



УКРАЇНА

(19) UA (11) 85383 (13) C2

(51) МПК

C07F 7/08 (2008.01)

C07F 7/18 (2008.01)

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ  
І НАУКИ УКРАЇНИДЕРЖАВНИЙ ДЕПАРТАМЕНТ  
ИНТЕЛЕКТУАЛЬНОЇ  
ВЛАСНОСТІОПИС  
ДО ПАТЕНТУ НА ВІНАХІД

## (54) СПОСІБ ОДЕРЖАННЯ МЕРКАПТООРГАНІЛ(АЛКОКСИСИЛАНІВ)

1

(21) а200508556

(22) 06.09.2005

(24) 26.01.2009

(31) 10 2004 043 094.2

(32) 07.09.2004

(33) DE

(31) 10 2005 020 536.4

(32) 03.05.2005

(33) DE

(46) 26.01.2009, Бюл.№ 2, 2009 р.

(72) КОРТ КАРСТЕН, АЛЬБЕРТ ФІЛІПП, ВОЛЬФ  
ДОРІТ, ЗЕЕБАЛЬД ШТЕФФЕН, ПІТЕР РАЙМУНД,  
АЛІГ АЛЬФРЕД

(73) ДЕГУССА АГ

(56) US 6 433 206 В1, 13.08.2002

US 6 147 242, 14.11.2000

US 5 493 058, 20.02.1996

(57) 1. Спосіб одержання меркаптоорганіл(алкоксисиланів), який відрізняється тим, що біс(алкоксисилілорганіл)полісульфіди гідрують при температурі нижче 190 °С та тиску менше 100 бар під дією водню й у присутності каталізатора на основі перехідного металу без додавання води, спирту або H<sub>2</sub>S.

2. Спосіб за п. 1, який відрізняється тим, що біс(алкоксисилілорганіл)полісульфід являє собою сполуку загальної формули (I)

$$Z-A-S_x-A-Z, \quad (I)$$

де

х означає число від 1 до 14,

Z має ідентичні або різні значення і означає SiX<sup>1</sup>X<sup>2</sup>X<sup>3</sup> або Si(OCH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>N, а

X<sup>1</sup>, X<sup>2</sup>, X<sup>3</sup> кожен незалежно один від одного може означати гідроксигрупу (-OH), прямий або розгалужений або циклічний вуглеводневий ланцюг з 1-18 атомами вуглецю (C<sub>1</sub>-C<sub>18</sub>), залишок алкілкарбонової кислоти (C<sub>y</sub>H<sub>2y+1</sub>)-C(=O)O-, де у означає 1-25, залишок заміщеної алкілкарбонової або алкенілкарбонової кислоти, циклоалкановий залишок з 5-12 атомами вуглецю, алкоксигрупи з прямими або

2

розгалуженими вуглеводневими ланцюгами, алкілєфірну групу O-(CR<sup>1</sup><sub>2</sub>-CR<sup>1</sup><sub>2</sub>)-O-Alk або алкілполієфірну групу O-(CR<sup>1</sup><sub>2</sub>-CR<sup>1</sup><sub>2</sub>O)<sub>a</sub>-Alk, де а означає 2-25, R<sup>1</sup> у кожному випадку незалежно від інших його значень являє собою H або алкілну групу, Alk означає прямий або розгалужений, насичений або ненасичений алкільний ланцюг з 1-30 атомами вуглецю (C<sub>1</sub>-C<sub>30</sub>), циклоалкоксигрупу з C<sub>5</sub>-C<sub>12</sub>, А означає прямий або розгалужений, насичений або ненасичений аліфатичний, ароматичний або змішаний аліфатичний/ароматичний, двовалентний C<sub>1</sub>-C<sub>30</sub> вуглеводневий ланцюг.

3. Спосіб за п. 1, який відрізняється тим, що біс(алкоксисилілорганіл)полісульфіди являють собою суміші сполук загальної формули (I).

4. Спосіб за п. 1, який відрізняється тим, що каталітично активний компонент доповнений поліпшуючою домішкою або містить додаткові компоненти.

5. Спосіб за п. 4, який відрізняється тим, що каталітично активний компонент містить один або декілька лужних металів, лужноземельних металів, елементів головної групи 3, головної групи 4, головної групи 5, головної групи 6, головної групи 7 або елементів побічних груп.

6. Спосіб за п. 1, який відрізняється тим, що каталізатор на основі перехідного металу містить як каталітично активний компонент нікель, кобальт, родій, рутеній, паладій, іридій або платину.

7. Спосіб за п. 1, який відрізняється тим, що концентрація каталізатора, у перерахунку на каталітично активний метал, становить від 0,0001 до 1 ммоль на 1 г біс(алкоксисилілорганіл)полісульфіду.

8. Спосіб за п. 1, який відрізняється тим, що його проводять у періодичному режимі.

9. Спосіб за п. 1, який відрізняється тим, що його проводять у безперервному режимі.

10. Спосіб за п. 1, який відрізняється тим, що реакційна суміш додатково містить домішки.

Даний винахід стосується способу одержання (меркаптоорганіл)алкоксисиланів.

З [патенту US 6147242] відомий спосіб одержання 3-меркаптопропілтриетоксисилану шляхом

(13) C2

(11) 85383

(19) UA

гемолітичного розщеплення біс(алкоксисилілорганіл)дисульфідів. Відповідно до цього способу біс(алкоксисилілорганіл)дисульфід вводить у взаємодію з лужним металом і хлорсиланом з одержанням спочатку проміжного силілакілсульфонілсилану, який потім у присутності відповідного спирту перетворюють у необхідний меркаптоалкілсилан.

Недоліки цього способу полягають у необхідності використовувати додатковий реагент (хлоралкілсилан), так само як і в необхідності застосовувати й утилізувати небезпечний лужний метал, а також виділяти проміжний силілакілсульфонілсилан перед проведенням стадії алкоголізу.

З [патенту US 6433206] відомий спосіб одержання кремнієвмісних органомеркаптанів шляхом гідратування біс(органіліліл)полісульфідів з використанням каталізаторів на основі металів групи VIII, щоб уникнути отруєння яких потрібні вода,  $\text{H}_2\text{S}$ , відповідно спирти.

Недолік даного способу полягає в тому, що в ньому передбачаються принаймні дві додаткові стадії (змішування і відділення знезаражуючих реагентів), що підвищують енергоємність способу і знижують його рентабельність. У випадку застосування як вихідні речовини алкоксисиланів з довголанцюжковими алкоксизамісниками ( $>\text{C}_8$ ) зростають енерговитрати, пов'язані, зокрема, з переробкою і відділенням шляхом перегонки спиртів, які використовуються як знезаражуючі реагенти. При застосуванні як інгібітори отруєння спиртів, відмінних від спиртів, що використовують для заміщення алкоксисиланів, може мати місце переетерифікація у атома кремнію едуктів, що використовуються, і продуктів, що утворюються. Результатом цього є утворення небажаних, неоднорідно етерифікованих силанових продуктів. Тому з практичних і економічних міркувань додавання знезаражуючих реагентів обмежено такими спиртами, що вже присутні в едукті як алкоксисилільні групи. Крім того, один з недоліків цього відомого способу полягає в тому, що єдиною альтернативою спиртам є  $\text{H}_2\text{S}$  або вода.  $\text{H}_2\text{S}$  є високотоксичним газом, використання якого, необхідність наявності і поповнення його певних виробничих запасів, його дозування й утилізація потребують обережності при поводженні з ним, оскільки пов'язані з підвищеним ризиком, а якість і надійність технологічного устаткування повинна відповідати високим вимогам. Що стосується води, то її використання при одночасному застосуванні алкоксисиланів варто уникати, оскільки в умовах гідролізу вона руйнує як вихідні сполуки, так і сполуки, що містять продукт.

З урахуванням вищевикладеного в основу даного винаходу була покладена задача розробити спосіб відновлювального розщеплення біс(алкоксисилілорганіл)полісульфідів, що для передбачених у ньому металевих каталізаторів дозволив би уникнути необхідності використовувати додаткові знезаражуючі реагенти, такі як вода, спирти або сірководень, і який забезпечував би високу конверсію.

Об'єктом винаходу відповідно до цього є спосіб одержання меркаптоорганілалкоксисиланів),

який відрізняється тим, що біс(алкоксисилілорганіл)полісульфід гідрують при температурі нижче  $190^\circ\text{C}$  та тиску менше 100 бар під дією водню та у присутності каталізатора на основі перехідного металу без додавання води, спирту або  $\text{H}_2\text{S}$ .

Реакцію можна проводити в умовах гідрогенлізу. Каталізатор на основі перехідного металу може застосовуватися в каталітично ефективних кількостях.

Біс(алкоксисилілорганіл)полісульфід може бути представлений загальною формулою (I)



де

x означає число від 1 до 14, краще від 1 до 8, більш краще від 2 до 4, найкраще від 2 до 2,6 і від 3,5 до 3,9,

Z має ідентичні або різні значення і означає  $\text{SiX}^1\text{X}^2\text{X}^3$  або  $\text{Si}(\text{OCH}_2\text{-CH}_2)_3\text{N}$ , а

$\text{X}^1$ ,  $\text{X}^2$ ,  $\text{X}^3$  кожен незалежно один від одного може означати гідроксигрупу (-OH),

прямий або розгалужений або циклічний вуглеводневий ланцюг з 1 - 18 атомами вуглецю ( $\text{C}_{1-18}$ ), краще з  $\text{C}_{1-10}$ , краще метил, етил, пропіл або бутіл,

залишок алкілкарбонової кислоти ( $\text{C}_y\text{H}_{2y+1}$ )- $\text{C}(=\text{O})\text{O-}$ , де y означає 1-25, наприклад ацетокси- $\text{CH}_3\text{-(C=O)O-}$ ,

циклоалкановий залишок з 5-12 атомами вуглецю,

бензильний залишок, алкілзаміщений фенільний залишок,

алкоксигрупи, краще  $\text{C}_{1-24}$  алкоксигрупи, з прямими або розгалуженими вуглеводневими ланцюгами, особливо краще метокси- ( $\text{CH}_3\text{O-}$ ), етоксис- ( $\text{C}_2\text{H}_5\text{O-}$ ), пропоксис- ( $\text{C}_3\text{H}_7\text{O-}$ ), бутоксис- ( $\text{C}_4\text{H}_9\text{O-}$ ), додецилоксис- ( $\text{C}_{12}\text{H}_{25}\text{O-}$ ), тетрадецилоксис- ( $\text{C}_{14}\text{H}_{29}\text{O-}$ ), гексадецилоксис- ( $\text{C}_{16}\text{H}_{33}\text{O-}$ ) або октадецилоксис- ( $\text{C}_{18}\text{H}_{37}\text{O-}$ ),

алкілефірну групу  $\text{O-(CR}^1_2\text{CR}^1_2\text{)-O-Alk}$  або

алкілполіефірну групу  $\text{O-(CR}^1_2\text{CR}^1_2\text{)}_n\text{-Alk}$ , де a означає 2-25, краще 2-15, особливо краще 3-10, найкраще 3-6,  $\text{R}^1$  у кожному випадку незалежно від інших його значень являє собою H або алкільну групу, краще групу  $\text{CH}_3$ , Alk означає прямий або розгалужений, насичений або ненасичений алкільний ланцюг з 1-30 атомами вуглецю ( $\text{C}_{1-30}$ ), краще  $\text{C}_{1-20}$ , особливо краще  $\text{C}_4\text{-C}_{18}$ , найкраще  $\text{C}_8\text{-C}_{16}$  ланцюг,

циклоалкоксигрупу з  $\text{C}_5\text{-C}_{12}$  атомами,

A означає прямий або розгалужений, насичений або ненасичений аліфатичний, ароматичний або змішаний аліфатичний/ароматичний,  $\text{C}_{1-30}$  вуглеводневий двовалентний ланцюг, краще  $\text{C}_{1-3}$  ланцюг, особливо краще  $(-\text{CH}_2-)$ ,  $(-\text{CH}_2)_2$ ,  $(-\text{CH}_2)_3$ ,  $(-\text{CH}(\text{CH}_3)-\text{CH}_2-)$  або  $(-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{CH}_3)-)$ .

Біс(алкоксисилілорганіл)полісульфід може являти собою суміш сполук загальної формули (I).

Замість водневих замісників A може мати різні інші замісники, такі, наприклад, як -CN, галогени, наприклад -Cl, -Br або -F, спиртові функціональні групи -OH, алкоксиди -Oалкіл, відповідно -O( $\text{C}\equiv\text{O}$ )-алкіл. Як A краще використовувати  $\text{CH}_2$ ,  $\text{CH}_2\text{CH}_2$ ,  $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$ ,  $\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)$ ,



2-меркаптоетил(метоксидиметилгідроксисилан),  
2-меркаптоетил(метоксидиметилсилан),  
2-меркаптоетил(діетоксидиметилсилан),  
2-меркаптоетил(етоксидиметилсилан),  
2-меркаптоетил(гідроксидиметилсилан),  
1-меркаптометил(триметоксисилан),  
1-меркаптометил(триетоксисилан),  
1-меркаптометил(діетоксидиметилсилан),  
1-меркаптометил(діетоксигідроксисилан),  
1-меркаптометил(дипропоксидиметилсилан),  
1-меркаптометил(трипропоксисилан),  
1-меркаптометил(триметоксисилан),  
1-меркаптометил(диметоксидиметилсилан),  
1-меркаптометил(метоксидиметилсилан),  
1-меркаптометил(діетоксидиметилсилан),  
1-меркаптометил(етоксидиметилгідроксисилан),  
1-меркаптометил(етоксидиметилсилан),  
3-меркаптобутил(триметоксисилан),  
3-меркаптобутил(триетоксисилан),  
3-меркаптобутил(діетоксидиметилсилан),  
3-меркаптобутил(трипропоксисилан),  
3-меркаптобутил(дипропоксидиметилсилан),  
3-меркаптобутил(діетоксидиметилсилан),  
3-меркаптобутил(диметилметоксисилан),  
3-меркаптобутил(диметилетоксисилан),  
3-меркаптобутил(диметилгідроксисилан),  
3-меркаптобутил(тридодеканооксисилан),  
3-меркаптобутил(тритетрадеканооксисилан),  
3-меркаптобутил(тригексадеканооксисилан),  
3-меркаптобутил(дидодеканоокси) тетрадека-  
нооксисилан,  
3-меркаптобутил(додеканоокси) тетрадекано-  
окси(гексадеканоокси)силан,  
3-меркапто-2-метилпропіл(триметоксисилан),  
3-меркапто-2-метилпропіл(триетоксисилан),  
3-меркапто-2-  
метилпропіл(діетоксидиметилсилан),  
3-меркапто-2-метилпропіл(трипропоксисилан),  
3-меркапто-2-  
метилпропіл(дипропоксидиметилсилан),  
3-меркапто-2-  
метилпропіл(тридодеканооксисилан),  
3-меркапто-2-  
метилпропіл(тритетрадеканооксисилан),  
3-меркапто-2-  
метилпропіл(тригексадеканооксисилан),  
3-меркапто-2-  
метилпропіл(триоктадеканооксисилан),  
3-меркапто-2-метилпропіл(дидодеканоокси) те-  
традеканооксисилан,  
3-меркапто-2-  
метилпропіл(додеканоокси)тетрадеканоокси(гекса-  
деканоокси)силан,  
3-меркапто-2-  
метилпропіл(диметоксидиметилсилан),  
3-меркапто-2-  
метилпропіл(метоксидиметилсилан),  
3-меркапто-2-  
метилпропіл(діетоксидиметилсилан),  
3-меркапто-2-  
метилпропіл(етоксидиметилсилан),  
3-меркапто-2-  
метилпропіл(гідроксидиметилсилан),  
3-меркапто-2-  
метилпропіл(дипропоксидиметилсилан),

3-меркапто-2-  
метилпропіл(пропоксидиметилсилан),  
3-меркапто-2-  
метилпропіл(діізопропоксидиметилсилан),  
3-меркапто-2-  
метилпропіл(ізопропоксидиметилсилан),  
3-меркапто-2-  
метилпропіл(дибутоксидиметилсилан),  
3-меркапто-2-  
метилпропіл(бутоксидиметилсилан),  
3-меркапто-2-  
метилпропіл(діізобутоксидиметилсилан),  
3-меркапто-2-  
метилпропіл(ізобутоксидиметилсилан),  
3-меркапто-2-  
метилпропіл(дидодеканооксидиметилсилан),  
3-меркапто-2-  
метилпропіл(додеканооксидиметилсилан),  
3-меркапто-2-  
метилпропіл(дитетрадеканооксидиметилсилан)  
або 3-меркапто-2-метилпропіл (тетрадекано-  
сидиметилсилан), а також

$[(C_9H_{19}O-(CH_2-CH_2O)_2](MeO)_2Si(CH_2)_3SH$ ,  
 $[(C_9H_{19}O-(CH_2-CH_2O)_3](MeO)_2Si(CH_2)_3SH$ ,  
 $[(C_9H_{19}O-(CH_2-CH_2O)_4](MeO)_2Si(CH_2)_3SH$ ,  
 $[(C_9H_{19}O-(CH_2-CH_2O)_5](MeO)_2Si(CH_2)_3SH$ ,  
 $[(C_9H_{19}O-(CH_2-CH_2O)_6](MeO)_2Si(CH_2)_3SH$ ,  
 $[(C_{12}H_{25}O-(CH_2-CH_2O)_2](MeO)_2Si(CH_2)_3SH$ ,  
 $[(C_{12}H_{25}O-(CH_2-CH_2O)_3](MeO)_2Si(CH_2)_3SH$ ,  
 $[(C_{12}H_{25}O-(CH_2-CH_2O)_4](MeO)_2Si(CH_2)_3SH$ ,  
 $[(C_{12}H_{25}O-(CH_2-CH_2O)_5](MeO)_2Si(CH_2)_3SH$ ,  
 $[(C_{12}H_{25}O-(CH_2-CH_2O)_6](MeO)_2Si(CH_2)_3SH$ ,  
 $[(C_{13}H_{27}O-(CH_2-CH_2O)_2](MeO)_2Si(CH_2)_3SH$ ,  
 $[(C_{13}H_{27}O-(CH_2-CH_2O)_3](MeO)_2Si(CH_2)_3SH$ ,  
 $[(C_{13}H_{27}O-(CH_2-CH_2O)_4](MeO)_2Si(CH_2)_3SH$ ,  
 $[(C_{13}H_{27}O-(CH_2-CH_2O)_5](MeO)_2Si(CH_2)_3SH$ ,  
 $[(C_{13}H_{27}O-(CH_2-CH_2O)_6](MeO)_2Si(CH_2)_3SH$ ,  
 $[(C_{14}H_{29}O-(CH_2-CH_2O)_2](MeO)_2Si(CH_2)_3SH$ ,  
 $[(C_{14}H_{29}O-(CH_2-CH_2O)_3](MeO)_2Si(CH_2)_3SH$ ,  
 $[(C_{14}H_{29}O-(CH_2-CH_2O)_4](MeO)_2Si(CH_2)_3SH$ ,  
 $[(C_{14}H_{29}O-(CH_2-CH_2O)_5](MeO)_2Si(CH_2)_3SH$ ,  
 $[(C_{14}H_{29}O-(CH_2-CH_2O)_6](MeO)_2Si(CH_2)_3SH$ ,  
 $[(C_9H_{19}O-(CH_2-CH_2O)_2]_2(MeO)Si(CH_2)_3SH$ ,  
 $[(C_9H_{19}O-(CH_2-CH_2O)_3]_2(MeO)Si(CH_2)_3SH$ ,  
 $[(C_9H_{19}O-(CH_2-CH_2O)_4]_2(MeO)Si(CH_2)_3SH$ ,  
 $[(C_9H_{19}O-(CH_2-CH_2O)_5]_2(MeO)Si(CH_2)_3SH$ ,  
 $[(C_9H_{19}O-(CH_2-CH_2O)_6]_2(MeO)Si(CH_2)_3SH$ ,  
 $[(C_{12}H_{25}O-(CH_2-CH_2O)_2]_2(MeO)Si(CH_2)_3SH$ ,  
 $[(C_{12}H_{25}O-(CH_2-CH_2O)_3]_2(MeO)Si(CH_2)_3SH$ ,  
 $[(C_{12}H_{25}O-(CH_2-CH_2O)_4]_2(MeO)Si(CH_2)_3SH$ ,  
 $[(C_{12}H_{25}O-(CH_2-CH_2O)_5]_2(MeO)Si(CH_2)_3SH$ ,  
 $[(C_{12}H_{25}O-(CH_2-CH_2O)_6]_2(MeO)Si(CH_2)_3SH$ ,  
 $[(C_{13}H_{27}O-(CH_2-CH_2O)_2]_2(MeO)Si(CH_2)_3SH$ ,  
 $[(C_{13}H_{27}O-(CH_2-CH_2O)_3]_2(MeO)Si(CH_2)_3SH$ ,  
 $[(C_{13}H_{27}O-(CH_2-CH_2O)_4]_2(MeO)Si(CH_2)_3SH$ ,  
 $[(C_{13}H_{27}O-(CH_2-CH_2O)_5]_2(MeO)Si(CH_2)_3SH$ ,  
 $[(C_{13}H_{27}O-(CH_2-CH_2O)_6]_2(MeO)Si(CH_2)_3SH$ ,  
 $[(C_{14}H_{29}O-(CH_2-CH_2O)_2]_2(MeO)Si(CH_2)_3SH$ ,  
 $[(C_{14}H_{29}O-(CH_2-CH_2O)_3]_2(MeO)Si(CH_2)_3SH$ ,  
 $[(C_{14}H_{29}O-(CH_2-CH_2O)_4]_2(MeO)Si(CH_2)_3SH$ ,  
 $[(C_{14}H_{29}O-(CH_2-CH_2O)_5]_2(MeO)Si(CH_2)_3SH$ ,  
 $[(C_{14}H_{29}O-(CH_2-CH_2O)_6]_2(MeO)Si(CH_2)_3SH$ ,  
 $[(C_9H_{19}O-(CH_2-CH_2O)_2](EtO)_2Si(CH_2)_3SH$ ,  
 $[(C_9H_{19}O-(CH_2-CH_2O)_3](EtO)_2Si(CH_2)_3SH$ ,  
 $[(C_9H_{19}O-(CH_2-CH_2O)_4](EtO)_2Si(CH_2)_3SH$ ,  
 $[(C_9H_{19}O-(CH_2-CH_2O)_5](EtO)_2Si(CH_2)_3SH$ ,  
 $[(C_9H_{19}O-(CH_2-CH_2O)_6](EtO)_2Si(CH_2)_3SH$ ,

$[(C_9H_{19}O-(CH_2-CH_2O)_6](EtO)_2Si(CH_2)_3SH$ ,  
 $[(C_{12}H_{25}O-(CH_2-CH_2O)_2](EtO)_2Si(CH_2)_3SH$ ,  
 $[(C_{12}H_{25}O-(CH_2-CH_2O)_3](EtO)_2Si(CH_2)_3SH$ ,  
 $[(C_{12}H_{25}O-(CH_2-CH_2O)_4](EtO)_2Si(CH_2)_3SH$ ,  
 $[(C_{12}H_{25}O-(CH_2-CH_2O)_5](EtO)_2Si(CH_2)_3SH$ ,  
 $[(C_{12}H_{25}O-(CH_2-CH_2O)_6](EtO)_2Si(CH_2)_3SH$ ,  
 $[(C_{13}H_{27}O-(CH_2-CH_2O)_2](EtO)_2Si(CH_2)_3SH$ ,  
 $[(C_{13}H_{27}O-(CH_2-CH_2O)_3](EtO)_2Si(CH_2)_3SH$ ,  
 $[(C_{13}H_{27}O-(CH_2-CH_2O)_4](EtO)_2Si(CH_2)_3SH$ ,  
 $[(C_{13}H_{27}O-(CH_2-CH_2O)_5](EtO)_2Si(CH_2)_3SH$ ,  
 $[(C_{13}H_{27}O-(CH_2-CH_2O)_6](EtO)_2Si(CH_2)_3SH$ ,  
 $[(C_{14}H_{29}O-(CH_2-CH_2O)_2](EtO)_2Si(CH_2)_3SH$ ,  
 $[(C_{14}H_{29}O-(CH_2-CH_2O)_3](EtO)_2Si(CH_2)_3SH$ ,  
 $[(C_{14}H_{29}O-(CH_2-CH_2O)_4](EtO)_2Si(CH_2)_3SH$ ,  
 $[(C_{14}H_{29}O-(CH_2-CH_2O)_5](EtO)_2Si(CH_2)_3SH$ ,  
 $[(C_{14}H_{29}O-(CH_2-CH_2O)_6](EtO)_2Si(CH_2)_3SH$ ,  
 $[(C_9H_{19}O-(CH_2-CH_2O)_2]_2(EtO)Si(CH_2)_3SH$ ,  
 $[(C_9H_{19}O-(CH_2-CH_2O)_3]_2(EtO)Si(CH_2)_3SH$ ,  
 $[(C_9H_{19}O-(CH_2-CH_2O)_4]_2(EtO)Si(CH_2)_3SH$ ,  
 $[(C_9H_{19}O-(CH_2-CH_2O)_5]_2(EtO)Si(CH_2)_3SH$ ,  
 $[(C_9H_{19}O-(CH_2-CH_2O)_6]_2(EtO)Si(CH_2)_3SH$ ,  
 $[(C_{12}H_{25}O-(CH_2-CH_2O)_2]_2(EtO)Si(CH_2)_3SH$ ,  
 $[(C_{12}H_{25}O-(CH_2-CH_2O)_3]_2(EtO)Si(CH_2)_3SH$ ,  
 $[(C_{12}H_{25}O-(CH_2-CH_2O)_4]_2(EtO)Si(CH_2)_3SH$ ,  
 $[(C_{12}H_{25}O-(CH_2-CH_2O)_5]_2(EtO)Si(CH_2)_3SH$ ,  
 $[(C_{12}H_{25}O-(CH_2-CH_2O)_6]_2(EtO)Si(CH_2)_3SH$ ,  
 $[(C_{13}H_{27}O-(CH_2-CH_2O)_2]_2(EtO)Si(CH_2)_3SH$ ,  
 $[(C_{13}H_{27}O-(CH_2-CH_2O)_3]_2(EtO)Si(CH_2)_3SH$ ,  
 $[(C_{13}H_{27}O-(CH_2-CH_2O)_4]_2(EtO)Si(CH_2)_3SH$ ,  
 $[(C_{13}H_{27}O-(CH_2-CH_2O)_5]_2(EtO)Si(CH_2)_3SH$ ,  
 $[(C_{13}H_{27}O-(CH_2-CH_2O)_6]_2(EtO)Si(CH_2)_3SH$ ,  
 $[(C_{14}H_{29}O-(CH_2-CH_2O)_2]_2(EtO)Si(CH_2)_3SH$ ,  
 $[(C_{14}H_{29}O-(CH_2-CH_2O)_3]_2(EtO)Si(CH_2)_3SH$ ,  
 $[(C_{14}H_{29}O-(CH_2-CH_2O)_4]_2(EtO)Si(CH_2)_3SH$ ,  
 $[(C_{14}H_{29}O-(CH_2-CH_2O)_5]_2(EtO)Si(CH_2)_3SH$ ,  
 $[(C_{14}H_{29}O-(CH_2-CH_2O)_6]_2(EtO)Si(CH_2)_3SH$ ,  
 $[(C_9H_{19}O-(CH_2-CH_2O)_2]_3Si(CH_2)_3SH$ ,  
 $[(C_9H_{19}O-(CH_2-CH_2O)_3]_3Si(CH_2)_3SH$ ,  
 $[(C_9H_{19}O-(CH_2-CH_2O)_4]_3Si(CH_2)_3SH$ ,  
 $[(C_9H_{19}O-(CH_2-CH_2O)_5]_3Si(CH_2)_3SH$ ,  
 $[(C_9H_{19}O-(CH_2-CH_2O)_6]_3Si(CH_2)_3SH$ ,  
 $[(C_{12}H_{25}O-(CH_2-CH_2O)_2]_3Si(CH_2)_3SH$ ,  
 $[(C_{12}H_{25}O-(CH_2-CH_2O)_3]_3Si(CH_2)_3SH$ ,  
 $[(C_{12}H_{25}O-(CH_2-CH_2O)_4]_3Si(CH_2)_3SH$ ,  
 $[(C_{12}H_{25}O-(CH_2-CH_2O)_5]_3Si(CH_2)_3SH$ ,  
 $[(C_{12}H_{25}O-(CH_2-CH_2O)_6]_3Si(CH_2)_3SH$ ,  
 $[(C_{13}H_{27}O-(CH_2-CH_2O)_2]_3Si(CH_2)_3SH$ ,  
 $[(C_{13}H_{27}O-(CH_2-CH_2O)_3]_3Si(CH_2)_3SH$ ,  
 $[(C_{13}H_{27}O-(CH_2-CH_2O)_4]_3Si(CH_2)_3SH$ ,  
 $[(C_{13}H_{27}O-(CH_2-CH_2O)_5]_3Si(CH_2)_3SH$ ,  
 $[(C_{13}H_{27}O-(CH_2-CH_2O)_6]_3Si(CH_2)_3SH$ ,  
 $[(C_{14}H_{29}O-(CH_2-CH_2O)_2]_3Si(CH_2)_3SH$ ,  
 $[(C_{14}H_{29}O-(CH_2-CH_2O)_3]_3Si(CH_2)_3SH$ ,  
 $[(C_{14}H_{29}O-(CH_2-CH_2O)_4]_3Si(CH_2)_3SH$ ,  
 $[(C_{14}H_{29}O-(CH_2-CH_2O)_5]_3Si(CH_2)_3SH$ ,  
 $[(C_{14}H_{29}O-(CH_2-CH_2O)_6]_3Si(CH_2)_3SH$  або  
 $HS-CH_2-CH_2-CH_2-Si(OCH_2-CH_2)_3N$ .

Гідрування можна проводити при надлишко-  
вому тиску водню від 1 до 99бар, краще від 1 до  
80бар, особливо краще від 1 до 49бар, найкраще  
від 1 до 35бар. Гідрування можна проводити при  
температурі в інтервалі від 100 до 185°C, краще  
від 105 до 175°C, особливо краще від 110 до  
165°C, найкраще від 120 до 155°C.

Тривалість реакції до повного завершення гід-  
рування може становити менше 300хв., переважно

менше 270хв., особливо переважно менше 240хв., найбільш переважно менше 210хв.

До початку реакції, у ході реакції або наприкінці реакції до реакційної суміші можна додавати відповідні домішки. Такі домішки можуть сприяти збільшенню довговічності каталізаторів, які застосовуються. Домішки здатні спростити або поліпшити використання каталізаторів, які застосовуються. Домішки можуть підвищити можливість повторного використання каталізаторів, які застосовуються. Домішки можуть підвищити рентабельність способу.

Зазначені домішки можуть являти собою сіркоорганічні сполуки, алкоксилати титану, аміни, органічні, відповідно неорганічні кислоти або основи або їх суміші. Як домішки можуть служити карбонові кислоти, ДМСО, моноалкіламіни, діалкіламіни або триалкіламіни. Домішками можуть бути також  $Ti(OC_4H_9)_4$  або  $Ti(OC_3H_7)_4$ .

Каталізатор на основі перехідного металу може являти собою каталізатор, каталітично активним компонентом якого є нікель, кобальт, родій, рутеній, паладій, іридій або платина.

Каталітично активний компонент може бути поліпшений відповідною домішкою або він може містити додаткові компоненти, такі, наприклад, як лужні метали, краще Li, Na, K або Rb, лужноземельні метали, краще Be, Mg, Ca, Sr або Ba, елементи головної групи 3, краще B, Al, Ga або In, елементи головної групи 4, краще C, Si, Ge, Sn або Pb, елементи головної групи 5, краще N, P, As або Sb, елементи головної групи 6, краще O, S, Se або Te, елементи головної групи 7, краще F, Cl, Br або I, елементи побічних груп, краще Sc, Y, Ti, Zr, Hf, V, Nb, Ta, Cr, Mo, W, Mn, Re, Fe, Ru, Co, Rh, Ir, Ni, Pd, Pt, Cu, Ag, Au, Zn або Cd.

Поліпшуючу домішку краще вводити у вигляді гідриду, оксиду, галогеніду, наприклад фториду, хлориду, броміду або йодиду, у вигляді сульфіду або нітриду. Каталізатори на основі перехідного металу з поліпшуючою домішкою як подібний компонент переважно можуть містити гідриди, оксиди, галогеніди, сульфіди і/або нітриди Fe, Ni, Ru, Rh, Pd, Os або Ir.

Каталізатори на основі перехідного металу з поліпшуючою домішкою можуть являти собою пористі скелетні каталізатори типу каталізаторів Ренея, доповнені відповідними перехідними металами і/або сполуками перехідних металів, наприклад молібденом. Каталізатори на основі перехідного металу з поліпшуючою домішкою можуть являти собою пористі активовані металеві каталізатори типу каталізаторів Ренея, доповнені відповідними перехідними металами і/або сполуками перехідних металів, наприклад молібденом. Подібні каталізатори на основі перехідного металу з поліпшуючою домішкою можуть являти собою бажано активовані нікелеві каталізатори типу каталізаторів Ренея, доповнені відповідними перехідними металами і/або сполуками перехідних металів, наприклад молібденом.

Масова частка поліпшуючої домішки (у вигляді елемента або у вигляді хімічної сполуки) може становити, у перерахунку на масу каталізатора на основі перехідного металу з подібною домішкою, від 0,00001 до 80мас.%, переважно від 0,0001 до

50мас.%, особливо краще від 0,001 до 15мас.%, найкраще від 0,01 до 7,5мас.%.

Каталітично активний компонент може бути нанесений на один з відомих носіїв, що звичайно використовуються при приготуванні каталізаторів, як, наприклад, діатомова земля, вуглець, активоване вугілля, кремнієва кислота, кізельгур, глинозем або алюмосилікат.

Каталітично активний компонент може являти собою високодисперсний, не нанесений на який-небудь носій, активований метал. Такий активований, не нанесений на носій метал може застосовуватися у вигляді твердої речовини, у суспензії або в введеному у воски або олії вигляді.

Концентрація каталізатора може становити, у перерахунку на каталітично активний метал, від 0,0001 до 1ммоль на 1г біс(алкоксисилілорганіл)полісульфіду.

При використанні кобальту як активний метал концентрація каталізатора переважно може становити, у перерахунку на цей каталітично активний метал, від 0,001 до 1ммоль, особливо краще від 0,008 до 0,5ммоль, найкраще від 0,01 до 0,1ммоль на 1г біс(алкоксисилілорганіл)полісульфіду.

При використанні нікелю як активний метал концентрація каталізатора переважно може становити, у перерахунку на цей каталітично активний метал, від 0,001 до 1ммоль, особливо краще від 0,01 до 1ммоль, найкраще від 0,1 до 0,9ммоль на 1г біс(алкоксисилілорганіл)полісульфіду.

При використанні рутенію як активний метал концентрація каталізатора переважно може становити, у перерахунку на цей каталітично активний метал, від 0,001 до 1ммоль, особливо краще від 0,005 до 0,5ммоль, найкраще від 0,005 до 0,3ммоль на 1г біс(алкоксисилілорганіл)полісульфіду.

При використанні родію як активний метал концентрація каталізатора переважно може становити, у перерахунку на цей каталітично активний метал, від 0,001 до 1ммоль, особливо краще від 0,005 до 0,5ммоль, найкраще від 0,005 до 0,1ммоль на 1г біс(алкоксисилілорганіл)полісульфіду.

При використанні паладію як активний метал концентрація каталізатора переважно може становити, у перерахунку на цей каталітично активний метал, від 0,001 до 1ммоль, особливо краще від 0,005 до 1ммоль, найкраще від 0,05 до 0,3ммоль на 1г біс(алкоксисилілорганіл)полісульфіду.

При використанні іридію як активний метал концентрація каталізатора переважно може становити, у перерахунку на цей каталітично активний метал, від 0,001 до 1ммоль, особливо краще від 0,005 до 0,5ммоль, найкраще від 0,005 до 0,1ммоль на 1г біс(алкоксисилілорганіл)полісульфіду.

При використанні платини як активний метал концентрація каталізатора переважно може становити, у перерахунку на цей каталітично активний метал, від 0,001 до 1ммоль, особливо краще від 0,005 до 0,5ммоль, найкраще від 0,005 до 0,1ммоль на 1г біс(алкоксисилілорганіл)полісульфіду.

Як параметр для порівняння різної швидкості гідрогенолізу при відповідній заданій температурі

Т та постійному тиску р може використовуватися конверсія, виражена в кількісному вигляді відношенням "перетворення едукту" на "ммоль металу каталізатора" за "хвилину".

Конверсія може становити від 0,001 до 10г біс(алкоксисилілорганіл)полісульфіду на 1ммоль каталітично активного металу за хвилину.

При використанні кобальту як активний метал конверсія переважно може становити від 0,001 до 10г, особливо переважно від 0,01 до 10г, найбільш переважно від 0,1 до 5г біс(алкоксисилілорганіл)полісульфіду на 1ммоль каталітично активного металу за хвилину.

При використанні нікелю як активний метал конверсія переважно може становити від 0,001 до 10г, особливо переважно від 0,01 до 10г, найбільш переважно від 0,1 до 5г біс(алкоксисилілорганіл)полісульфіду на 1ммоль каталітично активного металу за хвилину.

При використанні рутенію як активний метал конверсія переважно може становити від 0,01 до 10г, особливо переважно від 0,1 до 5г, найбільш переважно від 0,2 до 2г біс(алкоксисилілорганіл)полісульфіду на 1ммоль каталітично активного металу за хвилину.

При використанні родію як активний метал конверсія переважно може становити від 0,001 до 10г, особливо переважно від 0,1 до 5г, найбільш переважно від 0,2 до 3г біс(алкоксисилілорганіл)полісульфіду на 1ммоль каталітично активного металу за хвилину.

При використанні паладію як активний метал конверсія переважно може становити від 0,001 до 10г, особливо переважно від 0,11 до 5г, найбільш переважно від 0,15 до 3г біс(алкоксисилілорганіл)полісульфіду на 1ммоль каталітично активного металу за хвилину.

При використанні іридію як активний метал конверсія переважно може становити від 0,01 до 10г, особливо переважно від 0,1 до 5г, найбільш переважно від 0,15 до 3г біс(алкоксисилілорганіл)полісульфіду на 1ммоль каталітично активного металу за хвилину.

При використанні платини як активний метал конверсія переважно може становити від 0,01 до 10г, особливо переважно від 0,1 до 5г, найбільш переважно від 0,15 до 3г біс(алкоксисилілорганіл)полісульфіду на 1ммоль каталітично активного металу за хвилину.

Як параметр для порівняння різної швидкості гідрогенолізу при відповідній заданій температурі Т та постійному тиску р може використовуватися молярна конверсія, виражена в кількісному вигляді відношенням "утворений продукт у ммоль" на "каталітично активний метал" за "хвилину".

Молярна конверсія може становити від 0,001 до 50ммоль меркаптоорганіл(алкоксисилану) на 1ммоль каталітично активного металу за хвилину.

При застосуванні каталізаторів на основі перехідного металу, що містять залізо, нікель, кобальт, рутеній, родій, платину, іридій або паладій, молярна конверсія може становити від 0,001 до 50ммоль, переважно від 0,01 до 40ммоль, особливо переважно від 0,05 до 30ммоль, найбільш переважно від 0,1 до 20ммоль меркаптооргані-

ніл(алкоксисилану) на 1ммоль перехідного металу VIII групи, що міститься, за хвилину.

Пропонований у винаході спосіб дозволяє перетворювати в необхідний меркаптоорганіл(алкоксисилан) більше 90мас.%, переважно більше 92мас.%, особливо переважно більше 94мас.%, найбільш переважно 96мас.%, біс(алкоксисилілорганіл)полісульфіду, що використовується.

Завдяки пропонованому у винаході способу відносна частка (мол.%) біс(алкоксисилілорганіл)моноссульфіду, що міститься, вдається підтримувати на постійному рівні.

Пропонований у винаході спосіб дозволяє збільшувати відносна частка (мол.%) біс(алкоксисилілорганіл)моноссульфіду, що міститься.

Пропонований у винаході спосіб дозволяє знижувати відносна частка (мол.%) біс(алкоксисилілорганіл)моноссульфіду, що міститься.

У пропонованому у винаході способі на відносну частку біс(алкоксисилілорганіл)моноссульфіду, що міститься в едукті, може припадати менше 10мас.%, переважно менше 8мас.%, особливо краще менше 6мас.%, найбільш краще 4мас.%.

Пропонований у винаході спосіб можна здійснювати в періодичному або в безперервному режимі. Спосіб, що здійснюється у періодичному режимі, може являти собою спосіб, що проводиться у псевдозрідженому шарі, або суспензійний спосіб, які проводять, наприклад, в автоклавах з мішалкою або в реакторах Басса (Buss). Спосіб, що здійснюється у безперервному режимі, може являти собою спосіб, що проводять у псевдозрідженому шарі, який передбачає безперервну подачу рідини та газу. При здійсненні способу в безперервному режимі можуть застосовуватися відомі реактори, призначені для проведення реакцій за участю газоподібних, рідких і твердих матеріалів. Типовими представниками реакторів з нерухомим або псевдозрідженим шаром каталізатора є серед інших реактори, у яких реагенти пропускаються через шар каталізатора низхідним і висхідним потоком, а як приклад суспензійних реакторів можна назвати реактор з мішалкою, барботувальну колону і реактор з киплячим шаром.

Незважаючи на більш м'які, такі, що дозволяють заощадити ресурси, умови реакції, ступінь конверсії в порівнянні з аналогічними, відомими на сьогоднішній день показниками з рівня техніки, що досягаються при тиску менше 100бар, вище або принаймні залишається на такому ж рівні.

Негативний вплив на гідрування внаслідок відмови від використання знезаражуючих реагентів, таких як вода, спирт і  $H_2S$ , не спостерігається.

Пропонований у винаході спосіб дозволяє підвищити активність у порівнянні з відомими каталізаторами в більш м'яких умовах. Так, зокрема, можна досягти конверсію, що становить аж до 0,42г біс(алкоксисилілорганіл)полісульфіду на ммоль металу каталізатора за хвилину. Настільки високого ступеня конверсії несподівано вдається досягти вже при більш м'яких умовах реакції стосовно температури і тиску. Завдяки підвищенню ступеня конверсії вдається не тільки значно збі-

льшити вихід з одиниці об'єму за одиницю часу, але і знизити також питому витрату енергії при одержанні меркаптоорганіл(алкоксисиланів) з біс(алкоксисилілорганіл)полісульфідів шляхом відновлювального розщеплення за допомогою  $H_2$ . Зниження витрати енергії і більш м'які умови реакції дозволяють зменшити навантаження на технологічну установку і знизити, зокрема, її знос. У завершення слід зазначити і те, що в результаті зниження витрати енергії при одержанні меркаптоорганіл(алкоксисиланів) поліпшується енергоба-

ланс процесу і зменшується забруднення навколишнього середовища.

#### Приклади

У таблиці 1 представлені порівняльні приклади з [патенту US 6433206]. Як полісульфансилан в ньому без яких-небудь докладних пояснень описано застосування дисульфансиланової суміші, що містить переважно біс(3-триетоксисилілпропіл)дисульфід. У цьому патенті не йде мова про утворення побічних продуктів або аналогічні ефекти.

Таблиця 1: Порівняльні приклади

№	Умови			Матеріали і їх кількість					Час	Склад продуктів					Конверсія	Масовий баланс
	Темпера-тура	Надлишко-вий тиск	Тиск	Каталізатор	Кількість каталізатора	Кількість металу на каталізатор	Молярна кількість металу на каталізатор	Кількість полісульфансилану		SH	S <sub>1</sub>	S <sub>2</sub>	S <sub>x</sub>	Кількість перетвореного силану в перерахунку на кількість металу каталізатора за хвилину		
	°C	фунти/кв. дюйм	бар		г	г	ммоль	г		хв.	мас. %	мас. %	мас. %	мас. %	г/ммоль/хв	мас. %
1	190	620	104,16	55% Ni	2	1,1	18,7	591,4	60	11,2	9,5	69,4	7,3	0,059		97,4
				на кізельгурі					120	18,4	9	63	7,2	0,048		97,6
									180	30,7	8,5	52,6	5	0,054		96,8
5	190	600	100,8	55% Ni	5	2,75	46,9	502	60	13,6	8,9	62,5	7,3	0,024		92,3
				на кізельгурі					120	30,7	7,8	49,8	3	0,027		91,3
									180	44	7,5	36,2	0	0,026		87,7
									0	0						
6	200	600	100,8	55% Ni	5	2,75	46,9	490	60	18,2	8,4	62	5,7	0,032		94,3
				на кізельгурі					120	39	8	45,9	1,6	0,034		94,5
									180	57	7,88	28,7	0	0,033		93,6
									0	0						
3	190	300	50,4	55% Ni	5	2,75	46,9	547	60	10,8	8,33	65,4	9,7	0,021		94,2
				на кізельгурі					120	39,1	7,94	44,9	1,6	0,038		93,5
									0	0						
4	190	1000	168	55% Ni	5	2,75	46,9	503	60	17,8	8,69	60,2	8	0,032		94,7
				на кізельгурі					120	66,5	7,9	20,7	0	0,059		95,1
2	100	1400	235,2	5% Pd/C	4	0,2	1,9	637	60	1,9	9,8	89,1	1,2	0,107		102,0

У таблицях 2 і 3 представлені приклади одержання пропонованих у винаході сполук на основі дисульфансилану. В установці фірми Chemscan, що складається з 8 автоклавів, які мають загальне нагрівання від масляної бані, об'єм робочого простору яких становить 20мл і які оснащені якірними магнітними мішалками, що обертаються навколо розміщеної по центру робочого простору кожного з автоклавів нерухомої осі з швидкістю 1300об/хв, в умовах, приведених у таблицях 2 і 3, проводять каталітичне гідрування біс(алкоксисилілорганіл)дисульфиду Si 266 (комерційно доступний продукт фірми Degussa AG). Реакцію завершують після закінчення зазначеного проміжку часу.

У стовпчиках таблиць 2 і 3 під заголовком "Склад продуктів" як компоненти враховані тільки меркаптопропіл(триетоксисилан), біс(триетоксисилілпропіл)дисульфід, біс(триетоксисилілпропіл)трисульфід і

біс(триетоксисилілпропіл)тетрасульфід, тоді як інші два компоненти - біс(триетоксисилілпропіл)моносульфід і 3-хлорпропіл(триетоксисилан) - до уваги не прийняті.

Зазначений склад продуктів визначають за допомогою  $^1H$ -ЯМР.

Продукт, що використовувався в дослідях, Si 266 згідно з даними комбінованого аналізу ГХ/ХВРЗ і ЯМР містить 1,7мас.% біс(триетоксисилілпропіл)моносульфиду, 84мас.% біс(триетоксисилілпропіл)дисульфиду, 12мас.% біс(триетоксисилілпропіл)трисульфиду і 1мас.% біс(триетоксисилілпропіл)тетрасульфиду.

Середня довжина ланцюга суміші полісульфанів становить, як було встановлено, приблизно 2,14 (враховується тільки середнє значення S<sub>2</sub>-S<sub>8</sub>). У продукті, що використовувався, Si 266 міститься 0,8мас.% 3-хлорпропіл(триетоксисилану).



Таблиця 2

Приклади	Параметри		Матеріали і їх кількості					Тривалість	Склад продуктів				Конверсія
	Температура	Тиск	Тип каталізатора	Кількість каталізатора	Кількість металу на каталізатор	Кількість металу на каталізатор	Кількість силану Si 266	Тривалість реакції	SH	S2	S3	S4	Кількість силану, що прореагував, у перерахунку на кількість каталізатора за хвилину
	°C	бар		мг	мг	ммоль	г	хв.	мас. %	мас. %	мас. %	мас. %	г/ммоль/хв
1	175	50	CE 105R/W 5% Pd+0,5% Mo	100,1	5,005	0,0470	6	594	86	14	0	0	0,184
2	152	50	H 105 BA/W 5% Ru	79,70	3,99	0,0374	6	350	53	47	0	0	0,242
3	162	50	H 105 BA/W 5% Ru	100,6	5,03	0,0498	6	292	62	38	0	0	0,256
4	174	50	H 105 BA/W 5% Ru	100,2	5,01	0,0496	6	430	100	0	0	0	0,281
5	168	50	H 105 BA/W 5% Ru	50,5	2,525	0,0250	6	453	60	40	0	0	0,316
6	164	95	H 105 BA/W 5% Ru	101,1	5,055	0,0500	6	400	100	0	0	0	0,300
7	175	95	H 105 BA/W 5% Ru	53,3	2,665	0,0264	6	400	73	27	0	0	0,416
8	124	10	E105Y/W 5% Pd	20,00	1,00	0,0094	6	80	3,10	85,10	11,90	0	0,247

Таблиця 3

№	T	p	Тип каталізатора	Кількість каталізатора	Кількість металу на каталізатор	Кількість металу на каталізатор	Кількість силану Si 266	Тривалість реакції	Склад продуктів				Конверсія
									SH	S2	S3	S4	
									мас. %	мас. %	мас. %	мас. %	
9	141	51	B 111 W	50	50	0,852	6	252	100,0	0,0	0,0	0,0	0,028
10	143	55	G-96 B / 66 мас. % Ni + лужні промотори	50	27,5	0,562	6	280	100,0	0,0	0,0	0,0	0,038
11	137	53	T-8027 / 52 мас. % Ni + 2 мас. % Zr	50	26	0,443	6	287	100,0	0,0	0,0	0,0	0,047

У таблиці 4 представлені приклади одержання пропонованих у винаході сполук на основі тетра-сульфансилану. В установці фірми Chemscan, що складається з 8 автоклавів, які мають загальне нагрівання від масляної бані, об'єм робочого простору яких становить 20мл і які оснащені якірними магнітними мішалками, що обертаються навколо розміщеної по центру робочого простору кожного з автоклавів нерухомої осі з швидкістю 1300об/хв, в умовах, приведених у таблиці 4, проводять каталітичне гідрування біс(алкоксисилілпропіл)тетрасульфідів Si 69 (комерційно доступний продукт фірми Degussa AG). Реакцію завершують після закінчення зазначеного проміжку часу.

У стовпчиках таблиці 4 під заголовком "Склад продуктів" як компоненти враховані тільки меркаптопропіл(триетоксисилан), біс(триетоксисилілпропіл)дисульфід, біс(триетоксисилілпропіл)трисульфід і біс(триетоксисилілпропіл)тетрасульфід, тоді як

інші два компоненти - біс(триетоксисилілпропіл)моносульфід і 3-хлорпропіл(триетоксисилан) - до уваги не прийняті.

Зазначений склад продуктів визначають за допомогою <sup>1</sup>H-ЯМР.

Продукт, що використовувався в дослідях, Si 69 згідно з даними комбінованого аналізу ГХ/РХВРЗ і ЯМР містить 0,1мас.% біс(триетоксисилілпропіл)моносульфід, 17мас.% біс(триетоксисилілпропіл)дисульфід, 27мас.% біс(триетоксисилілпропіл)трисульфід, 25мас.% біс(триетоксисилілпропіл)тетрасульфід і приблизно 29мас.% біс(триетоксисилілпропіл)полісульфід з -S<sub>x</sub>, де x≥5.

Середня довжина ланцюга суміші полісульфанів становить, як було встановлено, 3,75. У продукті Si 69 міститься 1,4мас. 3-хлорпропіл(триетоксисилану).

Таблиця 4

Приклади	Параметри		Матеріали і їх кількості					Тривалість реакції	Склад продуктів				Конверсія
	Температура	Тиск	Тип каталізатора	Кількість каталізатора	Кількість металу на каталізатор	Кількість металу на каталізатор	Кількість силану Si 69		SH	S2	S3	S4	
	°C	бар		мг	мг	ммоль	г		мас. %	мас. %	мас. %	мас. %	
12	173	62,5	H 105 BA/W 5% Ru	50,6	2,5	0,025	6,6	400	9,9	22,0	27,1	16,9	0,066
13	172	89,0	H 105 BA/W 5% Ru	50,6	2,5	0,025	6,6	410	11,1	22,3	25,5	20,3	0,071

Приведені в таблицях скорочені назви мають наступні значення:

SH означає 3-меркаптопропіл(триетоксисилан),  
 S2 означає біс(триетоксисилілпропіл)дисульфід,  
 S3 означає біс(триетоксисилілпропіл)трисульфід,  
 S4 означає біс(триетоксисилілпропіл)тетрасульфід.

Si 69 [біс(алкоксисилілорганіл)тетрасульфід] і Si 266 [біс(алкоксисилілорганіл)дисульфід] є комерційно доступними продуктами фірми Degussa AG.

Каталізатори, коротко позначені як H 105 BA/W 5% Ru, E 105 RS/W 5% Pd, CE 105 R/W 5% Pd + 0,5% Mo, E 105 Y/W 5% Pd та B 111 W, представляються фірмою Degussa AG.

Каталізатори, коротко позначені як H 105 BA/W 5% Ru, E 105 RS/W 5% Pd, CE 105 R/W 5% Pd + 0,5% Mo та E 105 Y/W 5% Pd, являють собою порошкові каталізатори на основі благородних металів, приготувані шляхом нанесення благородного металу, такого як рутеній або паладій, на пористий носій з високою питомою поверхнею. На частку подібного компонента, яким є благородний метал, припадає при цьому 5 мас. %, у перерахунку на суху масу каталізатора. Зазначені каталізатори застосовують у вигляді твердих порошкоподібних, сипучих речовин. Такі каталізатори нанесені на активоване вугілля.

Каталізатор, коротко позначений як B 111 W, являє собою активований металевий каталізатор, приготування шляхом суспендування високодисперсного елементарного нікелю у водному розчині. Після відділення металевого компонента такий каталізатор застосовують у вигляді твердої порошкоподібної речовини.

Каталізатори G-96 B і T 8027 є комерційно доступними продуктами фірми Sud-Chemie AG. Каталізатор G-96 B містить 66% нікелю і лужні промотори. Каталізатор T 8027 містить 52% нікелю і 2,4% цирконію.

Для аналізу продуктів використовують, зокрема, ЯМР-прилад типу DRX 500 фірми Bruker, керуючись при цьому відомими спеціалісту правилами й інструкціями з використання. Вимірювальні частоти: 99,35 МГц для  $^1\text{H}$ -ядер і 500,13 МГц для

$^1\text{H}$ -ядер. Як контроль використовували тетраметилсилан (TMS).

Аналіз біс(алкоксисилілорганіл)полісульфідів і меркаптоорганіл(алкоксисиланів), а також їх сумішей можна проводити за допомогою ГХ, РХРЗ та ЯМР [U. Görl, J. Münzenberg, D. Luginsland, A. Müller, Kautschuk Gummi Kunststoffe 52(9), 1999, сс. 588, D. Luginsland, Kautschuk Gummi Kunststoffe 53(1-2), 2000, сс. 10, M.W. Backer та ін., вид-во Polmer Preprints, 44(1), 2003, сс. 245].

Відповідно до порівняльних прикладів з [патенту US 6433206], де описана реакція без додавання незаражуючих реагентів з використанням не конкретизованого дисульфансилану, при застосуванні нікелю ступінь конверсії при температурі 190-200°C та тиску менше 100 бар становить лише 0,021-0,038 г/ммоль/хв.

Відповідно до порівняльного прикладу з [патенту US 6433206], де описана реакція без додавання незаражуючих реагентів з використанням не конкретизованого дисульфансилану, при застосуванні паладію ступінь конверсії при температурі 190-200°C та тиску менш 235 бар становить лише 0,107 г/ммоль/хв.

Пропонований у винаході спосіб у випадку застосування каталізаторів на основі рутенію в більш м'яких умовах стосовно температури і тиску (максимум при 175°C та при тиску максимум 95 бар) забезпечує конверсію, що становить 0,42 г/ммоль/хв. Пропонований у винаході спосіб у випадку застосування каталізаторів на основі нікелю, що містить поліпшуючу домішку, в більш м'яких умовах стосовно температури і тиску (максимум при 143°C та при тиску максимум 55 бар) забезпечує конверсію, що становить 0,38-0,47 г/ммоль/хв. Пропонований у винаході спосіб у випадку застосування каталізаторів на основі паладію, що містить поліпшуючу домішку, в більш м'яких умовах стосовно температури і тиску (максимум при 175°C та при тиску максимум 50 бар) забезпечує конверсію, що становить 0,184 г/ммоль/хв. Пропонований у винаході спосіб у випадку застосування каталізаторів на основі паладію в більш м'яких умовах стосовно температури і тиску (при 124°C та при тиску максимум 10 бар) забезпечує конверсію, що становить 0,247 г/ммоль/хв.