

MINISTERIO DE INDUSTRIA
REGISTRO DE LA PROPIEDAD INDUSTRIAL



ESPAÑA

(19) ES	(11) NUMERO	(10) A 1
(21)	451745	
(22)	FECHA DE REPRESENTACION	
	22-9-76	

PATENTE DE INVENCION

P.- 63961

PAT/GE-EI
5225 KV

(30) PRIORIDADES:	(32) FECHA	(33) PAIS
(31) NUMERO		
P 25 42 534.7	24-9-75	Rep. Fed. Alemana

(47) FECHA DE PUBLICIDAD	(51) CLASIFICACION INTERNACIONAL	(62) PATENTE DE LA QUE ES DIVISIONARIA
	C07F	

(64) TITULO DE LA INVENCION
"PROCEDIMIENTO PARA LA PREPARACION DE COMPUESTOS DE ORGANOSILICIO CON CONTENIDO DE AZUFRE"

(71) SOLICITANTE (S)
DEUTSCHE GOLD- UND SILBER-SCHEIDESTAL VORMALS ROESSLER

DOMICILIO DEL SOLICITANTE
Weissfrauenstrasse 9, Frankfurt (Main) República Federal Alemana

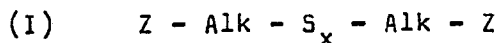
(72) INVENTOR (ES)
Dr. Hans-Dieter Pletka y Rudolf Michel.

(73) TITULAR (ES)

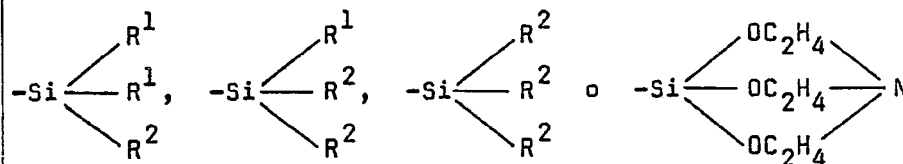
(74) REPRESENTANTE
DON ALBERTO DE ELZABURU MARQUEZ

1 El invento se refiere a un nuevo procedimiento
 para la preparación de compuestos organosilícicos con conte
 nido de azufre, que se realiza de modo sencillo, seguro y
 sin problemas a partir de sustancias de partida fácilmente
 5 asequibles y con un transcurso prácticamente cuantitativo
 de la reacción.

El procedimiento de acuerdo con el invento pa
 ra preparar compuestos de organosilicio con contenido de
 azufre de la fórmula



en la que Z representa las agrupaciones

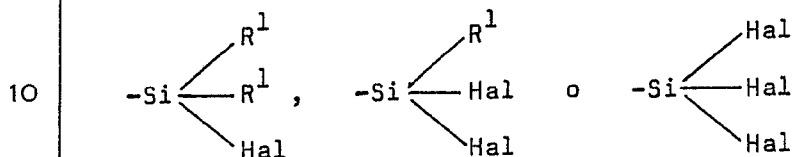


en las que R^1 significa un grupo alcoholo con cadena recta
 20 o ramificada de 1 a 8 átomos de carbono, un radical cicloal
 cohilo con 5 a 8 átomos de carbono, el radical bencilo o el
 radical fenilo eventualmente sustituido una o varias veces
 con metilo, etilo o cloro y R^2 significa un grupo alcoxi
 con cadena carbonada recta o ramificada con 1 a 8 átomos de
 25 carbono, el grupo metoxi-etoxi, un grupo cicloalcoxi con
 5 a 8 átomos de carbono, el grupo fenoxi o el grupo benci
 loxi, pudiendo tener R^1 y R^2 en cada caso los mismos signi
 ficados o significados diferentes, Alk significa un radical
 hidrocarbonado saturado divalente con 1 a 10 átomos de car
 30 bono con cadena carbonada recta o ramificada, que eventual

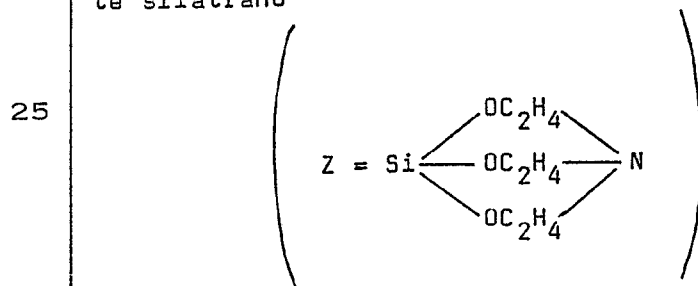
1 mente está interrumpido una o dos veces con -O-, -S- ó
 -NH-, y x es un número de 2,0 a 6,0, el cual está caracte-
 5 rizado porque se hacen reaccionar compuestos de la fórmula



en la que Y significa las agrupaciones



en las que R^1 tiene los significados arriba mencionados y
 Hal es un átomo de flúor, cloro, bromo o yodo, con al me-
 15 nos un compuesto de la fórmula R^3OH , en la que R^3 signifi-
 ca un grupo alcoholo con cadena carbonada recta o ramifica-
 da con 1 a 8 átomos de carbono, el grupo metoxi-etilo, un
 grupo cicloalcoholo con 5 a 8 átomos de carbono, el grupo
 fenilo o el grupo bencilo, y eventualmente en el caso del
 20 trisalcoxisilano se hace reaccionar éste de modo en sí co-
 nocido con trietanolamina utilizando un catalizador de
 transesterificación conocido para formar el correspondien-
 te silatrano



y se hace reaccionar adicionalmente con un hidrógenosulfuro
 30 de la fórmula

1 (III) MeSH

5 en la que Me significa amonio, un átomo de metal alcalino o un equivalente de un átomo de metal alcalino-térreo, y se hace reaccionar con azufre preferiblemente en presencia de al menos un disolvente orgánico, se separa del halogenuro formado y se elimina el disolvente orgánico.

Compuestos preferidos de la fórmula general III arriba indicada son NaSH, KSH, CsSH y $(\text{NH}_4)\text{SH}$.

10 El azufre elemental es empleado ventajosamente en forma finamente dividida, por ejemplo como polvo de azufre. También el hidrógenosulfuro, con el fin de acelerar el transcurso de la reacción, es empleado preferiblemente asimismo en forma de polvo. La reacción se inicia en general ya a la temperatura ambiente, después de que los participantes en la reacción hubieran sido reunidos, y puede con-
15 tinuar transcurriendo por sí misma como reacción exotérmica. Convenientemente, para el acortamiento del tiempo total de reacción se trabaja a temperatura elevada o creciente, que puede ser aumentada hasta la temperatura de ebullición del disolvente o de la mezcla de disolventes utilizados. Es
20 especialmente ventajosa la utilización de un disolvente orgánico inerte de punto de ebullición no demasiado elevado, que sea capaz de disolver total o parcialmente a los participantes en la reacción que se empleen. Tales disolventes son, por ejemplo, dioxano, dimetilformamida, tetrahidrofurano y especialmente acetona, así como preferiblemente alcoholes, en primer término alcoholes primarios alifáticos inferiores o cicloalifáticos y sus mezclas.

30 Además es ventajoso llevar a cabo la reacción

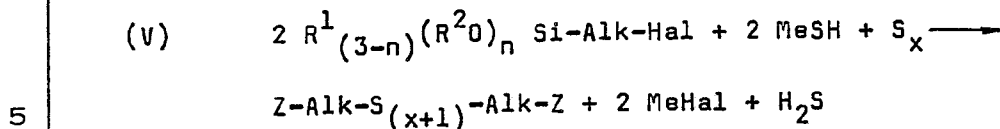
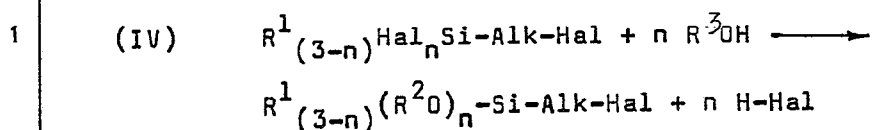
1 con exclusión del aire y/o del agua (humedad), con el fin
de reprimir la formación de subproductos, o de evitarla am-
pliamente. Por ejemplo, se puede trabajar bajo gas inerte
seco tal como nitrógeno o bajo uno de los gases nobles. Pue
5 de ser especialmente conveniente que el sulfuro de hidróge-
no formado en la reacción con MeSH y azufre elemental ya se
emplee o se utilice como gas inerte. También puede ser con-
veniente realizar la reacción bajo presión reducida; tampo-
co se excluye una presión ligeramente elevada.

10 Puede ser especialmente conveniente proceder,
en el caso de la realización del procedimiento según el in-
vento, haciendo reaccionar un compuesto de la fórmula gene-
ral II primero con un compuesto de la fórmula R^3OH , prefe-
riblemente con un alcohol de la serie de los alcoholes ali-
15 fáticos inferiores primarios, y expulsando el halogenuro
de hidrógeno formado en tal caso. Luego se agrega una can-
tidad adicional del compuesto R^3OH , es decir preferiblemen-
te alcohol, o un disolvente orgánico así como el azufre y
el hidrógenosulfuro. En este caso, deberá seleccionarse co-
20 mo disolvente ventajosamente un compuesto orgánico que ex-
cluya las transesterificaciones indeseables junto al átomo
de silicio.

La reacción llevada a cabo de acuerdo con el
invento discurre de manera prácticamente cuantitativa, se-
25 gún las siguientes ecuaciones:

30





En las dos ecuaciones (IV) y (V) sirven para las designaciones individuales los mismos significados que arriba se indican y n es 1 a 3.

10 Hacia el final de la reacción disminuye el desprendimiento de sulfuro de hidrógeno. Puede ser ventajoso un determinado tiempo de reacción ulterior. Una vez terminada la reacción la mezcla de reacción es eventualmente enfriada, es aislada por filtración de la sal separada y
 15 luego el disolvente orgánico es eliminado ventajosamente por destilación, en caso deseado bajo presión reducida. Los compuestos de organosilicio resultantes como productos finales no pueden ser destilados sin descomponerse en condiciones usuales. Por lo tanto son recogidos en el colector
 20 de la parte inferior de la columna de destilación y pueden ser conducidos en la mayor parte de los casos sin purificación directamente a la utilización deseada. Por ejemplo, pueden ser empleados como valiosos inductores de adherencia o aditivos reforzantes en mezclas de caucho que contienen
 25 materiales de carga silicáticos. No obstante, también constituyen valiosos productos intermedios.

30 Los silanos polisulfídicos u oligosulfídicos de acuerdo con la fórmula general I son conocidos en su mayor parte (memoria de patente belga 787.691) pero según ésta son preparados de acuerdo con otros procedimientos. Ya

1 se propuso también preparar estos silanos por reacción di-
recta de mercaptoalcohilsilanos con azufre. En la DT-OS
2.360.471 se describe un procedimiento, en el cual mediante
la incorporación de azufre elemental en organosililalcohol
5 disulfuros se obtienen los correspondientes polisulfuros.
No obstante, este procedimiento tiene algunas graves des-
ventajas en comparación con el procedimiento del invento.
Mientras que en el procedimiento de acuerdo con el invento
se parte de los halógenoalcohilsilanos fácilmente disponi-
10 bles y en una etapa de reacción se obtienen los polisulfu-
ros, en el procedimiento conocido, a partir de estos haló-
genoalcohilsilanos se deben preparar primero los mercaptoal-
cohilsilanos y a partir de éstos, por oxidación, es decir
por otra etapa de reacción adicional, los disulfuros nece-
15 sarios como compuestos de partida para ese procedimiento.
Además, los tiempos de reacción de 15 a 50 horas a tempera-
turas de reacción de alrededor de 150°C constituyen otra
desventaja adicional. Frente a estas síntesis conocidas, el
procedimiento de acuerdo con el invento es sorprendentemen-
20 te sencillo. El gasto en aparatos y el consumo de tiempo en
la realización del nuevo procedimiento es muy pequeño y el
transcurso de la reacción es cuantitativo. Por consiguien-
te, el procedimiento también es muy rentable, toda vez que
las sustancias de partida están fácilmente disponibles.

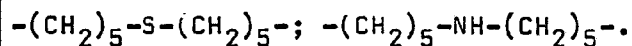
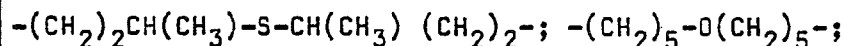
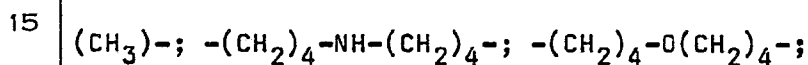
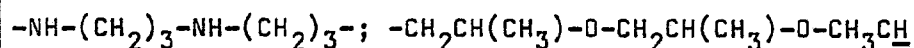
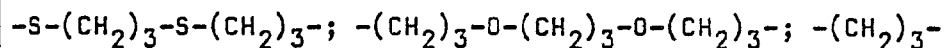
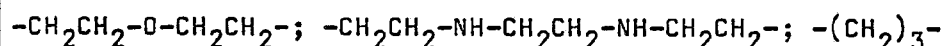
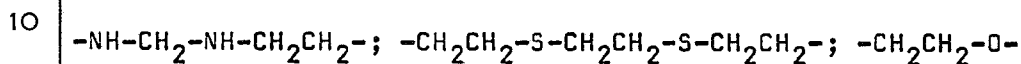
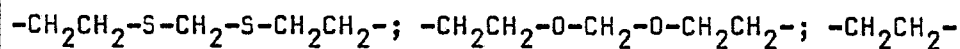
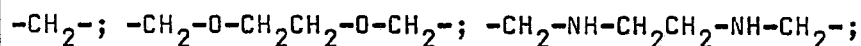
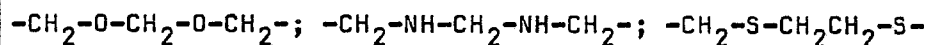
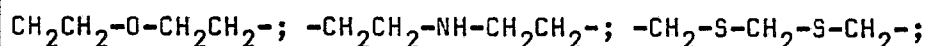
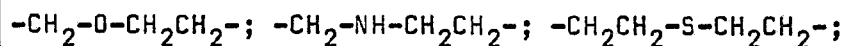
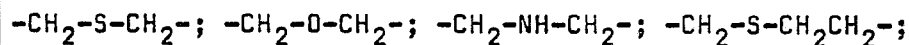
25 Silanos preferidos de acuerdo con la fórmula
I son los bis- $\left[\text{trialcoxisilil-alcohol-(1)} \right]$ -polisulfuros ta-
les como los bis- $\left[\text{trimetoxi-}, \text{-trietoxi-}, \text{-tri-(metiletexi)-}, \right.$
 $\left. \text{-tripropoxi-}, \text{-tributoxi-}, \text{etc.}, \text{hasta los -trioctiloxi-} \right.$
 $\left. \text{-silil-metil} \right]$ -polisulfuros, además los bis- $\left[\text{2-trimetoxi-}, \right.$
30 $\left. \text{-trietoxi-}, \text{-tri-(metiletexi)-}, \text{-tripropoxi-}, \text{-tributoxi-} \right.$

1 etc. hasta los -trioctiloxi-silil-etil]-polisulfuros, a sa-
ber en cada caso los di-, tri-, tetra-, penta- y hexa-sul-
furos, especialmente los bis-[3-trimetoxi-, -trietoxi-,
-tri-(metiletoxi)-, -tripropoxi-, -tributoxi-, etc. hasta
5 los -trioctiloxipropil]-polisulfuros, a saber nuevamente
los di-, tri-, tetra-, etc. hasta los hexa-sulfuros, además
los correspondientes bis-[3-trialcoxisililisobutil]-poli-
sulfuros, los correspondientes bis-[4-trialcoxisililbutil]-poli-
sulfuros, etc., hasta los bis-[10-trialcoxisilildecil]-poli-
10 sulfuros. De estos organosilanos de la fórmula general I
seleccionados, constituidos de manera relativamente sencila,
se prefieren a su vez los bis-[3-trimetoxi-, -trietoxi-
y -tripropoxi-silil-propil]-polisulfuros, a saber preferi-
blemente los tri-, tetra- y penta-sulfuros. Ejemplos de si-
lanos de la fórmula general I, preparados según el inven-
15 to, son en particular además: bis-(3-trimetoxisililpropil)-
-trisulfuro, bis-(3-trietoxisililpropil)-tetrasulfuro,
bis-(3-trimetoxisililpropil)-tetrasulfuro, bis-(2-trietoxi-
sililetil)-tetrasulfuro, bis-(3-trimetoxisililpropil)-disul-
20 furo, bis-(3-trietoxisililpropil)-trisulfuro, bis-(3-tribu-
toxisililpropil)-pentasulfuro, bis-(3-trimetoxisililpropil)-
-hexasulfuro, bis-(3-trioctoxisililpropil)-tetrasulfuro,
bis-(3-trihexoxisililpropil)-pentasulfuro, bis-[3]-tris-
-(2'-etilhexoxi-sililpropil]-tetrasulfuro, bis-tri(3-isoc-
25 toxisililpropil)-tetrasulfuro, bis-(tris-ter-butoxisililme-
til)-trisulfuro, bis-(2-metoxidietoxisililetil)-tetrasulfu-
ro, bis-(2-tri-isopropoxisililetil)-pentasulfuro, bis-(3-
-tricrohexoxisililpropil)-tetrasulfuro, bis-(3-triciclo-
pentoxisililpropil)-trisulfuro, bis-[3]-tris-(4-metilciclo-
30 hexoxi)-sililetil]-tetrasulfuro, bis-(dimetoxifenoxisililme-

1 til)-tetrasulfuro, bis-(3-dimetoximetilsililpropil)-di-,
-tri- y -tetra-sulfuro, bis-(3-dimetoxietilsililpropil)-
-di-, -tri- y -tetrasulfuro, bis-(3-dietoximetilsililpro
5 pil)-di-, -tri- y -tetra-sulfuro, bis-(3-dietoxietilsilil
propil)-di-, -tri- y tetra-sulfuro, bis-(3-metoxidimetil
sililpropil)-di-, -tri- y tetra-sulfuro, bis-(3-etoxidime
tilsililpropil)-di-, -tri- y -tetra-sulfuro, bis-(3-dietil
etoxisililpropil)-tetrasulfuro, bis-(2-dimetoximetilsilile
10 til)-disulfuro, bis-(3-diisopropoximetilsililpropil)-di-,
-tri- y -tetra-sulfuro, bis-(3-di-isopropoxietilsililpro
pil)-di-, -tri- y tetrasulfuro, bis-(4-dietoxietilsililbu
til)-trisulfuro, bis-(5-trietoxisililpentil)-pentasulfuro,
bis-(6-fenildimetoxisililhexil)-tetrasulfuro, bis-(8-trie
15 toxisililoctil)-hexasulfuro, bis-9-etil-bis-(metoxietoxi)-
-silil-nonil7-tetrasulfuro, 3-metoxietoxipropoxisililpro
pil-3'-dimetoxietoxisililpropiltetrasulfuro, bis-(10-metil-
-dimetoxisilildecil)-pentasulfuro, bis-(2-dimetoxifenilsil
liletil)-trisulfuro, bis-(3-metilbutiletoxisililpropil)-te
20 trasulfuro, bis-(2-etildietoxisilil-isopropil)-tetrasulfu
ro, bis-(3-silatranopropil)-di-, -tri- y tetra-sulfuro,
bis-(2-silatranoeetil)-di-, -tri- y -tetra-sulfuro, bis-(2-
-silatrano-isopropil)-di-, -tri- y -tetrasulfuro, así co-
mo, entre otros, bis-(3-silatrano-isobutil)-di-, -tri- y
-tetra-sulfuro.

25 En las fórmulas I y II Alk significa metileno
así como preferiblemente etileno, isopropileno, n-propile
no, isobutileno o n-butileno, pero también puede significar
n-pentileno, 2-metilbutileno, 3-metilbutileno, n-hexileno,
2-metilpentileno, 3-metilpentileno, 2,2-dimetilbutileno,
30 2,3-dimetilbutileno, n- e iso-heptileno, octileno, nonileno

1 o decileno. Alk puede tener también los siguientes signifi-
cados:



20 En la fórmula general II Hal significa (includo
dos los significados de Hal en las agrupaciones para Y) un
átomo de halógeno, especialmente flúor, cloro o bromo, pre-
feriblemente cloro. Halógenosilanos de la fórmula II son
por ejemplo clorometildimetilclorosilano, 2-cloroetiletil
25 diclorosilano, 2-bromoetil-isopropildibromosilano, 2-cloro
etil-triclorosilano, 3-cloropropiltriclorosilano, 3-cloro
propildietilclorosilano, 3-cloropropilciclohexildiclorosila
no, 6-clorohexilfenildiclorosilano, 8-bromooctilbencildi
bromosilano, 3-bromopropiltribromosilano, 9-clorononil-pa
30 ra-clorofenil-diclorosilano, 7-cloroheptil-para-stilfenildi

1 clorosilano, 3-cloropropilmetiletilclorosilano.

Los compuestos de la fórmula R^3OH previstos para la reacción con un compuesto de la fórmula II son fenoles o preferiblemente alcoholes con un grupo hidroxilo
5 alcohólico. El radical R^3 es preferiblemente un grupo alcohilo con cadena carbonada recta o ramificada, tal como metilo, etilo, isopropilo, n-propilo, isobutilo, n-butilo, n-pentilo, 2-metilbutilo-, 3-metilbutilo, etc. hasta octi
10 lo, pero también puede ser metoxietilo, ciclopentilo, 2- ó 3-metilciclopentilo, 2-, 3- ó 4-etilciclohexilo, cicloheptilo, etc. o ciclooctilo. No obstante, R^3OH puede significar también el fenol o el alcohol bencílico; no obstante, se prefieren los alcoholes metílico, etílico e isopropílico.

15 En la fórmula general III Me significa especialmente el radical amonio, sodio, potasio, un equivalente de los metales magnesio, calcio, estroncio, bario o zinc. En la realización del procedimiento según el invento se utilizan preferiblemente hidrógenosulfuros de potasio,
20 sodio o amonio en calidad de compuestos de la fórmula III. Son empleados preferiblemente en forma lo más finamente dividida que sea posible, por ejemplo en forma de polvo.

Para la realización de la primera etapa del nuevo procedimiento se mantiene una proporción cuantitativa
25 de halógenosilano, referido al átomo de halógeno unido al átomo de silicio, que se ha de hacer reaccionar, a R^3OH de al menos 1:1; preferiblemente se trabaja con un exceso del participante en la reacción R^3OH hasta 4 veces mayor, preferiblemente hasta de $1\frac{1}{2}$ veces mayor. A esta mezcla, después de la expulsión del halogenuro de hidrógeno, se añae
30

1 den el disolvente y convenientemente toda la cantidad de
polvo de azufre. Al mismo tiempo o después de ello comienza
a realizarse la agitación de la mezcla y - dependiendo del
contenido de halogenuro de hidrógeno del oxisilano formado
5 (bajo la expresión oxisilano deben entenderse dentro del
marco del invento todos los productos de reacción posibles
de los compuestos según la fórmula general II con R^3OH) -
se agrega el hidrógenosulfuro en una hasta tres porciones.
Si el oxisilano se ha quedado exento de halogenuro de hidró-
10 geno, se establece coloración de rojo de la solución de
reacción. La mezcla se calienta entonces por reacción exo-
térmica espontáneamente, pero el transcurso de la reacción
puede ser acelerado por calentamiento. En general se deja
reaccionar posteriormente a reflujo durante aproximadamente
15 una hora, se separa por filtración de la sal de halogenuro
precipitada y se hace seguir el tratamiento ulterior de mo-
do usual.

El nuevo procedimiento tiene, entre otras, la
ventaja de que la sucesión de reacciones se realiza como
20 una reacción sin aislamiento de los productos intermedios.
También se puede controlar el desprendimiento de sulfuro de
hidrógeno mediante regulación de la temperatura. También se
puede introducir el hidrógenosulfuro en la mezcla a través
de un sencillo recipiente estanco a los gases.

25 No obstante, los participantes en la reacción
pueden ser reunidos también en otro orden de sucesión. Así,
de acuerdo con el invento puede procederse ventajosamente
añadiendo el oxisilano, después de su aislamiento o en so-
lución, a la mezcla del polvo de azufre e hidrógenosulfuro
30 dispuesta previamente en el disolvente.

1 jos de L. R. Garsen y L. K. Kirchner en "Journal of Pharma-
ceutical Sciences" 60 (1971), páginas 1113 y siguientes, es
pecialmente página 1118, y de Voronkov y otros en Zh.
Obshch. Khim. 45 (107) 1975, 7, 1649.

5

Ejemplos

Ejemplo 1:

10

En un matraz de tres bocas con una capacidad de 10 litros provisto de agitador, termómetro interior, refrigerante de reflujo y dispositivo para introducción de sustancias sólidas, se disponen previamente 2120 g de 3-cloropropiltriclorosilano y se añaden 1.450 g (5% de exce-
15 so) de alcohol etílico. Se calienta hasta la ebullición del alcohol. Con ebullición a reflujo y haciendo pasar aire seco o un gas inerte se elimina el cloruro de hidrógeno formado. Después del enfriamiento se añaden a la mezcla de reacción, con agitación, 4.000 g más de alcohol etílico así
20 como 480 g de polvo de azufre y 560 g de hidrógenosulfuro de sodio. El desprendimiento de sulfuro de hidrógeno que se inicia lentamente es acelerado por calentamiento de la mezcla de reacción hasta el punto de ebullición. Una vez terminada la reacción el cloruro de sodio separado es filtrado
25 y el alcohol en exceso es separado por destilación. Se obtiene con rendimiento prácticamente cuantitativo bis-(3-tri-etoxisililpropil)-tetrasulfuro. El compuesto fue caracterizado por análisis de RMN, y por espectros de IR y elemental.

30

Resultado del análisis elemental, en porcenta-

1 je en peso:

	C	H	Si	S
Calculado:	40,11	7,84	10,42	23,79
Encontrado:	39,96	7,70	10,58	23,65

5

Ejemplos 2 a 18:

De igual modo que en el Ejemplo 1 se prepararon otros organosilanos, cuyas sustancias de partida y análisis están recopiladas en la Tabla I.

10

15

20

25

30

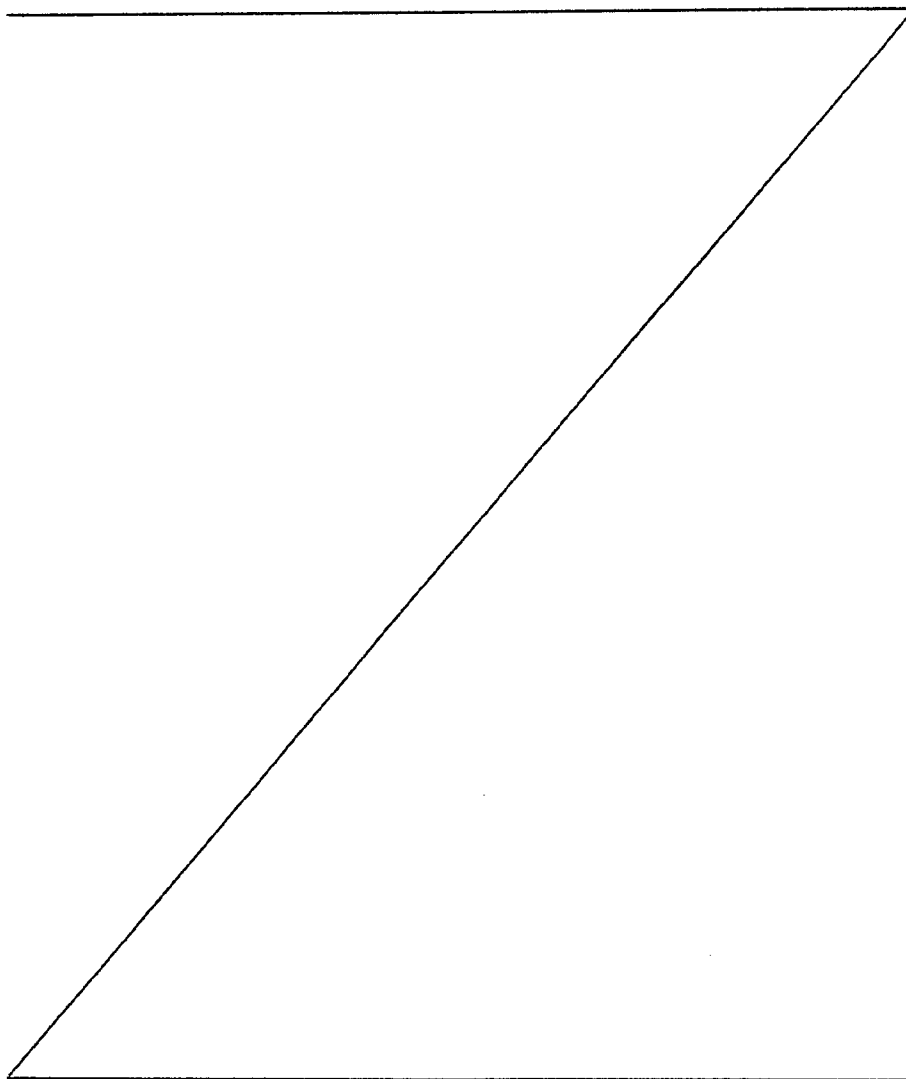


Tabla 1 (continuación)

Halógenosilano/ cantidad en g	Sustancias de partida		Compuesto preparado						
	Alcohol		Fórmula	Análisis en % en peso					
	como reactivo (g)	como disolvente (g)		Azufre (g)	NaSH (g)	C	H	Si	S
Cl ₃ Si(CH ₂) ₂ Cl/1981	Etanol 1450	4000	180	560	$[(C_2H_5O)_3Si(CH_2)_2]_2S_2$	43,01	8,57	12,56	14,35
" /1981	Metanol 1000	4000	480	560	$[(CH_3O)_3Si(CH_2)_2]_2S_4$	42,54	8,39	12,34	14,82
" /1981	Metanol 1000	4000	320	560	$[(CH_3O)_3Si(CH_2)_2]_2S_3$	28,14	6,14	13,16	30,05
" /1981	Metanol 1000	4000	180	560	$[(CH_3O)_3Si(CH_2)_2]_2S_2$	27,76	6,09	13,25	29,34
Cl ₃ Si(CH ₂) ₃ Cl/2120	i-Propanol 1900	4000	480	560	$[(i-C_3H_7O)_3Si(CH_2)_3]_2S_3$	30,43	6,64	14,23	24,37
" /2120	i-Propanol 1900	4000	320	560	$[(i-C_3H_7O)_3Si(CH_2)_3]_2S_2$	30,40	6,53	14,39	23,98
" /2120	i-Propanol 1900	4000	180	560	$[(i-C_3H_7O)_3Si(CH_2)_3]_2S_3$	33,12	7,23	15,49	17,68
" /2120	i-Propanol 1900	4000	180	560	$[(i-C_3H_7O)_3Si(CH_2)_3]_2S_2$	32,87	7,16	15,55	17,93
" /2120	i-Propanol 1900	4000	480	560	$[(i-C_3H_7O)_3Si(CH_2)_3]_2S_3$	46,26	8,73	9,01	20,58
" /2120	i-Propanol 1900	4000	320	560	$[(i-C_3H_7O)_3Si(CH_2)_3]_2S_2$	45,83	8,63	9,27	20,17
" /2120	i-Propanol 1900	4000	180	560	$[(i-C_3H_7O)_3Si(CH_2)_3]_2S_3$	48,77	9,21	9,50	16,72
" /2120	i-Propanol 1900	4000	180	560	$[(i-C_3H_7O)_3Si(CH_2)_3]_2S_2$	48,42	9,12	9,57	16,41
" /2120	i-Propanol 1900	4000	180	560	$[(i-C_3H_7O)_3Si(CH_2)_3]_2S_3$	51,56	9,74	10,05	11,47
" /2120	i-Propanol 1900	4000	180	560	$[(i-C_3H_7O)_3Si(CH_2)_3]_2S_2$	51,13	9,49	10,62	11,82

30 25 20 15 10 5 1

60 25 20 10 5 1

Tabla 1 (conclusión)

Sustancias de partida		Compuesto preparado			Análisis en % en peso					
		Alcohol como reactivo cionante (g)	como disolvente (g)	Azufre (g)	NASH (g)	Fórmula	C	H	Si	S
Halógenosilano/ cantidad en g	$Cl_3Si(CH_2)_2Cl/1981$	i-Propanol 1900	4000	480	560	$[(i-C_3H_7O)_3Si(CH_2)_2]_2S_4$	44,41 44,30	8,47 8,29	9,43 9,60	21,55 21,22
	" -----/1981	i-Propanol 1900	4000	320	560	$[(i-C_3H_7O)_3Si(CH_2)_2]_2S_3$	46,93 46,38	8,95 8,75	9,98 9,90	17,08 17,79
	" -----/1981	i-Propanol 1900	4000	180	560	$[(i-C_3H_7O)_3Si(CH_2)_2]_2S_2$	49,77 49,46	9,49 9,31	10,58 10,73	12,07 12,80

1 Otra ventaja del procedimiento de acuerdo con
el invento en comparación con los procedimientos según el
estado conocido de la técnica es el índice de azufre del
producto del procedimiento, uniforme, que puede lograrse,
5 si se parte de etoxisilano exento de cloruro de hidrógeno
(véase Ejemplo 1), dado que la estequiometría de la reac-
ción puede ser controlada y mantenida mejor. En un procedi-
miento anterior conocido se hace reaccionar como última eta
pa de preparación, por ejemplo, el cloropropiltrimetoxisi-
10 lano con Na_2S_4 en solución alcohólica, debiendo mantenerse
concentraciones de alrededor de aproximadamente 120 g de
 Na_2S_4 por litro de alcohol. A diferencia de ello el nuevo
procedimiento permite un modo de trabajo independiente de
la concentración de los productos de partida en alcohol, y
15 el gasto técnico que exige el nuevo procedimiento es consi-
derablemente menor en comparación con los procedimientos ha
bituales.

20

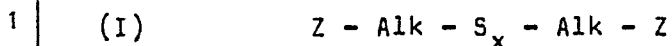
- REIVINDICACIONES -

25

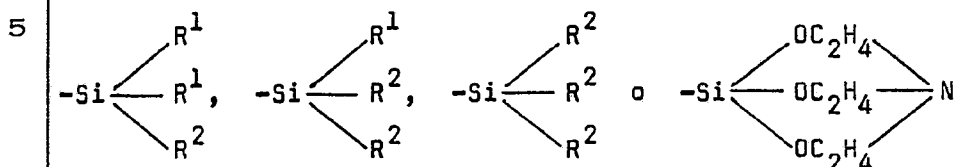
Los puntos de invención propia y nueva que se
presentan para que sean objeto de esta solicitud de Patente
de Invención en España por VEINTE años, son los que se reco
gen en las reivindicaciones siguientes:

1a.- Procedimiento para la preparación de com-
puestos de organosilicio con contenido de azufre, de la fórm
mula:

30



en la que Z representa las agrupaciones



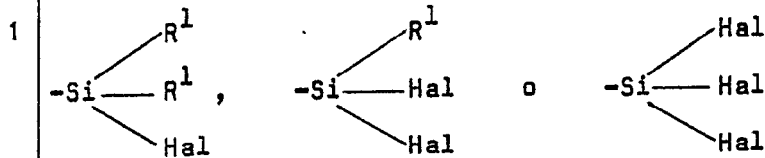
10 en las que R^1 significa un grupo alcohol de cadena recta o ramificada de 1 a 8 átomos de carbono, un radical cicloalcohol con 5 a 8 átomos de carbono, el radical bencilo o el radical fenilo eventualmente sustituido una o varias veces con metilo, etilo o cloro, y R^2 significa un grupo alcoxi con cadena carbonada recta o ramificada con 1 a 8 átomos de carbono, el grupo metoxi-etoxi, un grupo cicloalcoxi con 5 a 8 átomos de carbono, el grupo fenoxi o el grupo benciloxi, pudiendo tener R^1 y R^2 en cada caso los mismos significados o significados diferentes, Alk significa un radical hidrocarbonado saturado divalente con 1 a 10 átomos de carbono con cadena carbonada recta o ramificada, que eventualmente está interrumpido una o dos veces con $-\text{O}-$, $-\text{S}-$ ó $-\text{NH}-$, y x es un número de 2,0 a 6,0, caracterizado porque se hacen reaccionar compuestos de la fórmula



en la que Y representa las agrupaciones:

30





5 en las que R^1 tiene los significados arriba indicados y Hal es un átomo de flúor, cloro, bromo o yodo, con al menos un compuesto de la fórmula R^3OH , en la que R^3 significa un grupo alcohol con cadena carbonada recta o ramificada con 1 a 8 átomos de carbono, el grupo metoxi-etilo, un grupo cicloalcohol con 5 a 8 átomos de carbono, el grupo fenilo o el grupo bencilo, y eventualmente, en el caso del trialcoxilano, se hace reaccionar éste de manera en sí conocida con

10 trietanolamina para formar el correspondiente silatrano y se hace reaccionar con un hidrógenosulfuro de la fórmula

15



en la que Me significa amonio, un átomo de metal alcalino o un equivalente de un átomo de metal alcalino-térreo, y se hace reaccionar con azufre preferiblemente en presencia de al menos un disolvente orgánico, se separa del halogenuro formado y se elimina el disolvente orgánico.

20

2a.- Procedimiento según la reivindicación 1a, caracterizado porque la etapa de sulfuración se lleva a cabo con un hidrógenosulfuro de la serie de los hidrógenosulfuros de sodio, potasio, cesio o amonio en forma de polvo y con azufre en forma de polvo.

25

3a.- Procedimiento según las reivindicaciones 1a y 2a, caracterizado porque la reacción se lleva a cabo en solución mediante un disolvente orgánico o mezcla de di-

30

1 solventes orgánicos inertes que es capaz de disolver total
o parcialmente los participantes en la reacción, a tempera-
turas de $>20^{\circ}\text{C}$ hasta la temperatura de ebullición del di-
solvente o mezcla de disolventes.

5 4a.- Procedimiento según las reivindicaciones
1a y 3a, caracterizado porque el halogenuro de hidrógeno
formado en la primera etapa del procedimiento se expulsa
de la mezcla de reacción antes de comenzar la sulfuración.

10 5a.- "PROCEDIMIENTO PARA LA PREPARACION DE
COMPUESTOS DE ORGANOSILICIO CON CONTENIDO DE AZUFRE".

Tal y como se ha descrito en la Memoria que
antecede y con los fines que se han especificado.

Esta Memoria consta de veintidós hojas escri-
tas a máquina por una sola cara.

15 Madrid, 22. SET. 1973

P.A.

Alberto de Elzaburu
Por Poder,

20

25

30

FMM.