



## [12] 发 明 专 利 说 明 书

[21] ZL 专利号 01142138. X

[45] 授权公告日 2005 年 1 月 5 日

[11] 授权公告号 CN 1183145C

[22] 申请日 2001.9.13 [21] 申请号 01142138. X

[30] 优先权

[32] 2000. 9. 13 [33] DE [31] 10045269.8

[71] 专利权人 德古萨股份公司

地址 联邦德国杜塞尔多夫市

[72] 发明人 罗兰·克拉夫奇克

乌尔里希·德施勒 鲁道夫·米歇尔

克里斯托夫·巴茨-佐恩

审查员 汪送来

[74] 专利代理机构 永新专利商标代理有限公司

代理人 过晓东

权利要求书 1 页 说明书 7 页

[54] 发明名称 制备黄色双 [3 - (三乙氧基甲硅烷基) 丙基] 多硫化物的方法

[57] 摘要

本发明涉及一种制备硫链平均长度小于 4、碘比色值 $\leq 10\text{mg}$  碘/100ml 的黄色双 [3 - (三乙氧基甲硅烷基) 丙基] 多硫化物的方法, 其中, 将中性的氯丙基三乙氧基硅烷与氯丙基三氯硅烷混合, 随后在乙醇中与  $\text{Na}_2\text{S}$  和硫、四硫化二钠和  $\text{Na}_2\text{S}$  或者与三硫化二钠和  $\text{Na}_2\text{S}$  进行反应。

1、一种制备硫链平均长度小于 4、碘比色值 $\leq 10$  mg 碘/100 ml 的黄色双[3-(三乙氧基甲硅烷基)丙基]多硫化物的方法，其特征在于，将中性的氯丙基三乙氧基硅烷与氯丙基三氯硅烷混合，然后使所得到的混合物在乙醇中与  $\text{Na}_2\text{S}$  和硫、四硫化二钠和  $\text{Na}_2\text{S}$ 、或者三硫化二钠和  $\text{Na}_2\text{S}$  进行反应。

2、如权利要求 1 所述的方法，其特征在于，所加入的氯丙基三氯硅烷的量为 0.1~20wt.%。

3、如权利要求 1 所述的方法，其特征在于，在加入  $\text{Na}_2\text{S}$  和硫、四硫化二钠和  $\text{Na}_2\text{S}$ 、或者三硫化二钠和  $\text{Na}_2\text{S}$  之前，将所述的反应混合物加热到 20~90℃。

4、如权利要求 1 所述的方法，其特征在于，所述的双[3-(三乙氧基甲硅烷基)丙基]多硫化物是多硫化物的混合物。

5、如权利要求 1 所述的方法，其特征在于，所述的双[3-(三乙氧基甲硅烷基)丙基]多硫化物是双[3-(三乙氧基甲硅烷基)丙基]二硫化物或双[3-(三乙氧基甲硅烷基)丙基]三硫化物。

## 制备黄色双[3-(三乙氧基甲硅烷基)丙基]多硫化物的方法

### 技术领域

本发明涉及黄色双[3-(三乙氧基甲硅烷基)丙基]多硫化物(Bis(3-[triethoxysilyl]propyl)polysulfan)的制备。

### 背景技术

通过氯丙基三乙氧基硅烷 (Chloropropyltriethoxysilan) 与硫化钠 ( $\text{Na}_2\text{S}$ ) 和硫之间的反应, 可以制备双[3-(三乙氧基甲硅烷基)丙基]二硫化物。所使用的氯丙基三乙氧基硅烷可以通过氯丙基三氯硅烷的醇解反应制得。醇解反应可以按照已知的方法进行, 如 DE 20 61 189 和 DE 32 36 628 中所述的方法, 所得的产物是完全转化的产物, 只含有极少量的氯丙基单氯二乙氧基硅烷。这种完全转化的氯丙基三乙氧基硅烷在下面称之为“中性”。

如果用中性的氯丙基三乙氧基硅烷与硫化钠 ( $\text{Na}_2\text{S}$ ) 及硫的反应来制备双[3-(三乙氧基甲硅烷基)丙基]二硫化物, 那么所得的产物为深黄色到红色(碘比色值(Iodfarbzahl) $\geq 20$  mg 碘/100 ml)。然而, 市场中流行的是淡黄色的产品, 这从中性的氯丙基三乙氧基硅烷无法得到。为了得到淡黄色的双[3-(三乙氧基甲硅烷基)丙基]二硫化物(碘比色值 $\leq 10$  mg 碘/100 ml), 氯丙基三乙氧基硅烷中必须存在一定量的氯丙基单氯二乙氧基硅烷, 即所谓的残余酸。使醇解反应不完全进行到底可以实现这一点。然而, 在实际操作中, 这种方式所需的额外成本并非可以忽视, 特别是因为残余酸的含量必须控制在很窄的范围内, 也就是说, 反应必须在接

近完全转化之前的一个特定的点上终止。

在与上述硫化剂反应之前，若用盐酸醇液（alkoholische Salzsäure）来酸化中性的氯丙基三乙氧基硅烷，也不会生成淡黄色的双[3-(三乙氧基甲硅烷基)丙基]二硫化物，而是同样生成深黄色至红色的化合物。

EP 0963 995 中公开了一种由卤丙基三烷氧基硅烷、硫和  $M_2S$  或 NS 制备短链多硫化物硅烷（Polysulfidsilan）的方法，其中，M 为碱金属、铵，N 为碱土金属、锌。

而且，DE 100 34 493.3 中公开了一种用  $M_2S$  和有机甲硅烷基烷基卤化物（Organosilylalkylhalogenid）来降低硫链长度、制备有机甲硅烷基烷基多硫化物（Organosilylalkylpolysulfan）的方法。只要有有机甲硅烷基卤化物和  $M_2S_y$  一形成初始的、具有较长硫链的有机甲硅烷基烷基多硫化物，它就会与  $M_2S$  和有机甲硅烷基烷基卤化物发生反应。

这类已知工艺的缺点在于其所得产物的颜色是深黄色至红色。

DE 100 24 037.2 中公开了一种制备浅黄色双[3-(三乙氧基甲硅烷基)丙基]四硫化物的工艺方法，其中，先在中性的氯丙基三乙氧基硅烷中加入氯丙基三氯硅烷，然后再在乙醇中与多硫化钠（Natriumpolysulfid）或者与  $Na_2S$  和硫进行反应。

## 发明内容

本发明的目的是提供另外一种制备黄色双[3-(三乙氧基甲硅烷基)丙基]多硫化物的工艺方法。

本发明提供了一种制备黄色双[3-(三乙氧基甲硅烷基)丙基]多硫化物的方法，在由该方法所得的双[3-(三乙氧基甲硅烷基)丙基]多硫化物中，其硫链的平均长度小于 4，优选小于 3.1，更优选小于 2.5，其碘比色值  $\leq 10$  mg 碘/100 ml，优选为 5~7 mg 碘/100 ml；本发明方法的特征在于：先将中性的氯丙基三乙氧基硅烷与氯丙基三氯硅烷混合，随后

在乙醇中与  $\text{Na}_2\text{S}$  和硫、四硫化二钠 ( $\text{Na}_2\text{S}_4$ ) 和  $\text{Na}_2\text{S}$  或者与三硫化二钠 ( $\text{Na}_2\text{S}_3$ ) 和  $\text{Na}_2\text{S}$  进行反应。三硫化二钠 ( $\text{Na}_2\text{S}_3$ ) 可以是  $\text{Na}_2\text{S}_2$  和  $\text{Na}_2\text{S}_4$  的 1: 1 的混合物。

双[3-(三乙氧基甲硅烷基)丙基]多硫化物可以是此类多硫化物的混合物。

在优选的实施方案中，双[3-(三乙氧基甲硅烷基)丙基]多硫化物可以是双[3-(三乙氧基甲硅烷基)丙基]二硫化物或双[3-(三乙氧基甲硅烷基)丙基]三硫化物。

这一方法的优点在于，醇解反应不必在接近完全转化之前的某一定点上终止，而是可以完全转化成中性的氯丙基三乙氧基硅烷。制备淡黄色双[3-(三乙氧基甲硅烷基)丙基]多硫化物所必需的少量氯丙基单氯二乙氧基硅烷，可通过在氯丙基三乙氧基硅烷中加入氯丙基三氯硅烷而简单地获得。

可以将氯丙基三氯硅烷加入到由中性氯丙基三乙氧基硅烷和乙醇组成的溶液中；或者可以将氯丙基三氯硅烷加入到中性氯丙基三乙氧基硅烷中，然后加入乙醇。

添加的氯丙基三氯硅烷的量可以在 0.1~20wt.% 的范围内，优选在 0.5~5wt.% 的范围内，更优选在 0.8~1.2wt.% 的范围内。氯丙基三乙氧基硅烷： $\text{Na}_2\text{S}$ ：S 或多硫化钠的比例决定了双[3-(三乙氧基甲硅烷基)丙基]多硫化物中硫链的长度。

在加入多硫化钠和  $\text{Na}_2\text{S}$  或者  $\text{Na}_2\text{S}$  和硫之前，可以加热反应混合物，优选加热到 20~90℃。

按照本发明方法制得的双[3-(三乙氧基甲硅烷基)丙基]多硫化物，其碘比色值  $\leq 10$  mg 碘/100 ml。

## 具体实施方式

### 实施例 1

在室温下，向 481.6 克氯丙基三乙氧基硅烷（中性）与 480 ml 乙醇所形成的溶液中滴加 4.8 克氯丙基三氯硅烷。接着，反应混合物在 82℃、不断搅拌下沸腾回流 1 小时。冷却至 60℃后，加入 33.7 克的硫和 89.7 克的硫化钠（ $\text{Na}_2\text{S}$ ）；反应混合物再在 82℃、不断搅拌下沸腾回流 1.5 小时。在冷却至室温后，滤出沉淀下来的氯化钠，并用旋转蒸发器除去乙醇。随后进行过滤，得到 441.8 克淡黄色的双[3-(三乙氧基甲硅烷基)丙基]二硫化物，其碘比色值为 5~7 mg 碘/100 ml，并用  $^1\text{H-NMR}$  谱进行了验证。

### 实施例 2

在室温下，向 240.8 克氯丙基三乙氧基硅烷（中性）中滴加 2.4 克氯丙基三氯硅烷。接着在 80℃下搅拌 1 小时。加入 240 ml 乙醇后，温度降至 60℃；加入 18.4 克硫和 44.8 克硫化钠（ $\text{Na}_2\text{S}$ ）；反应混合物在 81℃、不断搅拌下沸腾回流 1.5 小时。在冷却至室温后，滤出沉淀下来的氯化钠；用旋转蒸发器除去乙醇。随后进行过滤，得到 210.4 克淡黄色的双[3-(三乙氧基甲硅烷基)丙基]二硫化物，其碘比色值为 7~10 mg 碘/100 ml，并用  $^1\text{H-NMR}$  谱进行了验证。

### 实施例 3

在室温下，向 180.6 克氯丙基三乙氧基硅烷（中性）与 180 ml 乙醇所形成的溶液中滴加 1.8 克氯丙基三氯硅烷。接着，反应混合物在 82℃、不断搅拌下沸腾回流 30 分钟。冷却至 60℃后，加入 21.8 克的四硫化二钠（ $\text{Na}_2\text{S}_4$ ）和 19.5 克的硫化钠（ $\text{Na}_2\text{S}$ ）；反应混合物在 82℃、不断搅拌下沸腾回流 2 小时。在冷却至室温后，滤出沉淀下来的氯化钠，并用

旋转蒸发器除去乙醇。随后进行过滤，得到 163.2 克淡黄色的双[3-(三乙氧基甲硅烷基)丙基]二硫化物，其碘比色值为 5~7 mg 碘/100 ml，并用  $^1\text{H-NMR}$  谱进行了验证。

#### 实施例 4

在室温下，向 126.4 克氯丙基三乙氧基硅烷（中性）与 120 ml 乙醇所形成的溶液中滴加 1.2 克氯丙基三氯硅烷。接着，反应混合物在  $82^\circ\text{C}$ 、不断搅拌下沸腾回流 30 分钟。冷却至  $60^\circ\text{C}$  后，加入 17.8 克的三硫化二钠（ $\text{Na}_2\text{S}_3$ ）和 10.7 克的硫化钠（ $\text{Na}_2\text{S}$ ）；反应混合物在  $82^\circ\text{C}$ 、不断搅拌下沸腾回流 2 小时。在冷却至室温后，滤出沉淀下来的氯化钠，并用旋转蒸发器除去乙醇。随后进行过滤，得到 122.0 克淡黄色的双[3-(三乙氧基甲硅烷基)丙基]二硫化物，其碘比色值为 5~7 mg 碘/100 ml，并用  $^1\text{H-NMR}$  谱进行了验证。

#### 实施例 5（对比例 1）

在室温下，向 481.6 克氯丙基三乙氧基硅烷（中性）与 480 ml 乙醇所形成的溶液中加入 33.7 克的硫和 89.7 克的硫化钠（ $\text{Na}_2\text{S}$ ）；反应混合物升温至  $60^\circ\text{C}$ ；然后在  $82^\circ\text{C}$ 、不断搅拌下沸腾回流 1.5 小时。在冷却至室温后，滤出沉淀下来的氯化钠，并用旋转蒸发器除去乙醇。随后进行过滤，得到 440.2 克红色的双[3-(三乙氧基甲硅烷基)丙基]二硫化物，其碘比色值为  $\geq 20$  mg 碘/100 ml，并用  $^1\text{H-NMR}$  谱进行了验证。

#### 实施例 6（对比例 2）

在室温下，向 180.6 克氯丙基三乙氧基硅烷（中性）与 180 ml 乙醇所形成的溶液中加入 21.8 克的四硫化二钠（ $\text{Na}_2\text{S}_4$ ）和 19.5 克的硫化钠（ $\text{Na}_2\text{S}$ ）；反应混合物在  $82^\circ\text{C}$ 、不断搅拌下沸腾回流 2 小时。在冷却至

室温后，滤出沉淀下来的氯化钠，并用旋转蒸发器除去乙醇。随后进行过滤，得到 161.5 克红色的双[3-(三乙氧基甲硅烷基)丙基]二硫化物，其碘比色值为  $\geq 20$  mg 碘/100 ml，并用  $^1\text{H-NMR}$  谱进行了验证。

### 实施例 7 (对比例 3)

在室温下，向 126.4 克氯丙基三乙氧基硅烷（中性）与 120 ml 乙醇所形成的溶液中加入 17.8 克的三硫化二钠 ( $\text{Na}_2\text{S}_3$ ) 和 10.7 克的硫化钠 ( $\text{Na}_2\text{S}$ )；反应混合物在  $82^\circ\text{C}$ 、不断搅拌下沸腾回流 2 小时。在冷却至室温后，滤出沉淀下来的氯化钠，并用旋转蒸发器除去乙醇。随后进行过滤，得到 121.1 克红色的双[3-(三乙氧基甲硅烷基)丙基]二硫化物，其碘比色值为  $\geq 20$  mg 碘/100 ml，并用  $^1\text{H-NMR}$  谱进行了验证。

### 实施例 8

在室温下，向 481.7 克氯丙基三乙氧基硅烷（中性）与 480 ml 乙醇所形成的溶液中滴加 4.8 克氯丙基三氯硅烷。接着，反应混合物在  $82^\circ\text{C}$ 、不断搅拌下沸腾回流 1 小时。冷却至  $60^\circ\text{C}$  后，加入 50.5 克的硫和 89.7 克的硫化钠 ( $\text{Na}_2\text{S}$ )；反应混合物在  $82^\circ\text{C}$ 、不断搅拌下沸腾回流 1.5 小时。在冷却至室温后，滤出沉淀下来的氯化钠，并用旋转蒸发器除去乙醇。随后进行过滤，得到 492.4 克淡黄色的双[3-(三乙氧基甲硅烷基)丙基]多硫化物，其硫链的平均长度为 2.5，碘比色值为 5~7 mg 碘/100 ml，并用  $^1\text{H-NMR}$  谱进行了验证。

### 实施例 9

在室温下，向 481.7 克氯丙基三乙氧基硅烷（中性）与 480 ml 乙醇所形成的溶液中滴加 4.8 克氯丙基三氯硅烷。接着，反应混合物在  $82^\circ\text{C}$ 、不断搅拌下沸腾回流 1 小时。冷却至  $60^\circ\text{C}$  后，加入 92.2 克的硫和 89.7

克的硫化钠 ( $\text{Na}_2\text{S}$ )；反应混合物在  $82^\circ\text{C}$ 、不断搅拌下沸腾回流 1.5 小时。在冷却至室温后，滤出沉淀下来的氯化钠，并用旋转蒸发器除去乙醇。随后进行过滤，得到 478.8 克淡黄色的双[3-(三乙氧基甲硅烷基)丙基]多硫化物，其硫链的平均长度为 3.5，碘比色值为  $5\sim 7\text{ mg 碘}/100\text{ ml}$ ，并用  $^1\text{H-NMR}$  谱进行了验证。

### **实施例 10**

在室温下，向 240.8 克氯丙基三乙氧基硅烷（中性）与 180 ml 乙醇所形成的溶液中滴加 2.4 克氯丙基三氯硅烷。接着，反应混合物在  $82^\circ\text{C}$ 、不断搅拌下沸腾回流 0.5 小时。冷却至  $60^\circ\text{C}$  后，加入 44.0 克的多硫化二硫（Dinatriumpolysulfid,  $\text{Na}_2\text{S}_{3.8}$ ）和 20.5 克的硫化钠 ( $\text{Na}_2\text{S}$ )；反应混合物在  $82^\circ\text{C}$ 、不断搅拌下沸腾回流 2 小时。在冷却至室温后，滤出沉淀下来的氯化钠，并用旋转蒸发器除去乙醇。随后进行过滤，得到 232.6 克淡黄色的双[3-(三乙氧基甲硅烷基)丙基]多硫化物，其硫链的平均长度为 2.3，碘比色值为  $5\sim 7\text{ mg 碘}/100\text{ ml}$ ，并用  $^1\text{H-NMR}$  谱进行了验证。

碘比色值根据 DIN 6162 进行测定；

硫链的平均值是通过  $^1\text{H-NMR}$  谱图中各种  $\text{CH}_2\text{-S}_x$  峰的积分值计算出的。