



(19) **UA** (11) **68 389** (13) **C2**
(51)МПК ⁷ **C 07F 7/18**

МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ И НАУКИ
УКРАИНЫ

ГОСУДАРСТВЕННЫЙ ДЕПАРТАМЕНТ
ИНТЕЛЛЕКТУАЛЬНОЙ СОБСТВЕННОСТИ

(12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ПАТЕНТУ УКРАИНЫ

(21), (22) Заявка: 2001031439, 01.03.2001

(24) Дата начала действия патента: 16.08.2004

(30) Приоритет: 01.03.2000 DE 100 09 790.1

(46) Дата публикации: 15.08.2004

(72) Изобретатель:

Рудольф Михель, DE,
Мюнценберг Йорг, DE,
Вилль Вернер, DE,
Цецулька Герд Райнхард, DE

(73) Патентовладелец:

ДЕГУССА АГ, DE

(54) СПОСОБ ПОЛУЧЕНИЯ ОРГАНОСИЛИЛАЛКИЛПОЛИСУЛЬФАНОВ

(57) Реферат:

Описан способ получения органосилилалкилполисульфанов путем взаимодействия соответствующего органосилилалкилгалогенида с безводным или практически безводным ионным сульфидом и элементарной серой, при этом элементарную серу и органосилилалкилгалогенид сначала вводят в полярный органический растворитель, а затем к

этой суспензии добавляют ионный сульфид.

Официальный бюлетень "Промышленная собственность". Книга 1 "Изобретения, полезные модели, топографии интегральных микросхем", 2004, N 8, 15.08.2004. Государственный департамент интеллектуальной собственности Министерства образования и науки Украины.

U A 6 8 3 8 9 C 2

U A 6 8 3 8 9 C 2



(19) **UA** (11) **68 389** (13) **C2**
(51) Int. Cl.⁷ **C 07F 7/18**

MINISTRY OF EDUCATION AND SCIENCE OF
UKRAINE

STATE DEPARTMENT OF INTELLECTUAL
PROPERTY

(12) **DESCRIPTION OF PATENT OF UKRAINE FOR INVENTION**

(21), (22) Application: 2001031439, 01.03.2001
(24) Effective date for property rights: 16.08.2004
(30) Priority: 01.03.2000 DE 100 09 790.1
(46) Publication date: 15.08.2004

(72) Inventor:
Rudolf Michael, DE,
Muntzenberg Jorg, DE,
Willi Werner, DE,
ZEZULKA GERD RAINHARD, DE

(73) Proprietor:
DEGUSSA AG, DE

(54) **METHOD FOR SYNTHESIS OF ORGANOSILYLALKYLPOLYSULFANES**

(57) Abstract:

The method for synthesis of organosilylalkylpolysulfanes consists in the reaction of the appropriate organosilylalkyl halogenide with the anhydrous or practically anhydrous ionic sulfide and elementary sulfur. The elementary sulfur and organosilylalkyl halogenide are first added to the polar organic

solvent, and then ionic sulfide is added to the suspension.

Official bulletin "Industrial property". Book 1 "Inventions, utility models, topographies of integrated circuits", 2004, N 8, 15.08.2004. State Department of Intellectual Property of the Ministry of Education and Science of Ukraine.

U A 6 8 3 8 9 C 2

U A 6 8 3 8 9 C 2



(19) **UA** (11) **68 389** (13) **C2**
(51)МПК ⁷ **C 07F 7/18**

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ УКРАЇНИ

ДЕРЖАВНИЙ ДЕПАРТАМЕНТ
ІНТЕЛЕКТУАЛЬНОЇ ВЛАСНОСТІ

(12) ОПИС ВИНАХОДУ ДО ПАТЕНТУ УКРАЇНИ

(21), (22) Дані стосовно заявки:
2001031439, 01.03.2001

(24) Дата набуття чинності: 16.08.2004

(30) Дані стосовно пріоритету відповідно до Паризької
конвенції : 01.03.2000 DE 100 09 790.1

(46) Публікація відомостей про видачу патенту
(деклараційного патенту): 15.08.2004

(72) Винахідник(и):

Рудольф Міхель , DE,
Мюнценберг Йорг , DE,
Віль Вернер , DE,
Цецулька Герд Райнхард, DE

(73) Власник(и):

ДЕГУССА АГ, DE

(54) СПОСІБ ОДЕРЖАННЯ ОРГАНОСИЛІЛАЛКІЛПОЛІСУЛЬФАНІВ

(57) Реферат:

Описано спосіб одержання
органосилілалкілполісульфанів, що здійснюють
взаємодією відповідного
органосилілалкілгалогеніду з безводним або

практично безводним іонним сульфідом і
елементарною сіркою, при цьому елементарну
сірку й органосилілалкілгалогенід спочатку
вводять у полярний органічний розчинник, а потім
до цієї суспензії додають іонний сульфід.

U A 6 8 3 8 9 C 2

U A 6 8 3 8 9 C 2

Опис винаходу

Даний винахід стосується способу одержання органосилілалкілполісульфанів.

Відомо, що органосилілалкілполісульфани, такі, як біс(3-етоксисилілпропіл)тетрасульфани (DE 2141159) і -дисульфани застосовують у функції сульфанових промоторів адгезії або домішок для армування каучукових сумішей з умістом оксидних наповнювачів. Подібні каучукові суміші знаходять застосування, зокрема, для виготовлення технічних виробів із гуми й частин автомобільних шин, насамперед, бігових доріжок протекторів (див.заявки DE 2141159, DE 2212239, а також патенти US 3978103 і US 4048206).

У літературі описано різноманітні способи одержання органосилілалкілполісульфанів. При цьому ці способи являють собою найбільш економічну альтернативу, яку можна реалізувати найпростішим шляхом, оскільки при їхньому здійсненні виходять з одержуваних без особливих технічних проблем органосилілалкілгалогенідів. Останні піддають взаємодії іонними полісульфідами, в ході якої шляхом нуклеофільного заміщення галогенідні функції двох молекул заміняють на полісульфанові фрагменти й у такий спосіб зв'язують їх одна з одною. Найбільша проблема в цьому способі полягає в одержанні нуклеофільного полісульфіду. І хоча іонні полісульфіди у водній фазі можна відносно легко одержувати відомим способом реакціями між сіркою й гідратами сульфідів лужних металів, гідратами гідросульфідів лужних металів або їдким натром й водні розчини полісульфідів лужних металів, що утворюються при цьому, з використанням органосилілалкілгалогенідів можна перетворювати в каталітичній системі фазового переходу на аналогічні полісульфани (див.заявки EP 694552, EP 794186 і EP 839816), проте не можна не враховувати недоліку цього відомого способу, а саме, того, що за будь-яких умов у результаті гідролізу й конденсації великі кількості вихідного матеріалу - алкоксисилану - перетворюються в неефективні тверді полісиліоксани.

Органосиланполісульфіди, що одержують за відомим способом, мають, крім того, також такий недолік, як незадовільна стійкість при зберіганні.

Згаданих недоліків можна уникнути, якщо працювати з безводними або практично безводними вихідними речовинами в органічному розчині. З US 5399739 і EP 705838 відомо про способи, в яких іонні полісульфіди одержують реакцією алкоголятів і сірководню, після чого їх піддають повторній взаємодії із сіркою й відповідним органосилілалкілгалогенідом. Недолік такого підходу полягає в тому, що для одержання безводного сульфідів доводиться використовувати сірководень, що зумовлює серйозні проблеми у відношенні техніки безпеки й токсикології, та алкоголяти, які не відрізняються високою стійкістю при зберіганні.

Більш удалим з технологічного погляду способом одержання безводних або практично безводних сульфідів є сушіння сульфідів лужних металів, що можна без проблем придбати в торговій мережі, бажано гідрату сульфідів натрію. З патенту JP 7228588 відомо, що сушіння можна здійснювати як азеотропно, так і в умовах вакууму з нагріванням, і одержані в такий спосіб безводні або практично безводні сульфідів піддавати потім взаємодії із сіркою з одержанням полі сульфідів лужних металів. Ці полісульфіди у свою чергу реагують з органосилілалкілгалогенідами з утворенням відповідних полісульфанів.

Аналогічний спосіб, у якому передбачається варіант азеотропного сушіння сульфідів лужного металу, є відомим із заявки EP 795558.

Недолік згаданих способів полягає в тому, що спочатку на попередній стадії із сульфідів лужного металу й сірки необхідно одержати полісульфід і лише потім реакцією з органосилілалкілгалогенідом його можна перевести в необхідний полісульфід.

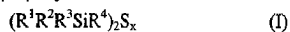
У заявці DE 19651849 описано спосіб, у якому полісульфід одержують уже в процесі сушіння. Завдяки цьому з'являється можливість виключити окрему стадію одержання полісульфіду і в результаті знизити матеріально-технічні витрати, що істотно підвищує економічність процесу.

Інші способи, в яких органосилілалкілполісульфани також одержують із безводних або практично безводних іонних сульфідів без попередньої стадії одержання полісульфідів, описано в заявках DE 19734295 і EP 949263.

Загальним для всіх вищенаведених способів є те, що безводний полісульфід спочатку вводять у полярний органічний розчинник, а потім до цього розчину або суспензії додають органосилілалкілгалогенід. У результаті одержують яскраво забарвлені продукти, що часто-густо до того ж мають неприємний запах.

Зважаючи на все вищевикладене, метою даного винаходу стало розроблення способу, що дозволяв би одержувати органосиланполісульфіди з мінімальним забарвленням і практично без запаху.

Відповідно до цього, об'єктом даного винаходу є спосіб одержання органосилілалкілполісульфанів загальної формули



в якій

R, R, R мають ідентичні або відмінні одне від одного значення та являють собою розгалужені й нерозгалужені алкільні і/або алкоксигрупи з довжиною ланцюга 1-8, бажано 1-3 атомів вуглецю, арильні залишки, насамперед, феніл, толуол, бензил, при цьому повинна бути присутньою принаймні одна алкоксигрупа,

R⁴ означає двовалентний алкіленовий залишок із довжиною ланцюга 1-8, бажано 1-5 атомів вуглецю, в особливо бажаному варіанті метилен, етилен, ізопропілен, н-пропілен, ізобутилен, н-бутилен, н-пентилен, 2-метилбутилен, 3-метилбутилен, 1,3-диметилпропілен і 2,3-диметилпропілен, або -(CH₂)_n-C₆H₄-(CH₂)_n-, де n дорівнює 1-4;

x дорівнює числу > 1, бажано від 2 до 6,

що здійснюється взаємодією органосилілалкілгалогеніду загальної формули



в якій R^1 , R^2 , R^3 і R^4 мають зазначені вище значення, а X означає хлор, бром або йод, із безводним або практично безводним іонним сульфідом загальної формули



в якій M^+ являє собою катіон лужного металу, бажано катіон натрію або калію, іон амонію, напівкатіон лужноземельного металу або напівкатіон цинку, і з елементарною сіркою. Запропонований спосіб відрізняється тим, що в полярний органічний розчинник спочатку вводять елементарну сірку й органосилілалкілгалогенід, а потім до цієї суспензії додають безводний або практично безводний іонний сульфід.

По завершенні реакції органосилілалкілполісульфан можна виділяти, відфільтровуючи осаджений галогенід і видаляючи перегонкою розчинник.

Через схильність органосилілалкілгалогеніду формули II до гідролізу іонні сульфідні формули III повинні бути безводними або практично безводними. Під практично безводними іонними сульфідами III маються на увазі сполуки формули III з умістом води максимум 10мас.%, бажано 0-5мас.% і в особливо бажаному варіанті 0-2мас.%. Зазначені практично безводні іонні сульфідні формули III можна одержувати в різноманітні способи, а саме:

взаємодією алкоголятів лужних металів із сірководнем (EP 0705838);

взаємодією аміаку із сірководнем (DE 2648241);

сушінням гідратів сульфідів лужних металів (DE 19610281, JP 7228588 і DE 19651849).

При цьому не має значення, чи проводять сушіння гідратів сульфідів лужних металів азеотропним методом, чи нагріванням в умовах вакууму. Необхідний іонний сульфід бажано одержувати у спосіб, описаний у заявці DE 19651849.

Оскільки іонний сульфід формули III не діє на вихід кінцевого продукту, його можна застосовувати як у формі подрібненого порошку, так і у формі лусочок, тобто в тій формі, в якій гідрати сульфідів лужних металів пропонуються на ринку.

Додавати необхідну для здійснення реакції кількість іонного сульфідного III до суспензії, що складається з розчинника, органосилілалкілгалогеніду II й елементарної сірки, можна відразу, однією порцією, або частинами, кількома порціями. Домішки іонного сульфідного III можна вводити безперервно або періодично. Сірку можна додавати у твердій формі, наприклад, у формі комерційно доступного сірчаного порошку або гранулята, або у розплавленій формі. Для прискорення реакції сірку можна застосовувати в тонкодисперсній формі, наприклад, у такій тонкоподрібненого сірчаного порошку або у формі розплаву, утвореного розпиленням дрібних крапель.

Як органічні розчинники можна застосовувати в принципі всі полярні речовини, в яких іонний сульфід формули III може, принаймні частково, розчинятися, і які не вступають у реакцію з органосилілалкілгалогенідом формули II. У функції органічних розчинників бажано використовувати нерозгалужені або розгалужені спирти з 1-8 атомів вуглецю, такі, наприклад, як метиловий, етиловий, пропіловий, бутиловий або пентиловий спирт, циклоалкілові спирти з 5-8 атомів вуглецю, фенол і бензиловий спирт.

Щоб уникнути переетерифікації може виявитися доцільним використовувати спирт, що співвідноситься відповідно з групами R^1 , R^2 і R^3 .

За певних умов може бути бажаним використовувати також суміші цих спиртів, наприклад, при наявності в сполуці формули II різноманітних алкоксигруп R^1 , R^2 , R^3 .

Молярні співвідношення між окремими реагентами залежать від вибору середньої довжини сірчаного ланцюга, необхідної для одержання органосилілалкілполісульфану формули I, а також від того, яка залишкова кількість органосилілалкілгалогенідів формули II повинна міститися в кінцевому продукті. При цьому молярне співвідношення між іонним сульфідом формули III і використовуваною елементарною сіркою регулює середню довжину полісульфанового ланцюга в кінцевому продукті. У способі за даним винаходом є придатним молярне співвідношення іонний сульфід/сірка, що становить принаймні 1:0,1, бажано від 1:0,8 до 1:5,2.

Молярне співвідношення між іонним сульфідом і органосилілалкілгалогенідом визначається залишковим умістом вихідного матеріалу в кінцевому продукті. У способі за даним винаходом іонний сульфід і органосилілалкілгалогенід можна застосовувати у співвідношенні від 1:1 до 1:3, бажано від 1:1,5 до 1:2,2.

З метою запобігання утворенню побічних продуктів, відповідно, по можливості перешкоджання їхньому утворенню, реакцію доцільно проводити за умов, що виключають присутність повітря й води (вологи). Реакцію можна здійснювати при підвищеній температурі. При цьому в запропонованому способі не відіграє істотної ролі, чи здійснюється нагрівання реакційної суміші до необхідної температури ззовні, чи суміш нагрівається тільки за рахунок теплоти, що виділяється при екзотермічній реакції. Реакцію можна здійснювати в інтервалі від кімнатної температури до 200°C, бажано від 40°C до температури кипіння використовуваного розчинника. Реакцію можна проводити при зниженому, нормальному або дещо підвищеному тиску.

Перевага одержуваних у ході здійснення способу за даним винаходом органосиланполісульфідів у порівнянні з такими відомими полягає у відсутності помітного забарвлення й різкого запаху.

Приклади

Порівняльний приклад 1:

Одержання

біс(триетоксисилілпропіл)дисульфану

17,8кг практично безводного сульфідного натрію завантажують в емальований реактор об'ємом 500л у 190л етанолу, після чого за допомогою сопла для тонкого розпилення додають 13,85кг сірки в розплавленій формі.

Потім суміш нагрівають до 50°C і при цій температурі протягом 10 хвилин додають порціями 190л 3-хлорпропілтриетоксисилану. За рахунок теплоти, що виділяється в ході екзотермічної реакції, уміст реактора

нагрівається до 74°C. При цій температурі додають ще 4,45кг практично безводного сульфід натрію. Домішки трьох наступних порцій сульфід натрію вводять з інтервалами в 5 хвилин відповідно, при цьому вміст реактора нагрівається до 82°C. По завершенні процесу додавання сульфід натрію суміш витримують протягом 1,5 години при 82-83 °С і після охолодження відокремлюють хлорид натрію, що випав в осад. В результаті розпарювання реакційної суміші в умовах вакууму й повторної тонкої фільтрації одержують продукт жовтого кольору. РХВР-аналіз підтверджує наявність продукту із середньою довжиною полісульфанового ланцюга, що дорівнює 2.

Приклад 1: Одержання біс(триетоксисилілпропіл)дисульфану

У реакторі, аналогічному використовуваному в порівняльному прикладі 1, до суміші з відповідно 190л етанолу й 3-хлорпропілтриетоксисилану за допомогою сопла для тонкого розпилення додають порціями 13,85кг сірки в розплавленій формі. Потім додають 17,8кг практично безводного сульфід натрію, при цьому вміст реактора за рахунок теплоти, що виділяється в ході екзотермічної реакції, нагрівається до 60°C. При цій температурі з інтервалами в 5 хвилин відповідно починають додавати ще 4 порції сульфід натрію, по 4,45кг кожна. При цьому вміст реактора продовжує нагріватися до 82°C. По завершенні процесу додавання сульфід натрію суміш витримують протягом 1,5 години при 82-83 °С і потім охолоджують. Далі здійснюють перероблення аналогічно порівняльному прикладу 1. У результаті одержують практично прозорий продукт. РХВР-аналіз підтверджує наявність полісульфанової суміші із середньою довжиною ланцюга, що дорівнює 2.

Приклад 2: Одержання біс(триетоксисилілпропіл)дисульфану

В реактор, аналогічний використовуваному в порівняльному прикладі 1, завантажують 129л етанолу, після чого додають 129л 3-хлорпропілтриетоксисилану. До утвореної суміші за допомогою сопла для тонкого розпилення порціями додають 13,85кг сірки в розплавленій формі. Потім додають 17,8кг практично безводного сульфід натрію, при цьому вміст реактора за рахунок теплоти, що виділяється в ході екзотермічної реакції, нагрівається до 60°C. При цій температурі з інтервалами в 5 хвилин відповідно починають додавати ще 4 порції сульфід натрію, по 4,45кг кожна. При цьому вміст реактора продовжує нагріватися до 82°C. По завершенні процесу додавання сульфід натрію суміш витримують протягом 1,5 години при 82-83°C і потім охолоджують. Далі здійснюють перероблення аналогічно порівняльному прикладу 1. У результаті одержують практично прозорий продукт. РХВР-аналіз також підтверджує наявність полісульфанової суміші із середньою довжиною ланцюга, що дорівнює 2.

Приклад 3: Одержання біс(триетоксисилілпропіл)дисульфану

В реактор, аналогічний використовуваному в порівняльному прикладі 1, завантажують 129л 3-хлорпропілтриетоксисилану, після чого додають 129л етанолу. До утвореної суміші за допомогою сопла для тонкого розпилення порціями додають 13,85кг сірки в розплавленій формі. Потім додають 17,8кг практично безводного сульфід натрію, при цьому вміст реактора за рахунок теплоти, що виділяється в ході екзотермічної реакції, нагрівається до 60°C. При цій температурі з інтервалами в 5 хвилин відповідно починають додавати ще 4 порції сульфід натрію, по 4,45кг кожна. При цьому вміст реактора продовжує нагріватися до 82°C. По завершенні процесу додавання сульфід натрію суміш витримують протягом 1,5 години при 82-83 °С і потім охолоджують. Далі здійснюють перероблення аналогічно порівняльному прикладу 1. У результаті одержують практично прозорий продукт. РХВР-аналіз також підтверджує наявність полісульфанової суміші із середньою довжиною ланцюга, що дорівнює 2.

Приклад 4: Одержання біс(триетоксисилілпропіл)дисульфану

В реактор, аналогічний використовуваному в порівняльному прикладі 1, завантажують 129л етанолу, після чого за допомогою сопла для тонкого розпилення додають 13,85кг сірки в розплавленій формі. Далі до суміші додають 129л 3-хлорпропілтриетоксисилану. Потім додають 17,8кг практично безводного сульфід натрію, при цьому вміст реактора за рахунок теплоти, що виділяється в ході екзотермічної реакції, нагрівається до 60°C. При цій температурі з інтервалами в 5 хвилин відповідно починають додавати ще 4 порції сульфід натрію, по 4,45кг кожна. При цьому вміст реактора продовжує нагріватися до 82°C. По завершенні процесу додавання сульфід натрію суміш витримують протягом 1,5 години при 82-83 °С і потім охолоджують. Далі здійснюють перероблення аналогічно порівняльному прикладу 1. У результаті одержують практично прозорий продукт. РХВР-аналіз також підтверджує наявність полісульфанової суміші із середньою довжиною ланцюга, що дорівнює 2.

Приклад 5: Одержання біс(триетоксисилілпропіл)дисульфану

В реактор, аналогічний використовуваному в порівняльному прикладі 1, завантажують 129л 3-хлорпропілтриетоксисилану, після чого за допомогою сопла для тонкого розпилення додають 13,85кг сірки в розплавленій формі. Далі до суміші додають 129л етанолу. Потім додають 17,8кг практично безводного сульфід натрію, при цьому вміст реактора за рахунок теплоти, що виділяється в ході екзотермічної реакції, нагрівається до 60°C. При цій температурі з інтервалами в 5 хвилин відповідно починають додавати ще 4 порції сульфід натрію, по 4,45кг кожна. При цьому вміст реактора продовжує нагріватися до 82°C. По завершенні процесу додавання сульфід натрію суміш витримують протягом 1,5 години при 82-83°C і потім охолоджують. Далі здійснюють перероблення аналогічно порівняльному прикладу 1. У результаті одержують практично прозорий продукт. РХВР-аналіз також підтверджує наявність полісульфанової суміші із середньою довжиною ланцюга, що дорівнює 2.

Приклад 6: Одержання біс(триетоксисилілпропіл)дисульфану

В реактор, аналогічний використовуваному в порівняльному прикладі 1, завантажують суміш із 129л етанолу й 129л 3-хлорпропілтриетоксисилану, після чого до цієї суміші порціями додають 13,85кг сірки у формі гранулята. Потім додають 17,8кг практично безводного сульфід натрію, при цьому вміст реактора за рахунок теплоти, що виділяється в ході екзотермічної реакції, нагрівається до 60°C. При цій температурі з інтервалами

полісульфаної суміші із середньою довжиною ланцюга, що дорівнює 2.

Приклад 13: Одержання біс(триетоксисилілпропіл)дисульфану

В реактор, аналогічний використовуваному в порівняльному прикладі 1, завантажують 129л 3-хлорпропілтриетоксисилану, після чого додають 129л етанолу. До утвореної суміші додають 13,85кг сірки у формі порошку. Потім додають 17,8кг практично безводного сульфїду натрію, при цьому вміст реактора за рахунок теплоти, що виділяється в ході екзотермічної реакції, нагрівається до 60°C. При цій температурі з інтервалами в 5 хвилин відповідно починають додавати ще 4 порції сульфїду натрію, по 4,45кг кожна. При цьому вміст реактора продовжує нагріватися до 82°C. По завершенні процесу додавання сульфїду натрію суміш витримують протягом 1,5 години при 82-83°C і потім охолоджують. Далі здійснюють перероблення аналогічно порівняльному прикладу 1. У результаті одержують практично прозорий продукт. РХВР-аналіз також підтверджує наявність полісульфаної суміші із середньою довжиною ланцюга, що дорівнює 2.

Приклад 14: Одержання біс(триетоксисилілпропіл)дисульфану

В реактор, аналогічний використовуваному в порівняльному прикладі 1, завантажують 129л етанолу, після чого порціями додають 13,85кг сірки у формі порошку. До цієї суміші додають 129л 3-хлорпропілтриетоксисилану. Потім додають 17,8кг практично безводного сульфїду натрію, при цьому вміст реактора за рахунок теплоти, що виділяється в ході екзотермічної реакції, нагрівається до 60°C. При цій температурі з інтервалами в 5 хвилин відповідно починають додавати ще 4 порції сульфїду натрію, по 4,45кг кожна. При цьому вміст реактора продовжує нагріватися до 82°C. По завершенні процесу додавання сульфїду натрію суміш витримують протягом 1,5 години при 82-83 °C і потім охолоджують. Далі здійснюють перероблення аналогічно порівняльному прикладу 1. У результаті одержують практично прозорий продукт. РХВР-аналіз також підтверджує наявність полісульфаної суміші із середньою довжиною ланцюга, що дорівнює 2.

Приклад 15: Одержання біс(триетоксисилілпропіл)дисульфану

В реактор, аналогічний використовуваному в порівняльному прикладі 1, завантажують 129л 3-хлорпропілтриетоксисилану, після чого порціями додають 13,85кг сірки у формі порошку. До цієї суміші додають 129л етанолу. Потім додають 17,8кг практично безводного сульфїду натрію, при цьому вміст реактора за рахунок теплоти, що виділяється в ході екзотермічної реакції, нагрівається до 60°C. При цій температурі з інтервалами в 5 хвилин відповідно починають додавати ще 4 порції сульфїду натрію, по 4,45кг кожна. При цьому вміст реактора продовжує нагріватися до 82°C. По завершенні процесу додавання сульфїду натрію суміш витримують протягом 1,5 години при 82-83 °C і потім охолоджують. Далі здійснюють перероблення аналогічно порівняльному прикладу 1. У результаті одержують практично прозорий продукт. РХВР-аналіз також підтверджує наявність полісульфаної суміші із середньою довжиною ланцюга, що дорівнює 2.

Приклад 16: Одержання біс(триетоксисилілпропіл)дисульфану

В реактор, аналогічний використовуваному в порівняльному прикладі 1, завантажують суміш із 129л етанолу й 129л 3-хлорпропілтриетоксисилану. До цієї суміші за допомогою сопла для тонкого розпилення додають порціями 13,85кг сірки в розплавленій формі. Потім додають 35,6кг практично безводного сульфїду натрію. При цьому вміст реактора за рахунок теплоти, що виділяється в ході екзотермічної реакції, нагрівається до 82°C. Потім суміш витримують ще протягом 1,5 години при 82-83 °C, після чого охолоджують. Далі здійснюють перероблення аналогічно порівняльному прикладу 1. У результаті одержують практично прозорий продукт. РХВР-аналіз знову підтверджує наявність полісульфаної суміші із середньою довжиною ланцюга, що дорівнює 2, причому в суміші міститься велика кількість моносульфану.

Приклад 17: Одержання біс(триетоксисилілпропіл)дисульфану

В реактор, аналогічний використовуваному в порівняльному прикладі 1, завантажують суміш із 129л етанолу й 129л 3-хлорпропілтриетоксисилану. До цієї суміші додають порціями 13,85 кг сірки у формі гранулята. Потім додають 35,6кг практично безводного сульфїду натрію. При цьому вміст реактора за рахунок теплоти, що виділяється в ході екзотермічної реакції, нагрівається до 82°C. Потім суміш витримують ще протягом 1,5 години при 82-83°C, після чого охолоджують. Далі здійснюють перероблення аналогічно порівняльному прикладу 1. У результаті одержують практично прозорий продукт, РХВР-аналіз знову підтверджує наявність полісульфаної суміші із середньою довжиною ланцюга, що дорівнює 2, причому в суміші міститься велика кількість моносульфану.

Приклад 18: Одержання біс(триетоксисилілпропіл)дисульфану

В реактор, аналогічний використовуваному в порівняльному прикладі 1, завантажують суміш із 129л етанолу й 129л 3-хлорпропілтриетоксисіюану. До цієї суміші додають порціями 13,85кг сірки у формі порошку. Потім додають 35,6кг практично безводного сульфїду натрію. При цьому вміст реактора за рахунок теплоти, що виділяється в ході екзотермічної реакції, нагрівається до 82°C. Потім суміш витримують ще протягом 1,5 години при 82-83 °C, після чого охолоджують. Далі здійснюють перероблення аналогічно порівняльному прикладу 1. У результаті одержують практично прозорий продукт. РХВР-аналіз знову підтверджує наявність полісульфаної суміші із середньою довжиною ланцюга, що дорівнює 2, причому в суміші міститься велика кількість моносульфану.

Порівняльний приклад 2;

Одержання біс(триетоксисилілпропіл)тетрасульфану

В реактор, аналогічний використовуваному в порівняльному прикладі 1, завантажують 23кг практично сухого сульфїду натрію в 125л етанолу, після чого за допомогою сопла для тонкого розпилення додають 28,4кг сірки в розплавленій формі. Далі суміш нагрівають до 55°C і при цій температурі протягом 50 хвилин порціями додають 129л 3-хлорпропілтриетоксисилану. За рахунок теплоти, що виділяється в ході екзотермічної реакції, вміст реактора нагрівається до 77°C. Потім суміш витримують ще протягом 1,5 години при 82-83°C, після чого

Приклад 41: Одержання біс(триетоксисилілпропіл)тетрасульфану

В реактор, аналогічний використовуваному в порівняльному прикладі 1, завантажують 129л 3-хлорпропілтриетоксисилану, після чого порціями додають 28,4кг сірки у формі гранулята. До утвореної суміші додають 129л етанолу. Потім 10-тю рівними порціями в загальній кількості 23,0кг із 7-хвилинними інтервалами відповідно додають практично безводний сульфід натрію. При цьому вміст реактора за рахунок теплоти, що виділяється в ході екзотермічної реакції, нагрівається до 83°C. Суміш витримують ще протягом 1,5 години при 82-83°C, після чого охолоджують. Далі здійснюють перероблення аналогічно порівняльному прикладу 1. У результаті одержують продукт жовтого кольору. РХВР-аналіз також підтверджує наявність полісульфанової суміші із середньою довжиною ланцюга, що дорівнює 4.

Приклад 42: Одержання біс(триетоксисилілпропіл)тетрасульфану До завантаженої у реактор, аналогічний використовуваному в порівняльному прикладі 1, суміші з відповідно 129 л етанолу й 3-хлорпропілтриетоксисилану порціями додають 28,4 кг сірки у формі порошку. Потім 10-тю рівними порціями в загальній кількості 23,0 кг із 7-хвилинними інтервалами відповідно додають практично безводний сульфід натрію. При цьому вміст реактора за рахунок теплоти, що виділяється в ході екзотермічної реакції, нагрівається до 83 °С. Суміш витримують ще протягом 1,5 години при 82-83 °С, після чого охолоджують. Далі здійснюють перероблення аналогічно порівняльному прикладу 1. У результаті одержують продукт жовтого кольору. РХВР-аналіз також підтверджує наявність полісульфанової суміші із середньою довжиною ланцюга, що дорівнює 4.

Приклад 43: Одержання біс(триетоксисилілпропіл)тетрасульфану

В реактор, аналогічний використовуваному в порівняльному прикладі 1, завантажують 129 л етанолу, після чого додають 129л 3-хлорпропілтриетоксисилану. До утвореної суміші порціями додають 28,4кг сірки у формі порошку. Потім 10-тю рівними порціями в загальній кількості 23,0кг із 7-хвилинними інтервалами відповідно додають практично безводний сульфід натрію. При цьому вміст реактора за рахунок теплоти, що виділяється в ході екзотермічної реакції, нагрівається до 83 °С. Суміш витримують ще протягом 1,5 години при 82-83 °С, після чого охолоджують. Далі здійснюють перероблення аналогічно порівняльному прикладу 1. У результаті одержують продукт жовтого кольору. РХВР-аналіз також підтверджує наявність полісульфанової суміші із середньою довжиною ланцюга, що дорівнює 4.

Приклад 44: Одержання біс(триетоксисилілпропіл)тетрасульфану

В реактор, аналогічний використовуваному в порівняльному прикладі 1, завантажують 129л 3-хлорпропілтриетоксисилану, після чого додають 129л етанолу. До утвореної суміші порціями додають 28,4 кг сірки у формі порошку. Потім 10-тю рівними порціями в загальній кількості 23,0кг із 7-хвилинними інтервалами відповідно додають практично безводний сульфід натрію. При цьому вміст реактора за рахунок теплоти, що виділяється в ході екзотермічної реакції, нагрівається до 83°C. Суміш витримують ще протягом 1,5 години при 82-83°C, після чого охолоджують. Далі здійснюють перероблення аналогічно порівняльному прикладу 1. У результаті одержують продукт жовтого кольору. РХВР-аналіз також підтверджує наявність полісульфанової суміші із середньою довжиною ланцюга, що дорівнює 4.

Приклад 45: Одержання біс(триетоксисилілпропіл)тетрасульфану

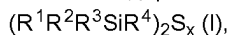
В реактор, аналогічний використовуваному в порівняльному прикладі 1, завантажують 129л етанолу, після чого порціями додають 28,4кг сірки у формі порошку. До утвореної суміші додають 129л 3-хлорпропілтриетоксисилану. Потім 10-тю рівними порціями в загальній кількості 23,0кг із 7-хвилинними інтервалами відповідно додають практично безводний сульфід натрію. При цьому вміст реактора за рахунок теплоти, що виділяється в ході екзотермічної реакції, нагрівається до 83°C. Суміш витримують ще протягом 1,5 години при 82-83°C, після чого охолоджують. Далі здійснюють перероблення аналогічно порівняльному прикладу 1. У результаті одержують продукт жовтого кольору. РХВР-аналіз також підтверджує наявність полісульфанової суміші із середньою довжиною ланцюга, що дорівнює 4.

Приклад 46: Одержання біс(триетоксисилілпропіл)тетрасульфану

В реактор, аналогічний використовуваному в порівняльному прикладі 1, завантажують 129л 3-хлорпропілтриетоксисилану, після чого порціями додають 28,4кг сірки у формі порошку. До утвореної суміші додають 129л етанолу. Потім 10-тю рівними порціями в загальній кількості 23,0кг із 7-хвилинними інтервалами відповідно додають практично безводний сульфід натрію. При цьому вміст реактора за рахунок теплоти, що виділяється в ході екзотермічної реакції, нагрівається до 83°C. Суміш витримують ще протягом 1,5 години при 82-83°C, після чого охолоджують. Далі здійснюють перероблення аналогічно порівняльному прикладу 1. У результаті одержують продукт жовтого кольору. РХВР-аналіз також підтверджує наявність полісульфанової суміші із середньою довжиною ланцюга, що дорівнює 4.

Формула винаходу

1. Спосіб одержання органосилілалкілполісульфанів загальної формули (I)



де

R¹, R², R³ мають ідентичні або відмінні одне від одного значення та являють собою розгалужені й нерозгалужені алкільні і/або алкоксигрупи з довжиною ланцюга 1-8 атомів вуглецю, арилні залишки, при цьому повинна бути присутньою принаймні одна алкоксигрупа,

R⁴ означає двовалентний алкіленовий залишок із довжиною ланцюга 1-8 атомів вуглецю або

$-(CH_2)_n-C_6H_4-(CH_2)_n-$, де n дорівнює 1-4;

х дорівнює числу >1 ,

що включає взаємодію органосилілалкілгалогеніду загальної формули

5 $R^1R^2R^3SiR^4X$ (II),

де R^1 , R^2 , R^3 і R^4 мають наведені вище значення, а X означає хлор, бром або йод, із безводним чи практично безводним іонним сульфідом загальної формули

M_2S^{2-} (III),

10

де M^+ являє собою катіон лужного металу, іон амонію, напівкатіон лужноземельного металу або напівкатіон цинку, та з елементарною сіркою, який відрізняється тим, що в полярний органічний розчинник спочатку вводять елементарну сірку й органосилілалкілгалогенід, а потім до цієї суспензії додають безводний або практично безводний іонний сульфід.

15

2. Спосіб за п. 1, який відрізняється тим, що іонний сульфід застосовують з вмістом води в кількості максимум 10 мас. %.

3. Спосіб за п. 1, який відрізняється тим, що як органічні розчинники застосовують нерозгалужені або розгалужені спирти з 1-8 атомів вуглецю.

20

Офіційний бюлетень "Промислова власність". Книга 1 "Винаходи, корисні моделі, топографії інтегральних мікросхем", 2004, N 8, 15.08.2004. Державний департамент інтелектуальної власності Міністерства освіти і науки України.

25

30

35

40

45

50

55

60

65

U
A
6
8
3
8
9
C
2

U
A
6
8
3
8
9
C
2