物製備。

在通式 I 之有機矽烷（其中 $\text{X}=\text{S}$ 和 $m = 3.5 - 4.5$ ）的製備中，在反應之前或期間從其形成硫化劑之含硫化合物可為硫、硫化鹼金屬 Me_2S 或多硫化鹼金屬 Me_2S_g ，較佳為 Na_2S 、 K_2S 、 Na_2S_2 、 Na_2S_3 、 Na_2S_4 、 K_2S_2 、 K_2S_3 或 K_2S_4 。

在通式 I 之有機矽烷（其中 $\text{X}=\text{S}$ 和 $m = 3.5 - 4.5$ ）的製備中，包含大於 30 重量%，較佳大於 40 重量%，特佳大於 50 重量%，非常特佳大於 59 重量%之 Me_2S 的原料或包含大於 20 重量%，較佳大於 30 重量%，特佳大於 40 重量%，非常特佳大於 50 重量%， Me_2S_g 的原料可彼此獨立地使用於製備 Me_2S 、或 Me_2S_g 和硫的反應產物。

為製備通式 I 之有機矽烷（其中 $\text{X}=\text{S}$ 和 $m = 3.5 - 4.5$ ），反應容器較佳可為一種可從工業上知道的且使其可能在從 0 至 10 巴之壓力和最多至 200°C 之溫度工作的反應容器。反應容器可具有加熱／冷卻循環。

在通式 I 之有機矽烷（其中 $\text{X}=\text{S}$ 和 $m = 3.5 - 4.5$ ）之製備中，副產物之量，經由反應條件選擇，可為少於 10

(52)

產物可藉由相分離從含鹽水相分離。相分離之後，可從含鹽水相分離產物。從含鹽相分離之後，可乾燥產物。

在製備通式 I 之有機矽烷（其中 $X=S$ 和 $m = 1.5 - 4.5$ ，較佳 $m = 1.8 - 2.5$ 或 $m = 3.4 - 4.0$ ，特佳 $m = 2.0 - 2.3$ 或 $m = 3.6 - 3.85$ ，非常特佳 $m = 2.05 - 2.2$ 或 $m = 3.65 - 3.8$ ）的第三個較佳體系中，可使用硫化氫鹼金屬 Me_2S 、 Me_2S_g 和其任何所要之組合及隨意額外地硫及／或 H_2S 作為含水硫化劑和反應可在密閉容器中沒有空氣下進行。

在通式 I 之有機矽烷（其中 $X=S$ 和 $m = 1.5 - 4.5$ ）的製備中，添加劑可在反應之前、期間和結束時彼此獨立地加至反應混合物。

添加劑可為 H_2S 、（鹼金屬離子） H_2PO_4 、（鹼金屬離子） $_2HPO_4$ 、（鹼金屬離子） $_3PO_4$ 、（鹼金屬離子） HCO_3 、（鹼金屬離子） $_2CO_3$ 、（鹼金屬離子） $_2SO_4$ 或（鹼金屬離子） HSO_4 。

在通式 I 之有機矽烷（其中 $X=S$ 和 $m = 1.5 - 4.5$ ）的製備中，反應較佳可在密閉容器中進行。

在通式 I 之有機矽烷（其中 $X=S$ 和 $m = 1.5 - 4.5$ ）的製備中，反應可在從 > 0.1 巴至 < 20 巴，較佳從 > 0.1 巴至 < 15 巴，特佳從 > 0.5 巴至 < 10 巴，非常特佳從 > 0.5 巴至 < 6 巴之高壓下進行。

在通式 I 之有機矽烷（其中 $X=S$ 和 $m = 1.5 - 4.5$ ）的製備中，反應較佳可在沒有空氣下為進行。

在通式 I 之有機矽烷（其中 $X=S$ 和 $m = 1.5 - 4.5$ ）的

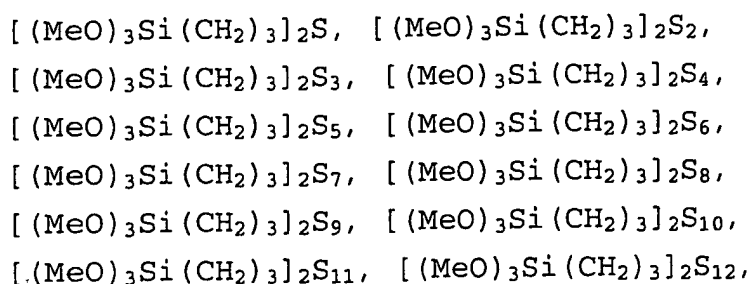
(53)

製備中，反應較佳可以一種所形成之氣體不會從反應空間散逸之方式進行。

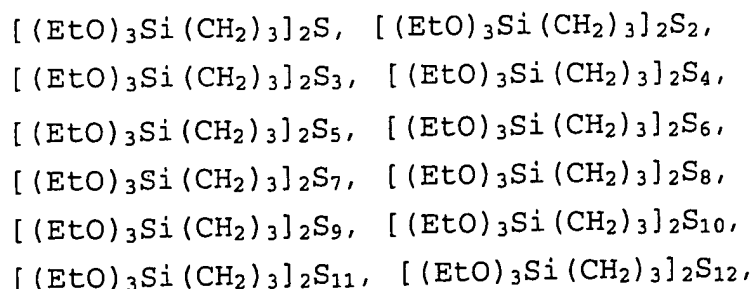
在通式 I 之有機矽烷（其中 $X=S$ 和 $m=1.5-4.5$ ）的製備中，醇類之量可為所使用的矽烷成分之至少 5 體積%，較佳從 10 至 300 體積%，特佳從 10 至 200 體積%，非常特佳從 10 至 150 體積%。所使用之乙醇可包含水。

在第三個體系中，通式 I 之有機矽烷可為具有 $m=1.5-4.5$ 之平均硫鏈長的通式 I 之有機矽烷的混合物，有機矽烷可能具有 S1 至 S12 之硫鏈，例如

在 $[(MeO)_3Si(CH_2)_3]_2S_m$ 之情形中：



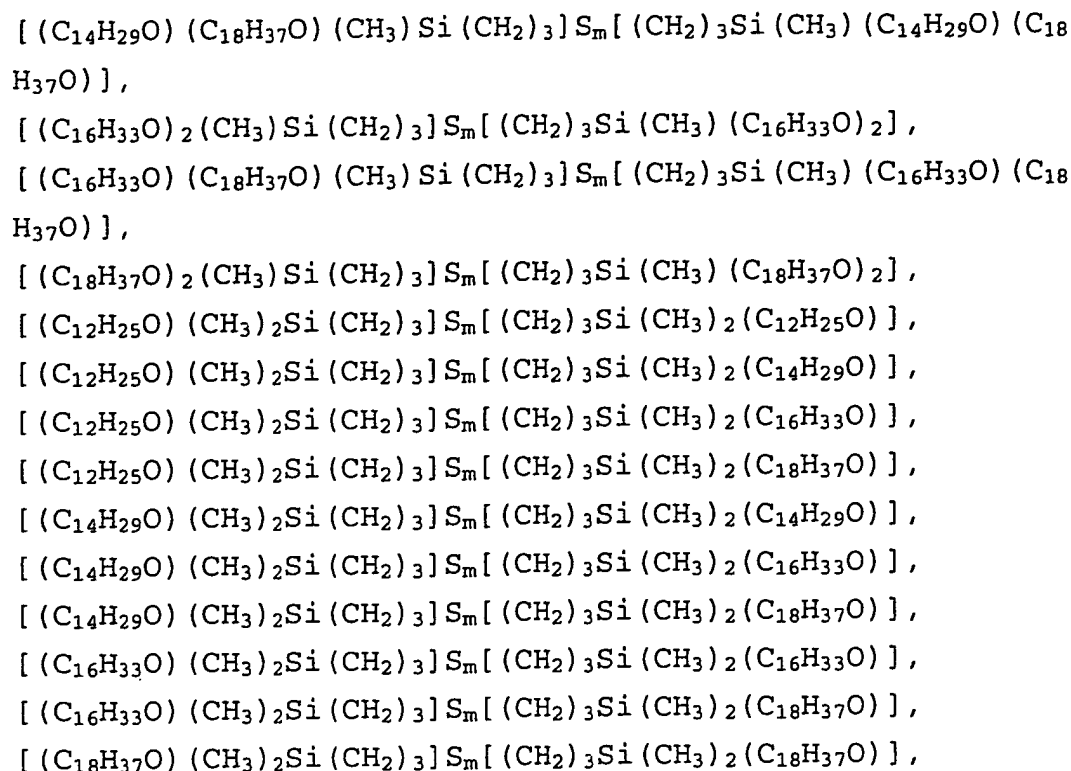
在 $[(EtO)_3Si(CH_2)_3]_2S_m$ 之情形中：



在 $[(C_3H_7O)_3Si(CH_2)_3]_2S_m$ 之情形中：

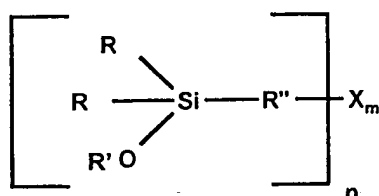


(55)

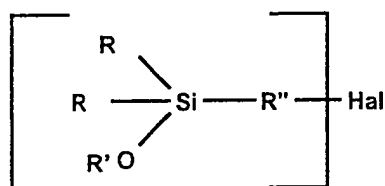


其中 $m = 1.5 - 4.5$ 。

通式 I 之化合物，其中 $X=S$ 和 $m = 1.5 - 4.5$



較佳可為藉由在醇中於密閉容器內空氣不存在下且於高壓、添加劑存在下使含水硫化劑與通式 II 之（鹵有機基）烷氧基矽烷反應而製備



在通式 I 之有機矽烷（其中 $X=S$ 和 $m = 1.5 - 4.5$ ）的

(56)

製備中，添加劑可為（例如）有機或無機酸類或有機或無機鹼類。

有機酸類可為下列母結構的化合物：烷基-COOH、芳基-COOH、芳烷基-COOH、烷基-S(O)₂OH、HOOC-伸烷基-COOH、HOOC-芳基-COOH或HOOC-芳烷基-COOH。

有機酸類可為（例如）甲酸、乙酸、丙酸、特戊酸、異辛酸、異壬酸、月桂酸（C₁₂）、肉豆蔻酸（C₁₄）、棕櫚酸（C₁₆）、硬脂酸（C₁₈）、油酸、亞油酸、亞麻酸、苯甲酸、草酸、1,4-環己烷二羧酸、己二酸、1,12-十二烷二酸、胺基十一酸、酞酸、對酞酸、順-丁烯二酸、反-丁烯二酸、丙二酸、丙烯酸或甲基丙烯酸。

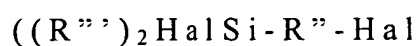
無機酸類可為（例如）成分HCl、H₂SO₄、H₃PO₄、（鹼金屬離子）H₂PO₄、（鹼金屬離子）₂HPO₄、H₃CO₃、（鹼金屬離子）HCO₃或（鹼金屬離子）HSO₄之化合物。

在通式 I 之有機矽烷（其中 X=S 和 m = 1.5 - 4.5）的製備中，可在方法之前、期間或結束時加至反應混合物之酸性或鹼性添加劑可具有結構（鹼金屬離子）H₂PO₄、（鹼金屬離子）₂HPO₄、（鹼金屬離子）₃PO₄、（鹼金屬離子）HCO₃、（鹼金屬離子）₂CO₃、（鹼金屬離子）₂SO₄或（鹼金屬離子）HSO₄。

在通式 I 之有機矽烷（其中 X=S 和 m = 1.5 - 4.5）的製備中可使用鹵有機基（鹵矽烷）作為添加劑。

在通式 I 之有機矽烷（其中 X=S 和 m = 1.5 - 4.5）的製備中可使用通式 III 之化合物

(57)



III,

作為（鹵有機基）鹵矽烷，其中 Hal、R 和 R'' 具有上述之意義和 R'' 彼此獨立地為 R 或 Hal。

在通式 I 之有機矽烷（其中 X=S 和 $m = 1.5 - 4.5$ ）的製備中較佳可使用（鹵有機基）氯矽烷作為（鹵有機基）鹵矽烷。

在通式 I 之有機矽烷（其中 X=S 和 $m = 1.5 - 4.5$ ）的製備中，較佳可使用上述化合物作為（鹵有機基）鹵矽烷。

在通式 I 之有機矽烷（其中 X=S 和 $m = 1.5 - 4.5$ ）的製備中，（鹵有機基）鹵矽烷可為一種通式 III 之（鹵有機基）鹵矽烷或一種通式 III 之（鹵有機基）氯矽烷的混合物。

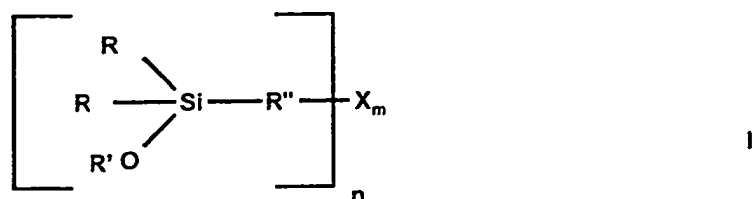
在通式 I 之有機矽烷（其中 X=S 和 $m = 1.5 - 4.5$ ）的製備中，與醇類組合釋出無機或有機酸類之化合物可在反應之前及／或期間及／或結束時以添加劑加入。

於醇類存在下釋出無機酸類之化合物可為氯矽烷。氯矽烷每一矽原子可包含 1 至 4 個 Si-Cl 鍵。氯矽烷可為 $(CH_3)SiCl_3$ 、 $(CH_3)_2SiCl_2$ 、 $(CH_3)_3SiCl$ 、 $SiCl_4$ 、 $HSiCl_3$ 、 H_2SiCl_2 。

在通式 I 之有機矽烷（其中 X=S 和 $m = 1.5 - 4.5$ ）的製備中，與醇類組合釋出有機或無機鹼類之化合物可在反應之前及／或期間及／或結束時以添加劑加入。

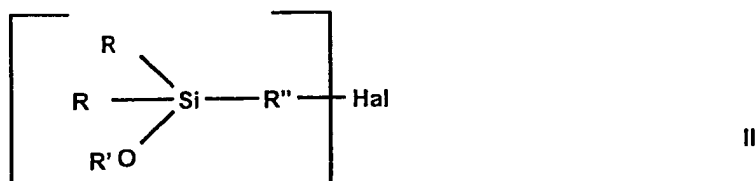
(58)

通式 I 之化合物，其中 $X=S$ 和 $m = 1.5 - 4.5$



較佳可藉由在醇類中於密閉容器內沒有空氣下和在高壓、 H_2S 存在下使含水硫化劑與

通式 II 之（鹵有機基）烷氧基矽烷反應而製備



在通式 I 之有機矽烷（其中 $X=S$ 和 $m = 1.5 - 4.5$ ）的製備中， H_2S 之量可為少於 500 莫耳%，較佳少於 100 莫耳%，特佳少於 50 莫耳%，非常特佳少於 15 莫耳%，以所使用之鹵有機基（烷氧基矽烷）的量為基準。

在通式 I 之有機矽烷（其中 $X=S$ 和 $m = 1.5 - 4.5$ ）的製備中，根據本發明方法的粗產物之產率可為大於 80%，較佳大於 85%，特佳大於 90%，非常特佳大於 95%，以理論產率和相對於（鹵有機基）烷氧基矽烷和（鹵有機基）鹵矽烷之總和為基準。

在通式 I 之有機矽烷（其中 $X=S$ 和 $m = 1.5 - 4.5$ ）的製備中，粗產物之產率可為溶劑和固體移除之後，重量法測定之所單離的全部液體化合物之總和。

(59)

在通式 I 之有機矽烷（其中 $X=S$ 和 $m=1.5-4.5$ ）的製備中，通式 I 之化合物（其中 $X=S$ 和 $m=1.5-4.5$ ）的組成物或混合物可以活性和對準之方式受所使用之（鹵有機基）烷氧基－矽烷、硫化劑和醇類的混合物之組成、醇類和添加劑之量的選擇影響。

通式 I 之有機矽烷（其中 $X=S$ 和 $m=1.5-4.5$ ）的製備中所使用之適當（鹵有機基）烷氧基矽烷和添加劑的混合物可在加入硫化劑之前製備，視所使用之裝置和所要的效果，其之一些可彼此獨立地被影響，例如反應的選擇性、反應期間、反應器通過料量、（鹵有機基）烷氧基矽烷和硫化劑彼此的反應， $X=S_m$ 中之值 m 、硫化鹼金屬和硫的反應、硫化氫鹼金屬和硫的反應、硫化氫鹼金屬、硫化鹼金屬和硫的反應、反應物質或方法順序而定。

在通式 I 之有機矽烷（其中 $X=S$ 和 $m=1.5-4.5$ ）的製備中所使用之。

適當硫化劑、硫和添加劑的混合物可在加入鹵有機基（烷氧基矽烷）之前製備，視所使用之裝置和所要的效果，其之一些可彼此獨立地被影響，反應物質或方法順序而定。

通式 I 之有機矽烷（其中 $X=S$ 和 $m=1.5-4.5$ ）的製備中所使用之（鹵有機基）烷氧基矽烷和添加劑之混合物的品質可根據在混合物中之水解 Si -鹵化物鍵之量和類型評估。

在通式 I 之有機矽烷（其中 $X=S$ 和 $m=1.5-4.5$ ）的

(60)

製備中，水解 Si 鹵化物在上述（鹵有機基）烷氧基矽烷和添加劑之混合物中的量，其可藉由該分析方法測定，可為介於之間 2 和 800000 毫克／公斤，較佳介於之間 10 和 80000 毫克／公斤，特佳介於之間 10 和 40000 毫克／公斤，非常特佳介於之間 100 和 10000 毫克／公斤。

在通式 I 之有機矽烷（其中 $X=S$ 和 $m=1.5-4.5$ ）的製備中所使用之鹵有機基（烷氧基矽烷）和添加劑的混合物中水解鹵化物之量係藉由下列方法測定：80 毫升的乙醇和 10 毫升的乙酸加至在 150 毫升燒杯中的不大於 20 克之樣品。鹵化物含量用硝酸銀溶液（ $c(AgNO_3)=0.01$ 莫耳／升）以電位法滴定。

在通式 I 之有機矽烷（其中 $X=S$ 和 $m=1.5-4.5$ ）的製備中，（鹵有機基）烷氧基－矽烷類和（鹵有機基）鹵矽烷（添加劑 = （鹵有機基）鹵矽烷）的混合物之有利莫耳比可為特別視選擇之（鹵有機基）鹵矽烷的 Si－鹵素官能之數目而定。

例如，在 3-氯丙基－（三甲氧基矽烷）或 3-氯丙基（三乙氧基矽烷）和 3-氯丙基（三氯矽烷）之反應中，較佳可使用從 1：0.00001 至 1：0.03 之莫耳比。

例如，在 3-氯丙基（甲基－二甲氧基矽烷）或 3-氯丙基（甲基二乙氧基－矽烷）和 3-氯丙基（甲基二氯矽烷）之反應中，較佳可使用從 1：0.00001 至 1：0.045 之莫耳比。

例如，在 3-氯丙基－（二甲基甲氧基矽烷）之反

(61)

應中或 3-氯丙基（二甲基-乙氧基矽烷）和 3-氯丙基（二甲基氯矽烷）之反應中，較佳可使用從 1 : 0.00001 至 1 : 0.09 之莫耳比。

在通式 I 之有機矽烷（其中 $X=S$ 和 $m = 1.5 - 4.5$ ）的製備中，（鹵有機基）烷氧基矽烷和添加劑可以任何所要之順序或方式，於任何所要之溫度下和在任何所要之期間彼此混合，和只是在其後一起或連續地加入醇和硫化劑。

在通式 I 之有機矽烷（其中 $X=S$ 和 $m = 1.5 - 4.5$ ）的製備中，添加劑、硫化劑和醇可以任何所要之順序或方式，於任何所要之溫度下和在任何所要之期間彼此混合，和只是在其後加入（鹵有機基）烷氧基矽烷。

在通式 I 之有機矽烷（其中 $X=S$ 和 $m = 1.5 - 4.5$ ）的製備中，（鹵有機基）-烷氧基矽烷、硫化劑和醇可以任何所要之順序或方式，於任何所要之溫度下和在任何所要之期間彼此混合，和只是在其後加入添加劑。

在通式 I 之有機矽烷（其中 $X=S$ 和 $m = 1.5 - 4.5$ ）的製備中，（鹵有機基）-烷氧基矽烷、硫化劑和添加劑可以任何所要之順序或方式，於任何所要之溫度下和在任何所要之期間彼此混合，和只是在其後加入醇。

在通式 I 之有機矽烷（其中 $X=S$ 和 $m = 1.5 - 4.5$ ）的製備中，硫化劑和添加劑可以任何所要之順序或方式，於任何所要之溫度下和在任何所要之期間彼此混合，和只是在其後一起或連續地加入醇和（鹵有機基）烷氧基矽烷。

在通式 I 之有機矽烷（其中 $X=S$ 和 $m = 1.5 - 4.5$ ）的

(62)

製備中，可使用之含水硫化劑為硫化氫鋰（ LiSH ）、硫化氫鈉（ NaSH ）、硫化氫鉀（ KSH ）或硫化氫銫（ CsSH ）。

特佳可使用之硫化劑為含鈉和鉀之硫化劑。特佳可使用 Na_2S 、 Na_2S_2 、 Na_2S_3 、 Na_2S_4 、 Na_2S_5 、 K_2S 、 K_2S_2 、 K_2S_3 、 K_2S_4 或 K_2S_5 。

含水硫化劑可在反應之前及／或期間彼此獨立地加至反應混合物。

含水硫化劑可彼此獨立地與硫或 H_2S 混合和反應之前、期間或結束時加至反應混合物。

在第三個體系中，硫化氫鹼金屬可包含大於 3 重量%，較佳大於 5 重量%，特佳大於 10 重量%，非常特佳大於 12 重量%，極較佳大於 15 重量%的水。

在第三個體系中， Me_2S 可包含大於 10 重量%，較佳大於 15 重量%，特佳大於 20 重量%，非常特佳大於 30 重量%的水。

在第三個體系中， Me_2S_g 可包含大於 10 重量%，較佳大於 15 重量%，特佳大於 20 重量%，非常特佳大於 30 重量%的水。

在通式 I 之有機矽烷（其中 $\text{X}=\text{S}$ 和 $m = 1.5 - 4.5$ ）的製備中所使用之含水硫化劑可以固體或以溶液加至反應。

製備通式 I 之有機矽烷（其中 $\text{X}=\text{S}$ 和 $m = 1.5 - 4.5$ ）中反應所需要之含水硫化劑可在反應之前或期間從含硫化物製備。

(63)

在通式 I 之有機矽烷（其中 $X=S$ 和 $m=1.5-4.5$ ）的製備中，在反應之前或期間從其形成硫化劑之含硫化合物可為 H_2S 、硫化鹼金屬 Me_2S 或多硫化鹼金屬 Me_2S_g ，較佳為 Li_2S 、 Na_2S 、 K_2S 、 Na_2S_2 、 Na_2S_3 、 Na_2S_4 、 K_2S_2 、 K_2S_3 或 K_2S_4 。

在反應之前或期間從含硫化合物形成硫化劑之含硫化合物可藉由質子化作用或去質子化作用完全地或不完全地、可逆地或不可逆地反應以在通式 I 之有機矽烷（其中 $X=S$ 和 $m=1.5-4.5$ ）的製備中產硫化劑。

在通式 I 之有機矽烷（其中 $X=S$ 和 $m=1.5-4.5$ ）的製備中，在反應之前或期間從硫化合物形成硫化氫鹼金屬之硫化合物的質子化作用或去質子化作用可藉添加劑發生。

在通式 I 之有機矽烷（其中 $X=S$ 和 $m=1.5-4.5$ ）的製備中，包含大於 40 重量%，較佳大於 50 重量%，特佳大於 60 重量%，及非常特佳大於 70 重量%之硫化氫鹼金屬的原料，或包含大於 30 重量%，較佳大於 40 重量%，特佳大於 50 重量%和非常特佳大於 59 重量%之 Me_2S 的原料，或包含大於 20 重量%，較佳大於 30 重量%，特佳大於 40 重量%，非常特佳大於 50 重量%之 Me_2S_g 的原料可彼此獨立地使用於製備硫化氫鹼金屬、 Me_2S 、 Me_2S_x 和硫的反應產物。

在通式 I 之有機矽烷（其中 $X=S$ 和 $m=1.5-4.5$ ）的製備中，含水硫化劑除了水之外可包含於少於 50 重量%，較佳少於 30 重量%，特佳少於 20 重量%，非常特佳少

(64)

於 10 重量 % 之量的另外第二種成份。

在通式 I 之有機矽烷（其中 $X=S$ 和 $m=1.5-4.5$ ）的製備中，另外第二種成份的含水硫化劑，除了水之外，可彼此獨立地為鹼金屬碳酸鹽、鹼金屬碳酸氫鹽、鹼金屬氫氧化物、鹼金屬硫酸鹽、鹼金屬硫酸氫鹽、鹼金屬硫代硫酸鹽及／或鹼金屬硫代硫酸氫鹽。

在通式 I 之有機矽烷（其中 $X=S$ 和 $m=1.5-4.5$ ）的製備中，所使用之硫化劑的莫耳量可超過所使用之（鹵有機基）烷氧基矽烷的莫耳量的總和從 1 莫耳 % 至 50 莫耳 %，較佳從 1 至 30 莫耳 %，特佳從 5 至 15 莫耳 %。

在通式 I 之有機矽烷（其中 $X=S$ 和 $m=1.5-4.5$ ）的製備中，小於化學計量上所需之量的硫化劑之量可導致不完全轉化。結果，產物後來可被起始物質污染或需要複雜的處理以便分離起始物質和產物彼此。

在各情況中關於所要產物之產率和反應體積的利用性之最適宜之反應溫度可視所使用之（鹵有機基）烷氧基矽烷的結構和作為溶劑使用之醇類的結構而定之類型和量而改變。

例如，在通式 I 之有機矽烷（其中 $X=S$ 和 $m=1.5-4.5$ ）的製備中，介於 40°C 和 95°C 之間，較佳介於 60°C 和 95°C 之間的反應溫度，在甲醇中反應之情形中有關反應時間、副產物之量和壓力累積是有利。

例如，在通式 I 之有機矽烷（其中 $X=S$ 和 $m=1.5-4.5$ ）的製備中，介於 50°C 和 130°C 之間，較佳介於 75°C

(65)

和 130°C 之間的反應溫度，在乙醇中反應之情形中有關反應時間、副產物之量和壓力累積是有利。

在通式 I 之有機矽烷（其中 $X=S$ 和 $m=1.5-4.5$ ）的製備中，密閉容器較佳可為一種可從先前技藝知道的且使其可能在最多至 20 巴之壓力和最多至 200°C 之溫度工作的反應容器。反應容器可具有加熱／冷卻循環。

在通式 I 之有機矽烷（其中 $X=S$ 和 $m=1.5-4.5$ ）的製備中，副產物之量可為少於 20 莫耳%，較佳少於 15 莫耳%，特佳少於 10 莫耳%，經由反應條件之選擇。

在通式 I 之有機矽烷（其中 $X=S$ 和 $m=1.5-4.5$ ）的製備中，副產物之量可為少於 20 重量%，較佳少於 15 重量%，特佳少於 10 重量%，經由反應條件之選擇。

在通式 I 之有機矽烷（其中 $X=S$ 和 $m=1.5-4.5$ ）的製備中，殘餘鹵有機基（烷氧基矽烷）起始物質之量可為少於 20 重量%，較佳少於 15 重量%，特佳少於 10 重量%，非常特佳少於 5 重量%，經由反應條件之選擇。

在第三個體系中，溶劑／水混合物可較佳在減壓下從粗產物懸浮液移除，和所產生之懸浮液（包含所產生之通式 I 的有機矽烷）可較佳藉由離心、傾析或過濾從固體分離。

溶劑／水混合物可在從 800 毫巴到 10 毫巴的壓力下較佳藉由蒸餾移除。溶劑／水混合物可包含乙醇。

所產生的懸浮液可包含 $Me(Hal)$ （例如 $NaCl$ ）緩衝鹽類和通式 I 之有機矽烷。

(68)

煙的危險。

進一步的優點為方法之簡單化和改良之整個方法的能量平衡，如果硫化原料不須在真空中於高溫下乾燥或在激烈反應條件下從鹼金屬和硫製備的話。

一超越硫化原料的共沸乾燥之優點為藉由節省方法步驟且省略作水共沸添加劑（共沸形成劑）的溶劑之額外使用、消耗或處理用。

根據本發明之方法的進一步優點為選擇性、轉化率和粗產物的產率可藉由使用密閉反應容器（高壓釜或相似者）和加入小量的添加劑而簡單地增加。

高轉化率於短批次時間和在技術上容易了解的溫度為根據本發明方法的另一優點。

其沒有冷凝而產生聚矽氧烷之粗液態產物的高產率為根據本發明方法的另一優點。根據本發明之方法具有粗液態產物的高產率且合併硫化反應的高選擇性，例如產生通式 I 的巯基化合物（其中 $X = SH$ ）或通式 I 的多硫化物化合物（其中 $X = S$ 和 m 為從 1.5 到 4.5）。

產物的高單體含量，可藉由 $^{29}Si-NMR$ 分析檢測，為根據本發明方法的另一優點。由於 $Si-O$ （烷基）水解與後來所形之矽醇基的縮合作用之結果，將預期高二聚物和三聚物含量合併粗產物的低產率。

【實施方式】

實例

(69)

在有機矽烷之製備中，使用來自 ICS Wolfen GmbH 之包含從 25 至 35 重量 % 的水之 NaSH、來自 Lanxi Daming Chem. 之包含從 15 至 25 重量 % 的水之 NaSH 或來自 Goldschmidt TIB GmbH 之包含從 20 至 30 重量 % 的水之 NaSH。

在有機矽烷之製備中，使用來自 Tessenderlo 之包含從 35 至 45 重量 % 的水之 Na_2S 、可以 $\text{Na}_2\text{S} \cdot \text{XH}_2\text{O}$ 獲得，例如，透過 Aldrich 或 Merck-Schuchard，具有從 20 至 40 重量 % 之 Na_2S 含量，或以 $\text{Na}_2\text{S} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 獲得，例如，透過 Aldrich 或 Merck-Schuchard。

爲了評估反應混合物，轉化率定義爲

— 3-巰丙基（三乙氧基矽烷）、 $(\text{EtO})_3\text{Si}-(\text{CH}_2)_3-\text{S}-(\text{CH}_2)_3-\text{Si}(\text{OEt})_3$ 和 $(\text{EtO})_3\text{Si}-(\text{CH}_2)_3-\text{S}_2-(\text{CH}_2)_3-\text{Si}(\text{OEt})_3$ 之面積百分比的總和及

— 3-氯丙基（三乙氧基矽烷）、3-巰丙基（三乙氧基矽烷）、3-巰丙基（三乙氧基矽烷）和 3-氯丙基（三乙氧基矽烷）之矽氧烷二聚物、 $(\text{EtO})_3\text{Si}-(\text{CH}_2)_3-\text{S}-(\text{CH}_2)_3-\text{Si}(\text{OEt})_3$ 和 $(\text{EtO})_3\text{Si}-(\text{CH}_2)_3-\text{S}_2-(\text{CH}_2)_3-\text{Si}(\text{OEt})_3$ 之面積百分比的總和之商。

爲了評估反應混合物，選擇性定義爲

3-巰丙基（三乙氧基矽烷）之面積百分比
和

3-巰丙基（三乙氧基矽烷）、3-巰丙基（三乙氧基矽

(70)

烷) 和 3-氯丙基-(三乙氧基矽烷) 之矽氧烷二聚物、
 $(\text{EtO})_3\text{Si}-(\text{CH}_2)_3-\text{S}-(\text{CH}_2)_3-\text{Si}(\text{OEt})_3$ 和 $(\text{EtO})_3\text{Si}-(\text{CH}_2)_3-\text{S}_2-$
 $(\text{CH}_2)_3-\text{Si}(\text{OEt})_3$ 的面積百分比之總和的商。

爲了評估反應混合物，GC 粗產物濃度定義爲

— 3-巰丙基(三乙氧基矽烷) 之面積百分比

和

乙醇(溶劑) 之面積百分比

之商。

分析：

GC 分析：

反應混合物的 GC 分析在具有 30 米長 DB5 管柱與
 0.53 毫米內徑和 1.5 微米的薄厚度的 HP 6890 (WLD) 氣
 相層析儀上進行。所使用的偵檢器爲熱導偵檢器。所使用
 之溫度程式包括下列順序：

- 開始溫度 100℃
- 最初時間 1 分鐘。
- 20℃ /分鐘到 280℃
- 於 280℃ 維持 10 分鐘。

下列成分的滯留時間爲：

於 3.3 分鐘 = $\text{Cl}-(\text{CH}_2)_3-\text{Si}(\text{OEt})_3$

於 5.7 分鐘 $\text{Si}263 = \text{HS}-(\text{CH}_2)_3-\text{Si}(\text{OEt})_3$

於 9.0-10.5 分鐘來自始物質矽烷和產物矽烷之各種矽
 氧烷二聚物

(71)

於 11.0 分鐘 = $(\text{EtO})_3\text{Si}-(\text{CH}_2)_3-\text{S}-(\text{CH}_2)_3-\text{Si}(\text{OEt})_3$

於 12.4 分鐘 = $(\text{EtO})_3\text{Si}-(\text{CH}_2)_3-\text{S}_2-(\text{CH}_2)_3-\text{Si}(\text{OEt})_3$

單離的粗產物之 GC 分析在使用十二烷或甲苯作為內標準品之氣相層析儀 (FID) 上進行。

實例 5-11 的氣相層析調查係如 “Standard Test Method for Silanes Used in Rubber Formulations (Bis- (triethoxysilylpropyl) sulphanes) : Characterization by Gas Chromatography (GC) , D 6843-02” 中所述進行。

HPLC 分析：

HPLC 測量之方法係描述於 “Luginsland, H-D., Reactivity of the Sulfur Functions of the Disulfane Silane TESP and Tetrasulfane Silane TESPT, paper presented at the ACS Meeting, April 1999 Chicago” 中。

如下計算平均硫鏈長：

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

$\bar{S}$ = 平均硫鏈長

i = 矽烷成分中的硫原子的數目

M_i = 矽烷成分中的硫原子的莫耳質量

A_i = 具有 i 個硫原子之矽烷成分的訊號之面積

R_i = 具有 i 個硫原子之硫矽烷成分的感應因子

(72)

如果式 I 的有機矽烷（其中 $X = S$ ）包含具有 S1 平均硫鏈長度之化合物被校正，考慮於分子量內。

^{29}Si -NMR：

Si 光譜係在具有 99.35 MHz（H-NMR 500.13 MHz）之 Si 的測定頻率的 Bruker Avance 500-NMR 分光計上記錄。光譜係參考內部對四甲基矽烷（TMS = 0 ppm）。樣品以約 30% 的 CDCl_3 溶液且加入作為鬆弛加速劑之乙醯丙酮鉻（約 0.05 到 0.1 莫耳溶液）測量。所使用的脈衝頻率為只在獲得時間和 5s 的鬆弛延遲期間具有質子去偶的倒閘順序（inverse gated sequence）。

Si-29-NMR 數據：	
ppm	指定
- 46	R-Si(OR')_3
- 53	$\text{R-Si(OR')}_2\text{-O-Si}$
- 62	Si-O-Si(OR')-O-Si

積分的校正：

三聚物 = 積分（-62 ppm）

二聚物 = （積分（-53 ppm）- 2 · 積分（-63 ppm））

/2

單體 = （積分（-46 ppm）- 3 · 積分（-62 ppm）- 2 ·

（積分（-53 ppm）- 2 · 積分（-62 ppm））/2）/2

(73)

校正積分與樣品的單體、二聚物和三聚物的莫耳分率成正比。

實例 1 (X = SH) :

50 克的 NaSH (70% 濃度具有 25 重量 % 的水) 和 750 毫升乙醇最初在室溫下引進藉油浴可加熱的四頸燒瓶內並且於 50°C 下攪拌 15 分鐘。150 克的 3-氯丙基(三乙氧基矽烷)和另外 150 毫升的乙醇加至懸浮液中。加熱混合物並攪拌和回流 180 分鐘。然後混合物冷卻到約 55°C 和計量 1 克甲酸。15 分鐘之後，取出樣品且藉由氣相層析法分析。

反應混合物的 GC 分析以面積百分比給予下列組成物：

乙醇	96.424
3-氯丙基(三乙氧基矽烷)	0.086
3-巰丙基(三乙氧基矽烷)	1.828
來自起始物質矽烷和產物矽烷的矽氧烷二聚物	0.322
$(\text{EtO})_3\text{Si}-(\text{CH}_2)_3-\text{S}-(\text{CH}_2)_3-\text{Si}(\text{OEt})_3$	0.322
$(\text{EtO})_3\text{Si}-(\text{CH}_2)_3-\text{S}_2-(\text{CH}_2)_3-\text{Si}(\text{OEt})_3$	0

根據上述之值，轉化率為 > 96% 和反應的選擇性為 74%。根據上述之值，GC 粗產物濃度為 1.9%。

過濾所獲得的懸浮液。在旋轉蒸發器上於 20-600 毫

(74)

巴和 60-80℃ 使所獲得的濾液無揮發性成份。獲得 47.4 克的無色不溶解的固體。

實例 2 (X = SH) :

60.9 克的 NaSH (70% 濃度具有 25 重量 % 的水) 和 750 毫升乙醇最初在室溫下引進藉油浴可加熱的四頸燒瓶內並且於 50℃ 下攪拌 15 分鐘。經由壓力滴定管加入 7.5 克的 3-氯丙基(三氯矽烷)和 150 克的 3-氯丙基(三乙氧基矽烷)之混合物。另外 150 毫升的乙醇加至懸浮液。加熱混合物並攪拌和回流 180 分鐘。然後混合物冷卻到約 55℃ 和計量 1 克甲酸。15 分鐘之後, 取出樣品且藉由氣相層析法分析。反應混合物的 GC 分析以面積百分比給予下列組成物:

乙醇	97.973
3-氯丙基(三乙氧基矽烷)	0.021
3-巰丙基(三乙氧基矽烷)	1.042
來自起始物質矽烷和產物矽烷的矽氧烷二聚物	0.133
$(\text{EtO})_3\text{Si}-(\text{CH}_2)_3-\text{S}-(\text{CH}_2)_3-\text{Si}-(\text{OEt})_3$	0.142
$(\text{EtO})_3\text{Si}-(\text{CH}_2)_3-\text{S}_2-(\text{CH}_2)_3-\text{Si}-(\text{OEt})_3$	0.009

根據上述之值, 轉化率為 > 98% 和反應的選擇性為 79%。根據上述之值, GC 粗產物濃度為 1.1%。

過濾所獲得的懸浮液。在旋轉蒸發器上於 20-600 毫

(75)

巴和 60–80℃ 使所獲得的濾液無揮發性成份。獲得 40 克的不溶解之非常黏的產物。

實例 3 (X = SH) :

50 克的 NaSH (70% 濃度具有 25 重量 % 的水) 和 750 毫升乙醇最初在室溫下引進具有玻璃雙夾套和 Hastelloy C22 蓋 + 接頭 (Buechi AG) 之高壓釜並且於 50℃ 下攪拌 15 分鐘。經由壓力滴定管加入 150 克的 3-氯丙基 (三乙氧基矽烷)。將另外 150 毫升的乙醇加至懸浮液。加熱混合物並攪拌和回流 180 分鐘。然後混合物冷卻到約 55℃ 和計量 1 克甲酸。15 分鐘之後, 取出樣品且藉由氣相層析法分析。反應混合物的 GC 分析以面積百分比給予下列組成物:

乙醇	91.611
3-氯丙基 (三乙氧基矽烷)	0.195
3-巰丙基 (三乙氧基矽烷)	5.659
來自起始物質矽烷和產物矽烷的矽氧烷二聚物	0.829
$(\text{EtO})_3\text{Si}-(\text{CH}_2)_3-\text{S}-(\text{CH}_2)_3-\text{Si}-(\text{OEt})_3$	0.253
$(\text{EtO})_3\text{Si}-(\text{CH}_2)_3-\text{S}_2-(\text{CH}_2)_3-\text{Si}-(\text{OEt})_3$	0.033

根據上述之值, 轉化率為 > 97% 和反應的選擇性為 84%。根據上述之值, GC 粗產物濃度為 6.2%。

過濾所獲得的懸浮液。在旋轉蒸發器上於 20–600 毫

(76)

巴和 $60-80^{\circ}\text{C}$ 使所獲得的濾液無揮發性成份。藉由過濾分開沈澱之固體。獲得 85.2 克的無色液體。粗產物的產率為 57.4%。

藉由氣相層析法之分析（十二烷作為內標準品）以重量百分比（重量%）給予下列組成物：

3-氯丙基(三乙氧基矽烷)	1.8
3-巰丙基(三乙氧基矽烷)	52.2
$(\text{OEt})_3-(\text{CH}_2)_3-\text{Si}-\text{S}-(\text{CH}_2)_3-\text{Si}(\text{OEt})_3$	2.2

實例 4 (X = SH)：

60.9 克的 NaSH (70% 濃度具有 25 重量 % 的水) 和 750 毫升乙醇最初在室溫下引進具有玻璃雙夾套和 Hastelloy C22 蓋 + 接頭 (Buechi AG) 之高壓釜並且於 50°C 下攪拌 15 分鐘。經由壓力滴定管加入 7.5 克的 3-氯丙基(三氯矽烷) 和 150 克的 3-氯苯基(三乙氧基矽烷) 之混合物。另外 150 毫升的乙醇加至懸浮液。加熱混合物至 $105-110^{\circ}\text{C}$ 並攪拌和維持溫度 180 分鐘。然後混合物冷卻到約 55°C 和計量 1 克甲酸。15 分鐘之後，取出樣品且藉由氣相層析法分析。反應混合物的 GC 分析以面積百分比給予下列組成物：

(77)

乙醇	84.203
3-氯丙基(三乙氧基矽烷)	0.057
3-巯丙基(三乙氧基矽烷)	12.591
來自起始物質矽烷和產物矽烷的矽氧烷二聚物	0.349
$(\text{EtO})_3\text{Si}-(\text{CH}_2)_3-\text{S}-(\text{CH}_2)_3-\text{Si}-(\text{OEt})_3$	0.232
$(\text{EtO})_3\text{Si}-(\text{CH}_2)_3-\text{S}_2-(\text{CH}_2)_3-\text{Si}-(\text{OEt})_3$	0.179

根據上述之值，轉化率為 > 99% 和反應的選擇性為 94%。根據上述之值，GC 粗產物濃度為 14.9%。

過濾所獲得的懸浮液。在旋轉蒸發器上於 20–600 毫巴和 60–80°C 使所獲得的濾液無揮發性成份。藉由過濾分開沈澱的固體。獲得 141.7 克的無色液體。粗產物的產率為 90.3%。所獲得的液體具有 0.3 重量% 剩餘水含量。

藉由氣相層析法之分析（十二烷作為內標準品）以重量百分比（重量%）給予下列組成物：

3-氯丙基(三乙氧基矽烷)(GC)	0.4
3-巯丙基(三乙氧基矽烷)(GC)	77.6
$(\text{EtO})_3\text{Si}-(\text{CH}_2)_3-\text{S}-(\text{CH}_2)_3-\text{Si}-(\text{OEt})_3$ (GC)	1.5

實例 5 (X = S 和 m = 2.1)：

300 克的乙醇、96.7 克的 K_2CO_3 、33.6 克的 NaHCO_3 、37.1 克元素硫和 63.3 克的 NaSH 水合物（71% 濃度，

(78)

包含 25 重量 % 的水) 最初在室溫下引進具有玻璃雙夾套和 Hastelloy C22 蓋 + 接頭 (Buechi AG) 之高壓釜且加熱到 80°C 。 30 分鐘之後 , 慢慢地加入 500 克的 3-氯-丙基 (三乙氧基矽烷) 。 將反應器中的壓力增加到 3.5 巴 。 20 分鐘之後 , 加入 13.15 克的 Na₂S 水合物 (水含量 36 重量 %) 。 此加入重複 3 次所以總量為 52.6 克 。 另外 30 分鐘之後 , 進行冷卻且分離鹽和用乙醇洗滌 。 在減壓下於約 80 - 110°C 從產物除去溶劑 。

獲得具有 93% 的粗產率之微黃色液態產物 。

GC、HPLC 和 ²⁹Si-NMR 分析給予下列值：

3-氯丙基 (三乙氧基矽烷)	2.9 重量 %
3-巯丙基 (三乙氧基矽烷)	2.1 重量 %
(OEt) ₃ Si-(CH ₂) ₃ -S-(CH ₂) ₃ -Si-(OEt) ₃ /GC	0.1 重量 %
平均硫鏈長度 S _m /HPLC+GC	2.2
單體含量 / ²⁹ Si-NMR	93.0 重量 %

實例 6 (S = X 和 m = 2.7)：

將 300 克的乙醇、37.0 克的元素硫和 63.2 克的 NaSH 水合物 (71% 濃度 , 包含 25 重量 % 的水) 最初在室溫下引進具有玻璃雙夾套和 Hastelloy C22 蓋 + 接頭 (Buechi AG) 之高壓釜且加熱到 80°C 。 30 分鐘之後 , 慢慢地加入 500 克的 3-氯丙基 (三乙氧基矽烷) 。 將反應器中的壓力增加到 3.5 巴 。 20 分鐘之後 , 加入 13.3 克的 Na₂S 水合

(79)

物（水含量 36 重量 %）。此加入重複 3 次所以全部 53.2 克的 Na_2S 水合物存在於反應混合物中。另外 30 分鐘之後，進行冷卻且分離鹽和用乙醇洗滌。在減壓下於約 80–110°C 從產物除去溶劑。

獲得具有 98% 的粗產率之微黃色液態產物。

GC、HPLC 和 ^{29}Si -NMR 分析給予下列值：

3-氯丙基(三乙氧基矽烷)/GC	14.6 重量
3-巰丙基(三乙氧基矽烷)/GC	7.8 重量 %
$(\text{OEt})_3\text{Si}-(\text{CH}_2)_3-\text{S}-(\text{CH}_2)_3-\text{Si}-(\text{OEt})_3/\text{GC}$	0.1 重量 %
鏈長度 $S_m/\text{HPLC}+\text{GC}$	2.7
單體含量/ ^{29}Si -NMR	100 重量 %

實例 7（ $X = \text{S}$ 與 $m = 3.7$ ）：

將 300 克的乙醇、100.0 克的元素硫和 33.7 克的 NaSH 水合物（71% 濃度，包含 25 重量 % 的水）與 96.7 克 K_2CO_3 和 33.6 克的 NaHCO_3 一起最初在室溫下引進具有玻璃雙夾套和 Hastelloy C22 蓋 + 接頭（Buechi AG）之高壓釜且加熱到 80°C。30 分鐘之後，慢慢地加入 500 克的 3-氯丙基（三乙氧基矽烷）。將反應器中的壓力增加到 3.5 巴。20 分鐘之後，加入 17.6 克的 Na_2S 水合物（水含量 36 重量 %）。此加入重複 3 次所以全部 70.4 克的 Na_2S 水合物存在於反應混合物中。另外 30 分鐘之後，進行冷卻且分離鹽和用乙醇洗滌。在減壓下於約 80–110°C

(80)

從產物除去溶劑。

獲得具有 98% 的粗產率之紅色液態產物。

GC、HPLC 和 ^{29}Si -NMR 分析給予下列值：

3-氯丙基(三乙氧基矽烷)/GC	3.4 重量 %
3-巰丙基(三乙氧基矽烷)/GC	1.6 重量 %
$(\text{EtO})_3\text{Si}-(\text{CH}_2)_3-\text{S}-(\text{CH}_2)_3-\text{Si}-(\text{OEt})_3$	0.0 重量 %
平均硫鏈長度/HPLC + GC	3.7
單體含量/ ^{29}Si -NMR	98 重量 %

實例 8 (X = S 和 m = 2.67)：

將 251 克的乙醇、18.6 克的元素硫和 35.9 克的 NaSH 水合物 (71% 濃度，包含 25 重量 % 的水)、48.5 克的 K_2CO_3 和 16.9 克的 NaHCO_3 最初在室溫下引進具有攪拌器、溫度計和回流冷凝器之 3-頸燒瓶內且加熱到 80°C 。30 分鐘之後，慢慢地加入 250 克的 3-氯-丙基(三乙氧基矽烷)。60 分鐘之後，進行冷卻且分離鹽和用乙醇洗滌。在減壓下於約 $80-110^\circ\text{C}$ 從產物除去溶劑。

獲得具有 98% 的粗產率之黃色液態產物。

(81)

^1H 和 ^{29}Si -NMR 分析給予下列值：

3-氯丙基(三乙氧基矽烷)/GC	35.9 重量 %
3-巯丙基(三乙氧基矽烷)/GC	0.0 重量 %
$(\text{EtO})_3\text{Si}-(\text{CH}_2)_3-\text{S}-(\text{CH}_2)_3-\text{Si}-(\text{OEt})_3$	0.0 重量 %
平均硫鏈長度 S_m /HPLC	2.67
單體含量/ ^{29}Si -NMR	92.1 重量 %

實例 9 ($X = \text{S}$ 和 $m = 3.6$) ：

於 65°C - 70°C 最初引進且攪拌 481 克 (2 莫耳) 的 DYNASYLAN CPTEO (CPTEO : 來自 Degussa AG 的氯 - 丙基三乙氧基矽烷) 、 88 克 (2.75 莫耳) 的硫 、 120 毫升的乙醇 、 5 克的 NaHCO_3 和 5 克的 Na_2CO_3 。 一個小時期間以 4 個部分將 132 克 (2 莫耳) 的 $\text{Na}_2\text{S} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (Tessenderlo Chemie 比利時 , 水含量約 36 重量 %) 加到該批次。在預先磨細之 $\text{Na}_2\text{S} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 加入之後觀察到反應溫度微增加。批次變成深紅色。

最後一部分之 $\text{Na}_2\text{S} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 加入後一小時 , 取出第一個樣品且以 GC 調查。反應混合仍包含 12.2 重量 % 的 CPTEO。在另一小時之後 CPTEO 含量已減少到 5.6 重量 % 和在 3 個小時之後減少到 3.2 重量 %。在四個小時的反應時間之後 , 反應混合物中的 CPTEO 含量仍為 2.1 重量 % (取得全部約 20 克的反應混合物用於 GC 分析) 。在四個小時之後反應混合物具有黃橙色。

(82)

在旋轉蒸發器上（從約 200 毫巴到 < 1 毫巴之壓力，從 25°C 到 100°C 之水浴溫度）蒸餾掉乙醇和水。獲得 130 克的餾出液（水含量 37% = 48 克的水）。

藉由過濾分離鹽和用環己烷洗滌兩次和用乙醇洗滌一次。除去溶劑之後，獲得具有 497 克的下列分析數據之黃色產物：

3-氯丙基(三乙氧基矽烷)/GC	1.5 重量 %
平均硫鏈長度 S_m /HPLC	3.6
單體含量 / ^{29}Si -NMR	98.4 重量 %

實例 10 (X = S 和 $m = 3.73$)：

將下列物質最初引進 1 升反應器內：

- 481 克 (2 莫耳) 的 CPTEO，
- 91 克 (2.85 莫耳) 的硫粉，
- 120 毫升的乙醇，
- 5 克的 NaHCO_3 和
- 5 克的 NaCO_3 。

然後反應器內容物加熱到 50°C。132 克 (2 莫耳) 的 $\text{Na}_2\text{S} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (細磨，水含量約 36 重量%) 然後在 1/2 小時期間以 4 部分加至反應混合物並攪拌。發現在此加入期間反應器中的溫度輕微增加。加入 $\text{Na}_2\text{S} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 結束之後，於 68°C 攪拌反應內容物 3 小時以完成反應。

反應混合物的 GC 分析給予 2.3% 的 CPTEO 含量。

(83)

沒有冷卻，反應混合物轉移到旋轉蒸發器及分開乙醇和水。於 400 毫巴的壓力和從 70 到 96°C 的溫度下蒸餾掉 80% 的乙醇 / 水之量。在從 400 毫巴到 1 毫巴的壓力和 96°C 的溫度下蒸餾掉其餘 20% 之乙醇 / 水的量。

反應器中的 Si69/NaCl 混合物冷卻到 50°C 和然後在 5 分鐘期間加入 330 毫升緩衝去礦質水（2% 的 NaHCO_3 ）以便溶解 NaCl。

在攪拌器關掉之後，立刻發生相分離。

有機相（可檢測的微綠色）水含量為 2800 ppm。

其後，有機相在旋轉蒸發器（壓力 1 毫巴，溫度 96°C）乾燥和然後過濾。獲得 488 克的黃色產物。

得自最終產物的 GC、HPLC 和 ^{29}Si -NMR 的分析值：

3-氯丙基(三乙氧基矽烷)/GC	1.7 重量 %
平均硫鏈長度 S_m /HPLC	3.73
單體含量 / ^{29}Si -NMR	94.1 重量 %

實例 11（ $X = S$ 和 $m = 3.74$ ）：

將下列物質最初引進 1 升反應器內：

- 481 克（2 莫耳）的 CPTEO
- 91 克（2.85 莫耳）的硫粉
- 120 毫升的共沸乙醇（95% 的乙醇，5% 的水）
- 5 克的 NaHCO_3

(84)

— 5 克的 NaCO_3 。

然後反應器內容物加熱到 50°C 。132 克（2 莫耳）的 $\text{Na}_2\text{S} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ （細磨，水含量約 36 重量%）然後在 1/2 小時期間以 4 部分加至反應混合物並攪拌。發現在此加入期間反應器中的溫度輕微增加。

加入 $\text{Na}_2\text{S} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 結束之後，於 68°C 攪拌反應內容物 3 小時以完成反應。

反應混合物的 GC 分析給予 2.5% 的 CPTEO 含量。

沒有冷卻，反應混合物轉移到旋轉蒸發器及分開乙醇和水。於 400 毫巴的壓力和從 70 到 96°C 的溫度下蒸餾掉 80% 的乙醇／水之量。在從 400 毫巴到 1 毫巴的壓力和 96°C 的溫度下蒸餾掉其餘 20% 之乙醇／水的量。

反應器中的 Si69/NaCl 混合物冷卻到 50°C 和然後在 5 分鐘期間加入 330 毫升緩衝去礦質水（2% 的 NaHCO_3 ）以便溶解 NaCl。

在攪拌器關掉之後，立刻發生相分離。

有機相（可檢測的微綠色）水含量為 2800 ppm。

其後，有機相在旋轉蒸發器（壓力 1 毫巴，溫度 96°C ）乾燥和然後過濾。獲得 489 克的黃色產物。

來自最終產物的 GC、HPLC 和 ^{29}Si -NMR 之分析值

(85)

3-氯丙基(三乙氧基矽烷)/GC	2.0 重量 %
平均硫鏈長度 S_m /HPLC	3.74
單體含量 / ^{29}Si -NMR	91.0 重量 %

實例 12 ($X = S$ 和 $m = 2.16$) :

200 克的乙醇 (包含 7.5 % 的 H_2O) 、 55.0 克的 Na_2CO_3 、 5.0 克的 NaHCO_3 、 25.0 克的 Na_2S 水合物 (61 % 濃度 , 包含 37 % 的 H_2O) 、 26.4 克的元素硫和 66.05 克的 NaSH 水合物 (71 % 濃度 , 包含 29 % 的 H_2O) 最初在室溫下引進具有玻璃雙夾套和 Hastelloy C22 蓋 + 接頭 (Buechi AG) 之高壓釜且在密閉系統中加熱到 68°C 。反應器中的壓力增加。20 分鐘之後 , 以反應溫度不超過 70°C 之方式慢慢地計量 3-氯-丙基三乙氧基矽烷。計量結束之後 , 於 80°C 進行恆溫 120 分鐘。其後 , 進行冷卻 , 釋放超大氣壓壓力且分離鹽和用乙醇洗滌。在減壓下於約 70°C 從產物除去溶劑。

獲得具有 94 % 的粗產率之微黃色產物。

GC、HPLC 和 ^{29}Si -NMR 分析給予下列值 :

(86)

3-氯丙基(三乙氧基矽烷)/GC	1.9 重量 %
3-巰丙基(三乙氧基矽烷)/GC	1.6 重量 %
$(\text{EtO})_3\text{Si}-(\text{CH}_2)_3-\text{S}-(\text{CH}_2)_3-\text{Si}-(\text{OEt})_3$	0.3 重量 %
平均硫鏈長度/HPLC+GC	2.16
單體含量/ ^{29}Si -NMR	100 重量 %

實例 13 (X = S 和 m = 3.71)

150 克的乙醇 (包含 7.5 % 的 H_2O) 、 34.0 克的 Na_2CO_3 、 55.0 克的 Na_2S 水合物 (61 % 濃度 , 包含 37 % 的 H_2O) 、 68.0 克的元素硫和 25.75 克的 NaSH 水合物 (71 % 濃度 , 包含 29 % 的 H_2O) 最初在室溫下引進具有玻璃雙夾套和 Hastelloy C22 蓋 + 接頭 (Buechi AG) 之高壓釜且在密閉系統中加熱到 68°C 。反應器中的壓力增加。20 分鐘之後 , 以反應溫度不超過 70°C 之方式慢慢地計量 3-氯-丙基三乙氧基矽烷。計量結束之後 , 於 74°C 進行恆溫 120 分鐘。其後 , 進行冷卻 , 釋放超大氣壓壓力且分離鹽和用乙醇洗滌。在減壓下於約 70°C 從產物除去溶劑。

獲得具有 94.5 % 的粗產率之微黃色產物。

GC、HPLC 和 ^{29}Si -NMR 分析給予下列值：

(87)

3-氯丙基(三乙氧基矽烷)/GC	2.5 重量 %
3-巰丙基(三乙氧基矽烷)/GC	0.2 重量 %
$(\text{EtO})_3\text{Si}-(\text{CH}_2)_3-\text{S}-(\text{CH}_2)_3-\text{Si}(\text{OEt})_3/\text{GC}$	0.1 重量 %
平均硫鏈長度/HPLC+GC	3.71
單體含量/ ^{29}Si -NMR	97.2 重量 %

實例 14 (X = S 和 m = 3.62) :

150 克的乙醇 (包含 7.5% 的 H_2O)、34.0 克的 Na_2CO_3 、55.0 克的 Na_2S 水合物 (61% 濃度, 包含 37% 的 H_2O)、68.0 克的元素硫和 25.75 克的 NaSH 水合物 (71% 濃度, 包含 29% 的 H_2O) 最初在室溫下引進具有玻璃雙夾套和 Hastelloy C22 蓋 + 接頭 (Buechi AG) 之高壓釜且在密閉系統中加熱到 68°C 。反應器中的壓力增加。20 分鐘之後, 以反應溫度不超過 70°C 之方式慢慢地計量 3-氯-丙基三乙氧基矽烷。計量結束之後, 於 74°C 進行恆溫 120 分鐘。其後, 進行冷卻, 釋放超大氣壓壓力且分離鹽和用乙醇洗滌。在減壓下於約 70°C 從產物除去溶劑。

獲得具有 94% 的粗產率之微黃色產物。

GC、HPLC 和 ^{29}Si -NMR 分析給予下列值:

3-氯丙基(甲基二乙氧基矽烷)/GC	4.0 重量 %
平均硫鏈長度/HPLC + GC	3.62

(88)

實例 15 (X = SH) :

將 52 克的 NaSH (70% 濃度具有 25 重量 % 的水) 與 500 毫升的乙醇 (Seccosolv 品質, 不超過 0.02% 水) 一起在室溫下最初引進具有玻璃雙夾套和 Hastelloy C22 蓋 + 接頭 (Buechi AG) 之高壓釜和關閉高壓釜。懸浮液加熱到 55°C 經 20 分鐘。將 100 克的 3-氯丙基 (二甲基乙氧基矽烷) 和 5 克的 3-氯丙基 (二甲基氯矽烷) 的混合物經由泵計量進入懸浮液內。然後另外 300 毫升的乙醇 (Seccosolv 品質, 不超過 0.02% 水) 經泵加至混合物。混合物加熱到 93°C 並攪拌和維持溫度 180 分鐘。然後冷卻混合物且打開高壓釜。排放反應器內容物且過濾。用甲苯洗滌濾餅。粗產物的 GC 分析以面積 % 給予下列組成物 :

乙醇	79.1
甲苯	15.5
3-氯丙基 (二甲基乙氧基矽烷) / GC	0.5
3-巰丙基 (二甲基乙氧基矽烷) / GC	3.5
矽氧烷二聚物	0.03
$(\text{EtO})_3\text{Si}-(\text{CH}_2)_3-\text{S}_x-(\text{CH}_2)_3-\text{Si}-(\text{OEt})_3$	0.2

根據上述之值, 轉化率為 88% 和反應的選擇性為 94%。

在旋轉蒸發器上使濾液無揮發性成份。用甲苯溶解殘餘物和過濾。用甲苯徹底地洗滌濾餅及在旋轉蒸發器上使

(89)

濾液無揮發性成份。獲得 82.5 克的液態最終產物。

實例 16 (X = SH) :

將 59.4 克的 NaSH (70% 濃度具有 25 重量 % 的水) 與 500 毫升的乙醇在室溫下最初引進具有玻璃雙夾套和 Hastelloy C22 蓋 + 接頭 (Buechi AG) 之高壓釜和關閉高壓釜。懸浮液加熱到 50°C 經 15 分鐘。將 100 克的 3-氯丙基 (二甲基乙氧基矽烷) 和 15 克的 3-氯丙基 (二甲基氯矽烷) 的混合物經由泵計量進入懸浮液內。然後經泵加入另外 100 毫升的乙醇。將混合物加熱到 95°C 並攪拌和維持溫度 150 分鐘。然後冷卻混合物且打開高壓釜。排放反應器內容物, 加入 1.4 克的甲酸, 進行攪拌 15 分鐘和然後進行過濾。用乙醇洗滌濾餅且在旋轉蒸發器上使濾液無溶劑。單離 108.7 克的液態最終產物。

實例 17 (X = SH) :

將 100 克的 NaSH (70% 濃度具有 24 重量 % 的水) 與 300 克的乙醇和 25 克的乙酸在室溫下最初引進具有玻璃雙夾套和 Hastelloy C22 蓋 + 接頭 (Buechi AG) 之高壓釜和關閉高壓釜。懸浮液加熱到 50°C 經 15 分鐘。將 317 克的 3-氯丙基 (甲基二乙氧基矽烷) 經由泵計量進入懸浮液內。混合物加熱到 73°C 並攪拌和維持溫度 180 分鐘。然後冷卻混合物到 50°C 且打開高壓釜。粗產物的 GC 分析以面積百分比給予下列組成物:

(90)

乙 醇	38.1
3-氯丙基(甲基二乙氧基矽烷)	0.9
3-巯丙基(甲基二乙氧基矽烷)	48.4

根據上述之值，轉化率為 98%。

排放反應器內容物，與 400 克的戊烷混合和過濾。用戊烷洗滌濾餅。獲得 1113 克的濾液。

所獲得的濾液用乙酸中和。在旋轉蒸發器上於 20—600 毫巴和 60—80℃ 下使所獲得的產物溶液無揮發性成份。藉由過濾分離沈澱的固體。獲得 251.4 克的無色液體。

實例 18 (X = SH) :

將 100 克的 NaSH (71% 濃度具有 24 重量 % 的水) 與 400 克的乙醇 (水含量 5 重量 %) 和 18 克的乙酸在室溫下最初引進具有玻璃雙夾套和 Hastelloy C22 蓋 + 接頭 (Buechi AG) 之高壓釜和關閉高壓釜。懸浮液加熱到 50℃ 經 15 分鐘。將 240 克的 3-氯丙基 (三乙氧基矽烷) 經由泵計量進入懸浮液內。混合物加熱到 80℃ 並攪拌和維持溫度 180 分鐘。然後混合物冷卻到 51℃ 且打開高壓釜。排放反應器內容物且過濾。用乙醇 (水含量 5 重量 %) 洗滌濾餅。獲得 1049.9 克的濾液。濾液的 GC 分析以重量 % 給予下列組成物 (內標準品為甲苯) :

(91)

乙醇	55.1
3-氯丙基(三乙氧基矽烷)	2.1
3-巰丙基(三乙氧基矽烷)	16.4
$(\text{EtO})_3\text{Si}-(\text{CH}_2)_3-\text{S}-(\text{CH}_2)_3-\text{Si}-(\text{OEt})_3$	0.2
$(\text{EtO})_3\text{Si}-(\text{CH}_2)_3-\text{S}_2-(\text{CH}_2)_3-\text{Si}-(\text{OEt})_3$	2.1

根據上述之值（重量％），轉化率為 90％及反應的選擇性為 88％。根據上述之值，粗產物產率為 95％。

實例 19（X = SH）：

將 100 克的 NaSH（71％濃度具有 24 重量％的水）與 400 克的乙醇（水含量 5 重量％）、46 克的 NaHCO_3 、5.05 克的 Na_2CO_3 和 18 克的乙酸在室溫下最初引進具有玻璃雙夾套和 Hastelloy C22 蓋 + 接頭（Buechi AG）之高壓釜和關閉高壓釜。懸浮液加熱到 51℃ 經 15 分鐘。將 240 克的 3-氯丙基（三乙氧基矽烷）經由泵計量進入懸浮液內。混合物加熱到 81℃ 並攪拌和維持溫度 90 分鐘。然後混合物冷卻到 44℃ 且打開高壓釜。排放反應器內容物且過濾。用乙醇（水含量 5 重量％）洗滌濾餅。獲得 1081.2 克的濾液。濾液的 GC 分析以重量％給予下列組成物（內標準品為甲苯）：

(92)

乙醇	54
3-氯丙基(三乙氧基矽烷)	2.2
3-巰丙基(三乙氧基矽烷)	15.7
$(\text{EtO})_3\text{Si}-(\text{CH}_2)_3-\text{S}-(\text{CH}_2)_3-\text{Si}-(\text{OEt})_3$	0.2
$(\text{EtO})_3\text{Si}-(\text{CH}_2)_3-\text{S}_2-(\text{CH}_2)_3-\text{Si}-(\text{OEt})_3$	2.9

根據上述之值（重量％），轉化率為 > 89% 和反應的選擇性為 83.5%。根據上述之值，粗產物產率為 95%。

實例 20 (X = SH)：

將 100 克的 NaSH（71% 濃度具有 24 重量％的水）與 400 克的乙醇（水含量 5 重量％）、46 克的 NaHCO_3 、5.05 克的 Na_2CO_3 和 18 克的乙酸在室溫下最初引進具有玻璃雙夾套和 Hastelloy C22 蓋 + 接頭（Buechi AG）之高壓釜和關閉高壓釜。懸浮液加熱到 51°C 經 15 分鐘。將 240 克的 3-氯丙基（三乙氧基矽烷）經由泵計量進入懸浮液內。混合物加熱到 81°C 並攪拌和維持溫度 120 分鐘。然後混合物冷卻到 44°C 且打開高壓釜。排放反應器內容物且過濾。用乙醇（水含量 5 重量％）洗滌濾餅。獲得 1052.9 克的濾液。濾液的 GC 分析以重量％給予下列組成物（內標準品為甲苯）：

(93)

乙 醇	52.4
3-氯丙基(三乙氧基矽烷)	1
3-巰丙基(三乙氧基矽烷)	16.8
$(\text{EtO})_3\text{Si}-(\text{CH}_2)_3-\text{S}-(\text{CH}_2)_3-\text{Si}-(\text{OEt})_3$	0.2
$(\text{EtO})_3\text{Si}-(\text{CH}_2)_3-\text{S}_2-(\text{CH}_2)_3-\text{Si}-(\text{OEt})_3$	0.9

根據上述之值（重量％），轉化率為 95％和反應的選擇性為 94％。

實例 21（X = SH）：

將 100 克的 NaSH（71％濃度具有 24 重量％的水）與 400 克的乙醇、23 克的 $\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 、17 克的 KH_2PO_4 和 18 克的乙酸在室溫下最初引進具有玻璃雙夾套和 Hastelloy C22 蓋 + 接頭（Buechi AG）之高壓釜和關閉高壓釜。

懸浮液加熱 15 分鐘。在 40 和 50℃ 之間 240 克的 3-氯丙基（三乙氧基矽烷）經由計量進入懸浮液內。混合物加熱到 89℃ 並攪拌和維持溫度 90 分鐘。然後冷卻混合物到 50℃，且打開高壓釜。排放反應器內容物且過濾。用乙醇洗滌濾餅。獲得 1109.2 克的濾液。過濾的粗產物溶液之 GC 分析給予，重量％（內標準品為甲苯）：

(94)

乙 醇	57.4
3-氯丙基(三乙氧基矽烷)	2.2
3-巯丙基(三乙氧基矽烷)	14.3
$(\text{EtO})_3\text{Si}-(\text{CH}_2)_3-\text{S}-(\text{CH}_2)_3-\text{Si}-(\text{OEt})_3$	0.3
$(\text{EtO})_3\text{Si}-(\text{CH}_2)_3-\text{S}_2-(\text{CH}_2)_3-\text{Si}-(\text{OEt})_3$	2.8

在反應之粗產物中，>90 重量%之所使用的矽烷以未水解之形式存在。

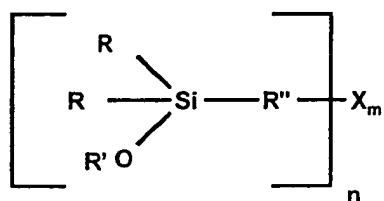
根據表中所述之值（重量%），轉化率為 89% 及反應的選擇性為 82%。

七、指定代表圖：

(一)、本案指定代表圖為：無

(二)、本代表圖之元件代表符號簡單說明：無

八、本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式：式(I)



(此處由本局於收
文時黏貼條碼)

修正
補充 849580
79年3月22日

發明專利說明書

(本申請書格式、順序及粗體字，請勿任意更動，※記號部分請勿填寫)

公告本

※申請案號：95107447

※申請日期：95年03月06日

※IPC分類：C 07 F 7/18 (2006.01)

一、發明名稱：

(中) 有機矽烷的製法

(英) Process for the preparation of organosilanes

二、申請人：(共 1 人)

1. 姓名：(中) 贏創德固賽有限責任公司

(英) EVONIK DEGUSSA GMBH

代表人：(中) 1. 賀許 漢斯 2. 雪佛 馬修斯

(英) 1. HIRSCH, HANS-LUDWIG 2. SCHAEFER, MATTHIAS

地址：(中) 德國艾森瑞林豪瑟街 1-11 號

(英) Rellinghauser Strasse 1-11, 45128 Essen, Germany

國籍：(中英) 德國 GERMANY

三、發明人：(共 6 人)

1. 姓名：(中) 卡斯頓 柯斯

(英) KORTH, KARSTEN

國籍：(中) 德國

(英) GERMANY

2. 姓名：(中) 菲力普 艾柏特

(英) ALBERT, PHILIPP

國籍：(中) 德國

(英) GERMANY

3. 姓名：(中) 英格 凱佛

(英) KIEFER, INGO

國籍：(中) 德國

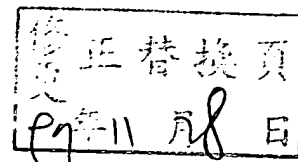
(英) GERMANY

4. 姓名：(中) 艾伯特 福瑞斯

(英) FRINGS, ALBERT

國籍：(中) 德國

(3)



其中

R 為相同或不同且為 C_1-C_8 -烷基基團，較佳為 CH_3 或 CH_2CH_3 、 C_1-C_8 -烯基、 C_1-C_8 -芳基或 C_1-C_8 -芳烷基基團或 OR' 基團，

R' 為相同或不同且為支鏈或直鏈單價 C_1-C_{24} -，較佳為 C_1-C_4 -或 $C_{12}-C_{18}$ -烷基或-烯基基團，特佳為 CH_2CH_3 、芳基基團、芳烷基基團、氫 (-H)、烷基醚基團 $O-(CR^{III}_2)$ -O-Alk 或 $O-(CR^{III}_2)_y-O-Alk$ 或烷基多醚基團 $O-(CR^{III}_2O)_y-Alk$ 或 $O-(CR^{III}_2-CR^{III}_2-O)_y-Alk$ ，其中 $y=2-20$ ，較佳 $2-10$ ，特佳 $3-6$ ， R^{III} 彼此獨立地為 H 或烷基基團，較佳 CH_3 基團，和 Alk 為支鏈或直鏈之飽和或不飽和脂族、芳香族或混合的脂族／芳香族單價 C_1-C_{30} -，較佳為 C_2-C_{20} -，特佳為 C_6-C_{18} -，非常特佳為 $C_{10}-C_{18}$ -烴基團，

R'' 為支鏈或直鏈之飽和或不飽和脂族、芳香族或混合的脂族／芳香族二價 C_1-C_{30} -，較佳為 C_1-C_{20} -，特佳為 C_1-C_{10} -，非常特佳為 C_1-C_7 -烴基團，其隨意地經 F、Cl、Br、I、HS、 NH_2 或 NHR' 取代，

$X=S$ ，如果 $n=2$ 和 m 為從 1.5 到 4.5 之平均硫鏈長，和

$X=SH$ ，如果 $n=1$ 和 $m=1$ ，

其係藉由使式 II 之（鹵有機基）烷氧基矽烷

(6)

97.11.28

進 50 毫升燒瓶內，於 320℃、在用 Sicapent 乾燥的氮流（30 毫升／分鐘）下加熱 2 小時，然後使在氮流下靜置另外 30 分鐘。溼載體氣體經由管連接從燒瓶通過到 U—管。在燒瓶和 U—管之間可能的冷凝在加熱相期間借助熱吹氣機驅除。再稱重 U—管且從硫化劑釋出的水量藉由重量分析測定。

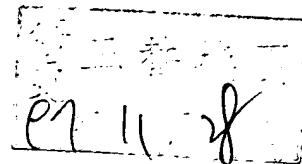
通式 I 之化合物或通式 I 之化合物的混合物可在根據本發明之製備有機矽烷的方法中形成。

在根據本發明方法中形成的通式 I 之化合物或通式 I 之化合物的混合物可具有少於 3 重量%，較佳少於 2 重量%，特佳少於 1 重量%，非常特佳少於 0.5 重量% 之水，根據 DIN EN ISO 12937 測定，包括碘反滴定以便區別 H₂O 和 HS 種類（H₂S 等等）。

式 I 和 II 中之烷基多醚基可包含伸乙烷氧基（CH₂-CH₂-O）和伸丙烷氧基單元，例如（CH（CH₃）-CH₂-O）或（CH₂-CH（CH₃）-O）。

烷基多醚基 O-(CR^{III}₂O)_y-Alk 或 O-(CR^{III}₂-CR^{III}₂O)_y-Alk 可為
 O-(CH₂-CH₂O)₂-C₈H₁₇, O-(CH₂-CH₂O)₃-C₈H₁₇, O-(CH₂-CH₂O)₄-C₈H₁₇, O-(CH₂-CH₂O)₅-C₈H₁₇, O-(CH₂-CH₂O)₆-C₈H₁₇, O-(CH₂-CH₂O)₇-C₈H₁₇,

O-(CH(CH₃)-CH₂O)₂-C₈H₁₇, O-(CH(CH₃)-CH₂O)₃-C₈H₁₇, O-(CH(CH₃)-CH₂O)₄-C₈H₁₇, O-(CH(CH₃)-CH₂O)₅-C₈H₁₇, O-(CH(CH₃)-



(鹵有機基) 烷氧基矽烷可為式 II 之 (鹵有機基) 烷氧基矽烷或式 II 之 (鹵有機基) 烷氧基矽烷的混合物。

添加劑可為在反應之前、期間或之後加入。

添加劑可為非醇類溶劑。較佳可使用為純或技術等級品質之烷類，例如，戊烷、己烷、環己烷、庚烷或辛烷，

醚，例如，乙醚、四氫呋喃、1,2-二甲氧基乙烷、二噁烷、二噁茂烷、乙二醇類或丙二醇類，

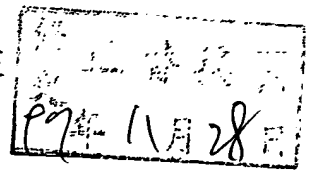
芳香族溶劑，例如，苯、甲苯、o-二甲苯、m-二甲苯或 p-二甲苯，或

含羰基溶劑，例如，二甲基甲醯胺，作為非醇類溶劑之添加劑。

在反應開始及／或反應期間及／或反應結束時，極性、質子、非質子、鹼性或酸性添加劑可加至反應混合物中。

添加劑可為例如， H_2S 、(鹼金屬離子) H_2PO_4 、(鹼金屬離子) $_2HPO_4$ 、(鹼金屬離子) $_3PO_4$ 、(鹼金屬離子) HCO_3 、(鹼金屬離子) $_2CO_3$ 、(鹼金屬離子) $_2SO_4$ 或 (鹼金屬離子) HSO_4 。較佳可使用 KH_2PO_4 、 K_2HPO_4 、 $KHCO_3$ 、 $NaHCO_3$ 、 K_2CO_3 或 Na_2CO_3 。

根據本發明方法的粗產物之產率可為大於 80%，較佳大於 85%，特佳大於 90%，非常特佳大於 95%，以有關所使用的 (鹵有機基) 烷氧基矽烷之量的理論產率為基準。



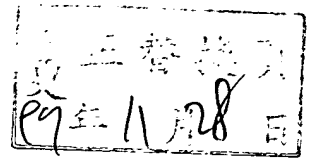
) 烷氧基矽烷的莫耳量總和之從 1 莫耳 % 至 50 莫耳 % , 較佳從 5 至 30 莫耳 % , 特佳從 5 至 20 莫耳 % , 非常特佳從 5 至 10 莫耳 % 。

小於化學計量上所需之量的硫化劑之量可導致不完全轉化。結果, 產物後來可被起始物質污染或需要複雜的純化以便使起始物質和產物彼此分離。

可使用具有 1 至 24 個, 較佳 1 至 6 個, 特佳 1 至 4 個碳原子之一級、二級或三級醇類作為醇。

可使用式 $\text{HO}-(\text{CR}^{\text{IV}}_2)_x-\text{O}-\text{Alk}$ 或 $\text{HO}-(\text{CR}^{\text{IV}}_2)_y-\text{O}-\text{Alk}$ 之烷基醚類或式 $\text{HO}-(\text{CR}^{\text{IV}}_2\text{O})_y-\text{Alk}$ 或 $\text{HO}-(\text{CR}^{\text{IV}}_2-\text{CR}^{\text{IV}}_2-\text{O})_y-\text{Alk}$ 之烷基多醚類, 其中 $y=2-20$, 較佳 $2-10$, 特佳 $3-6$, R^{IV} 彼此獨立地為 H 或烷基基團, 較佳為 CH_3 基團, 和 Alk 為支鏈或直鏈之飽和或不飽和脂族、芳香族或混合的脂族/芳香族單價 C_1-C_{30} , 較佳為 C_2-C_{20} , 特佳為 C_6-C_{18} , 非常特佳為 $\text{C}_{10}-\text{C}_{18}$ -烴基團, 作為醇。

可使用之一級、二級或三級醇類為甲醇、乙醇、n-丙醇、i-丙醇、i-丁醇、n-丁醇、十二醇、十四醇、十六醇或十八醇。可使用之烷基多醚為 $\text{HO}-(\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O})_a-\text{C}_b\text{H}_{2b+1}$, 其中 a 為從 2 至 20, 較佳 2-10, 特佳 2-8, 非常特佳 3-6, 和 $b=1-30$, 較佳 2-20, 特佳 6-18, 非常特佳 10-18。



去。可加入和使用熟習該技藝者已知的水共沸添加劑（共沸形成劑）以便在高溫真空中不僅分開溶劑且也分開水。存在於粗產物中之水可在高溫真空中從粗產物或最終產物除去。熟習該技藝者已知的輔助物和裝置可用於分開溶劑、共沸形成劑和水。

較佳可使用豎管蒸發器、平管蒸發器、傾斜蒸發器、降膜式蒸發器、板型蒸發器、吹管蒸發器、旋轉蒸發器、離心蒸發器、螺桿蒸發器、薄膜蒸發器和薄膜汽提塔。

反應可在抗蝕或對腐蝕敏感的反應容器或高壓釜中產生。

反應較佳可在例如玻璃、特夫綸、陶瓷化或塗佈之鋼、赫史特合金或鈿之抗蝕或對腐蝕敏感的反應容器或高壓釜中產生。

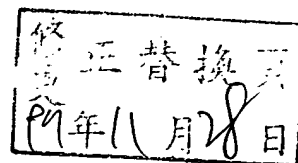
溶劑／水混合物可較佳在減壓下從粗產物懸浮液移除，和所產生的懸浮液（包含的通式 I 之有機矽烷）可較佳藉由離心、傾析或過濾從固體分離。

溶劑／水混合物可在從 800 毫巴到 10 毫巴的壓力下較佳藉由蒸餾移除。溶劑／水混合物可包含乙醇。

所產生的懸浮液可包含 $Me(Hal)$ （例如 $NaCl$ ）、緩衝鹽和通式 I 之有機矽烷。

溶劑可從粗產物懸浮液移除，包含通式 (I) 之有機矽烷和固體 $Me(Hal)$ 的混合物可與包含至少一種緩衝劑之水混合，和所形成之相可被分離。

粗產物懸浮液之處理可包括固體成份的過濾和分離。



(19)

粗產物懸浮液之處理可包括揮發性成份之蒸餾和分離。粗產物懸浮液之處理可包括首先蒸餾和然後過濾。粗產物懸浮液之處理可包括首先過濾和然後蒸餾。粗產物懸浮液之處理可包括首先過濾，然後蒸餾和其後另一過濾。

反應後所存在之含鹽粗產物懸浮液可在大氣壓或減壓，較佳在介於 1 和 700 毫巴之間，特佳介於 5 和 500 毫巴之間，非常特佳介於 10 和 250 毫巴之間的減壓下處理。

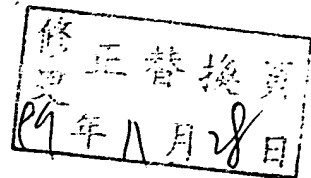
反應後所存在之含鹽粗產物懸浮液可於室溫或高溫，較佳介於 20 和 200°C 之間，特佳介於 40 和 150°C 之間，非常特佳介於 50 和 100°C 之間處理。

產物和固體的混合物可在處理期間形成。產物和醇的混合物可在處理期間形成。產物、醇和水的混合物可在處理期間形成。產物 and 水的混合物可在處理期間形成。在產物、固體和水的混合物可處理期間形成。在處理期間，產物、Me (Hal) (例如氯化鈉)、和水的混合物可形成。產物、Me (Hal) (例如氯化鈉)、醇和水的混合物可在處理期間形成。

水可被加至產物及／或固體及／或醇及／或水的混合物。

水可以從 1 至 200 重量%，較佳從 1 至 100 重量%，特佳從 5 至 75 重量%，非常特佳從 5 至 50 重量%之量加入，以產物為基準。

水可為去礦質水。水可包含緩衝劑，例如碳酸氫鈉或碳酸鈉。水之緩衝劑含量可為 1 重量% - 20 重量%，較



佳 2 重量 % - 5 重量 %。

加入之水可具有介於 3 和 11 之間，較佳介於 4 和 10 之間，特佳介於 5 和 9 之間，非常特佳介於 7 和 9 之間的 pH。

加入之水的 pH 可藉由緩衝劑，例如 NaHCO_3 調整。

固體較佳可存在於水相中。鹽 $\text{Me}(\text{Hal})$ ，例如氯化鈉，較佳可存在於水相中。

產物可藉由相分離從含鹽水相分離。相分離之後，產物可從含鹽水相分離。分開含鹽相之後，可乾燥產物。

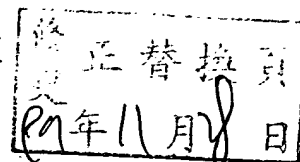
在製備通式 I 之有機矽烷（其中 $\text{X}=\text{SH}$ ， $m=1$ 和 $n=1$ ）的第一個較佳體系中，可使用硫化氫鹼金屬作為含水硫化劑。

在此第一個體系中，選自 H_2S 、 CO_2 、（鹵有機基）鹵矽烷或能夠在介於 5 和 9 之間的 pH 範圍將質子可逆地或不可逆地供予至鹼金屬醇化物之化合物的添加劑可在反應之前、期間或之後加至反應混合物中。

在通式 I 之有機矽烷（其中 $\text{X}=\text{SH}$ ）的製備中，與醇類組合而釋出有機或無機酸類之化合物可在反應之前、期間及／或結束時以添加劑加入。

在通式 I 之有機矽烷（其中 $\text{X}=\text{SH}$ ）的製備中，醇類之量可為所使用之矽烷成分的至少 10 體積 %，較佳從 10 至 800 體積 %，特佳從 50 至 500 體積 %，非常特佳從 100 至 300 體積 %。

於醇類存在下釋出無機酸類之化合物可為氯矽烷。氯



(47)

物之組成、醇類和添加劑之量影響。

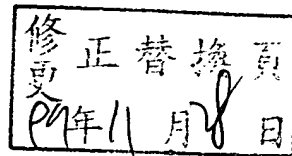
在通式 I 之有機矽烷（其中 $X=S$ 和 $m=3.5-4.5$ ）的製備中所使用之適當（鹵有機基）烷氧基矽烷和添加劑的混合物可在硫化劑加入之前製備，視所使用之裝置和所要的效果，在一些情況中彼此獨立地可被影響，例如反應的選擇性、反應期間、反應器通過料量、（鹵有機基）烷氧基矽烷和硫化劑彼此的反應， $X=S_m$ 中之值 m 、硫化鹼金屬和硫的反應、反應物質或方法順序而定。

在通式 I 之有機矽烷（其中 $X=S$ 和 $m=3.5-4.5$ ）的製備中所使用之硫化劑、硫和添加劑的混合物可在（鹵有機基）烷氧基矽烷加入之前製備，視所使用之裝置和所要的效果，在一些情況中彼此獨立地可被影響、反應物質或方法順序而定。

通式 I 之有機矽烷（其中 $X=S$ 和 $m=3.5-4.5$ ）的製備中所使用之（鹵有機基）烷氧基矽烷的品質可根據水解 Si-鹵化物鍵之量評估。

在通式 I 之有機矽烷（其中 $X=S$ 和 $m=3.5-4.5$ ）之製備中，在式 II 之（鹵有機基）烷氧基矽烷中可水解 Si-鹵化物之量，其可藉由該分析方法測定，可為介於 2 和 10 000 毫克／公斤之間，較佳介於 10 和 1000 毫克／公斤之間，特佳介於 10 和 100 毫克／公斤之間，非常特佳介於 10 和 50 毫克／公斤之間。

在通式 I 之有機矽烷（其中 $X=S$ 和 $m=1.5-4.5$ ）的製備中，包含所使用之鹵有機基（烷氧基矽烷）和添加劑



莫耳 %，較佳少於 5 莫耳 %，特佳少於 2 莫耳 %。

在通式 I 之有機矽烷（其中 $X=S$ 和 $m=3.5-4.5$ ）之製備中，殘餘鹵有機基（烷氧基矽烷）起始物質之量，經由反應條件之選擇，可為少於 10 重量 %，較佳少於 5 重量 %，特佳少於 2 重量 %，非常特佳少於 1.5 重量 %。

在第二個體系中，溶劑／水混合物可較佳在減壓下從粗產物懸浮液移除，和所產生之懸浮液（包含已形成的通式 I 之有機矽烷）可較佳藉由離心、傾析或過濾從固體分離。

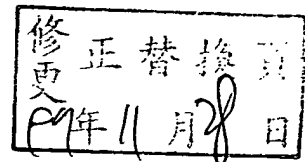
溶劑／水混合物可在從 800 毫巴到 10 毫巴的壓力下較佳藉由蒸餾移除。溶劑／水混合物可包含乙醇。

所產生的懸浮液可包含 $Me(Hal)$ （例如 $NaCl$ ）緩衝鹽類和通式 I 之有機矽烷。

溶劑可從粗產物懸浮液移除，包含通式 (I) 之有機矽烷和固體 $Me(Hal)$ 的混合物與包含至少一種緩衝劑之水混合，和所形成之相可被分離。

粗產物懸浮液之處理可包括固體成份的過濾和移除。粗產物懸浮液之處理可包括揮發性成份之蒸餾和移除。粗產物懸浮液之處理可包括首先蒸餾和然後過濾。粗產物懸浮液之處理可包括首先過濾和然後蒸餾。粗產物懸浮液之處理可包括首先過濾，然後蒸餾和其後另一過濾。

反應後存在之含鹽粗產物懸浮液可在大氣壓或減壓，較佳在介於 1 和 700 毫巴之間，特佳介於 5 和 500 毫巴之間，非常特佳介於 10 和 250 毫巴之間的減壓下處理。



反應後存在之含鹽產物懸浮液可於室溫或高溫，較佳介於 20 和 200℃ 之間，特佳介於 40 和 150℃ 之間，非常特佳介於 50 和 100℃ 之間處理。

在處理期間，產物和固體的混合物可形成。在處理期間，產物和醇的混合物可形成。在處理期間，產物、醇和水的混合物可形成。在處理期間，產物 and 水的混合物可形成。在處理期間，產物、固體和水的混合物可形成。在處理期間，產物、Me (Hal) (例如氯化鈉) 和水的混合物可形成。在處理期間，產物、Me (Hal) (例如氯化鈉) 醇和水的混合物可形成。

水可被加至產物及／或固體及／或醇及／或水的混合物。

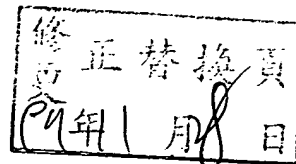
水可以從 1 至 200 重量%，較佳從 1 至 100 重量%，特佳從 5 至 75 重量%，非常特佳從 5 至 50 重量% 之量加入，以產物為基準。

水可為去礦質水。水可包含一種緩衝劑，例如碳酸氫鈉或碳酸鹽鈉。水之緩衝劑含量可為 1 重量% - 20 重量%，較佳 2 重量% - 5 重量%。

加入之水可具有介於 3 和 11 之間，較佳介於 4 和 10 之間，特佳介於 5 和 9 之間，非常特佳介於 7 和 9 之間的 pH。

加入之水的 pH 可藉由緩衝劑，例如 NaHCO₃ 調整。

固體較佳可存在於水相中。鹽 Me (Hal)，例如氯化鈉，較佳可存在於水相中。



溶劑可從粗產物懸浮液移除，包含通式 (I) 之有機矽烷和固體 $\text{Me}(\text{Hal})$ 的混合物可與包含至少一種緩衝劑之水混合，和所形成之相可被分離。

粗產物懸浮液之處理可包括固體成份的過濾和移除。粗產物懸浮液之處理可包括揮發性成份之蒸餾和移除。粗產物懸浮液之處理可包括首先蒸餾和然後過濾。粗產物懸浮液之處理可包括首先過濾和然後蒸餾。粗產物懸浮液之處理可包括首先過濾，然後蒸餾和其後另一過濾。

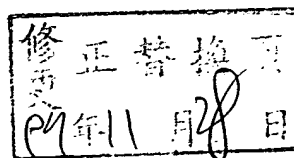
反應後存在之含鹽粗產物懸浮液可在大氣壓或減壓，較佳在介於 1 和 700 毫巴之間，特佳介於 5 和 500 毫巴之間，非常特佳介於 10 和 250 毫巴之間的減壓下處理。

反應後存在之含鹽粗產物懸浮液可於室溫或高溫，較佳介於 20 和 200°C 之間，特佳介於 40 和 150°C 之間，非常特佳介於 50 和 100°C 之間處理。

在處理期間，產物和固體的混合物可形成。在處理期間，產物和醇的混合物可形成。在處理期間，產物、醇和水可形成的混合物。在處理期間，產物 and 水的混合物可形成。在處理期間，產物、固體和水的混合物可形成。在處理期間，產物、 $\text{Me}(\text{Hal})$ ，例如氯化鈉、和水的混合物可形成。在處理期間，產物、 $\text{Me}(\text{Hal})$ ，例如氯化鈉、醇和水的混合物可形成。

水可被加至產物及／或固體及／或醇類及／或水的混合物。

水可以從 1 至 200 重量%，較佳從 1 至 100 重量%，



特佳從 5 至 75 重量 %，非常特佳從 5 至 50 重量 % 之量加入，以產物為基準。

水可為去礦質水。水可包含一種緩衝劑，例如碳酸氫鈉或碳酸鹽鈉。水之緩衝劑含量可為 1 重量 % - 20 重量 %，較佳 2 重量 % - 5 重量 %。

加入之水可具有介於 3 和 11 之間，較佳介於 4 和 10 之間，特佳介於 5 和 9 之間，非常特佳介於 7 和 9 之間的 pH。

加入之水的 pH 可藉由緩衝劑，例如 NaHCO_3 調整。

固體較佳可存在於水相中。鹽 $\text{Me}(\text{Hal})$ ，例如氯化鈉，較佳可存在於水相中。

產物可藉由相分離從含鹽水相分離。相分離之後，可從含鹽水相分離產物。從含鹽相分離之後，可乾燥產物。

根據本發明之方法具有使用容易計量、商品固體，例如含水硫化氫鈉或硫化鈉作為硫化劑之優點。

根據本發明之方法此外具有使用習知含水硫化原料商品之優點。與藉由複雜步驟乾燥之硫化氫鹼金屬（例如乾燥到 < 3 重量 %）比較，不特別地製備這些含水原料是有利的。

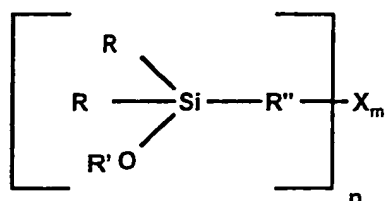
一個優點為減少或甚至不存在由於水含量存在之自發著火硫化原料。結果，他們可在空氣下比較安全地分配、轉移和處理。此節省額外努力和工廠及安全裝置中技術上的安裝。減少技術操作員由於溢出硫化氫鹼金屬或硫化鹼金屬 Me_2S 所造成之陰燃和其在空氣中的氧化作用而發展

修正替換頁
97年11月28日

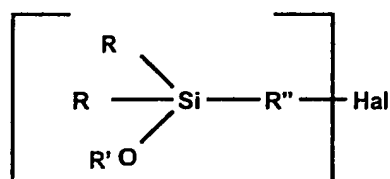
五、中文發明摘要

發明名稱：有機矽烷的製法

本發明係有關通式 I 之有機矽烷的製法，



其係藉由使式 II 之（鹵有機基）烷氧基矽烷

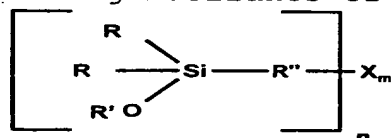


與選自硫化氫鹼金屬、硫化鹼金屬 Me_2S 、多硫化鹼金屬 Me_2S_g 和其任何所要之組合的硫化劑，和隨意額外地與硫及／或與 H_2S ，在醇類中反應， Me_2S 或 Me_2S_g 包含大於 10 重量 % 的水和硫化氫鹼金屬包含大於 3 重量 % 的水。

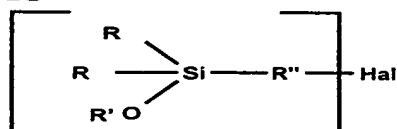
六、英文發明摘要

Process for the preparation of organosilanes

The invention relates to a process for the preparation of organosilanes of the general formula I



by reacting a (haloorganyl)alkoxysilane of the formula II



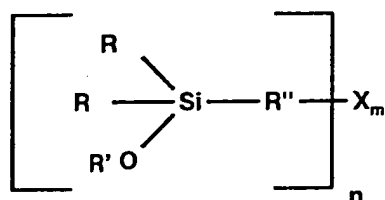
with a sulfurization reagent selected from the group consisting of alkali metal hydrogen sulphide, alkali metal sulphide Me_2S , alkali metal polysulphide Me_2S_g and any desired combinations thereof, and optionally additionally with sulphur and/or with H_2S , in an alcohol, the Me_2S or Me_2S_g containing more than 10% by weight of water and the alkali metal hydrogen sulphide containing more than 3% by weight of water.

附件 3A : 第095107447號申請專利範圍修正本

民國 100 年 11 月 3 日修正

十、申請專利範圍

1. 一種通式 I 之有機矽烷的製法，



其中

R 為相同或不同且為 C₁-C₈-烷基基團、C₂-C₈-烯基、C₁-C₈-芳基或 C₁-C₈-芳烷基基團或 OR'基團，

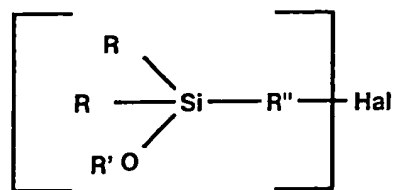
R'為相同或不同且為支鏈或直鏈單價 C₁-C₂₄-烷基或一烯基基團、芳基基團、芳-(C₁-C₈)烷基基團、氫(-H)、烷基醚基團 O-(CR^{III}₂)-O-Alk 或 O-(CR^{III}₂)_y-O-Alk 或烷基多醚基團 O-(CR^{III}₂O)_y-Alk 或 O-(CR^{III}₂-CR^{III}₂-O)_y-Alk，其中 y = 2 - 20，R^{III}，彼此獨立地為 H 或 (C₁-C₈)烷基基團，和 Alk 為支鏈或直鏈之飽和或不飽和脂族、芳香族或混合的脂族／芳香族單價 C₁-C₃₀-烴基團，

R''為支鏈或直鏈之飽和或不飽和脂族、芳香族或混合的脂族／芳香族二價 C₁-C₃₀-烴基團，其隨意地經 F、Cl、Br、I、HS、NH₂ 或 NHR'取代，

X = S，如果 n = 2 和 m 為從 1.5 到 4.5 之平均硫鏈長，和

X = SH，如果 n = 1 和 m = 1，

其係藉由使式 II 之（鹵有機基）烷氧基矽烷



II

其中 R、R'和 R''具有上述之意義和 Hal 為氯、溴、氟或碘，

與選自硫化氫鹼金屬、硫化金屬 Me_2S 、多硫化金屬 Me_2S_g 和其任何所要之組合物的硫化劑，其中 Me = 鹼金屬、 NH_4 或 (鹼土金屬) $_{1/2}$ ，和 $g = 1.5-8.0$ ，和隨意額外地與硫及 / 或與 H_2S ，在醇類溶劑中反應，其特徵在於 Me_2S 或 Me_2S_g 包含大於 10 重量 % 的水和硫化氫鹼金屬包含大於 3 重量 % 的水，其中添加劑係在反應之前、期間或之後加入，和其中添加劑為非一醇類溶劑、極性、質子、非質子、鹼性或酸性添加劑。

2. 如申請專利範圍第 1 項之有機矽烷的製法，其中溶劑 / 水混合物從粗產物懸浮液移除，和從固體分離所得之通式 I 之有機矽烷。

3. 如申請專利範圍第 1 項之有機矽烷的製法，其中溶劑從粗產物懸浮液移除，使包含通式 (I) 之有機矽烷和固體 $\text{Me}(\text{Hal})$ 的混合物與包含至少一種緩衝劑之水混合，和分離所形成之相。

4. 如申請專利範圍第 1 項之有機矽烷的製法，於 $\text{X}=\text{SH}$ ， $m=1$ 和 $n=1$ 的通式 I 之有機矽烷的情形中，使用硫化氫鹼金屬作為含水硫化劑。

5. 如申請專利範圍第 1 項之有機矽烷的製法，於

X=S 和 $m = 3.5 - 4.5$ 的通式 I 之有機矽烷的情形中，使用 Me_2S 和硫作為含水硫化劑。

6. 如申請專利範圍第 1 項之有機矽烷的製法，於 X=S 和 $m = 1.5 - 4.5$ 的通式 I 之有機矽烷的情形中，使用硫化氫鹼金屬、 Me_2S 、 Me_2S_g 和其任何所要之組合物，和隨意額外地硫及／或 H_2S 作為含水硫化劑，和反應係在密閉容器於沒有空氣下進行。