



УКРАЇНА

(19) **UA** (11) **121096** (13) **C2**  
(51) МПК (2020.01)  
**C07F 7/00**  
**C07F 7/18** (2006.01)

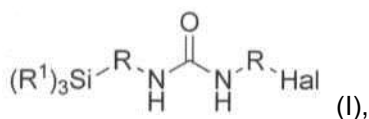
МІНІСТЕРСТВО РОЗВИТКУ  
ЕКОНОМІКИ, ТОРГІВЛІ ТА  
СІЛЬСЬКОГО ГОСПОДАРСТВА  
УКРАЇНИ

**(12) ОПИС ДО ПАТЕНТУ НА ВІНАХІД**

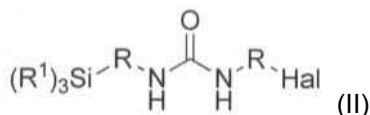
(21) Номер заявки:	<b>a 2015 04630</b>	(72) Винахідник(и):	<b>Мозер Ральф (DE), Майер Штефані (DE), Рьобен Карен (DE)</b>
(22) Дата подання заявки:	<b>13.05.2015</b>	(73) Власник(и):	<b>ЕВОНІК ОПЕРЕЙШНС ГМБХ, Rellinghauser Strasse 1-11, 45128 Essen, Germany (DE)</b>
(24) Дата, з якої є чинними права на винахід:	<b>10.04.2020</b>	(74) Представник:	<b>Петров Андрій Володимирович, реєстр. №139</b>
(31) Номер попередньої заявки відповідно до Паризької конвенції:	<b>10 2014 209 221.3</b>	(56) Перелік документів, взятих до уваги експертизою:	<b>DE 3424534 A1, 09.01.1986 DE 10351735 B3, 09.12.2004 EP 1700861 A1, 13.09.2006</b>
(32) Дата подання попередньої заявки відповідно до Паризької конвенції:	<b>15.05.2014</b>		
(33) Код держави-учасниці Паризької конвенції, до якої подано попередню заявку:	<b>DE</b>		
(41) Публікація відомостей про заявку:	<b>25.11.2015, Бюл.№ 22</b>		
(46) Публікація відомостей про видачу патенту:	<b>10.04.2020, Бюл.№ 7</b>		

**(54) СПОСІБ ОДЕРЖАННЯ КАРБАМІДВІСНИХ МЕРКАПТОСИЛАНІВ****(57) Реферат:**

Винахід стосується способу одержання карбамідвісних меркаптосиланів загальної формули (I)



який полягає в тому, що хлорсилан загальної формули (II)

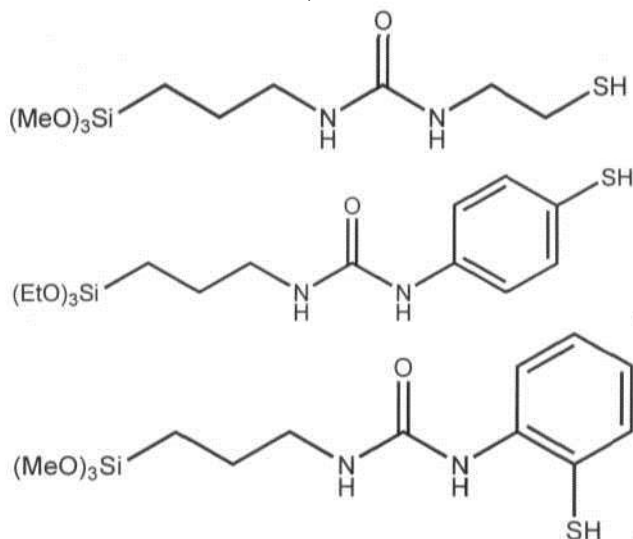


піддають взаємодії з NaSH в C<sub>2</sub>-C<sub>8</sub>спирті.

**UA 121096 C2**

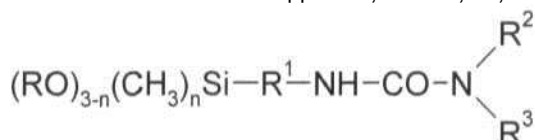


Даний винахід належить до способу одержання карбамідвмісних меркаптосиланів.  
Із CAS 1082204-82-7, 1268617-33-9 і 104261-54-3 відомі сполуки формул



5

Із JP 2008-279736 A відомі далі карбамідвмісні силани для нанесення покриттів.  
Із DE 3424534 A1 відомі N, N'- і N, N', N'-заміщені карбамідвмісні силани формули



10

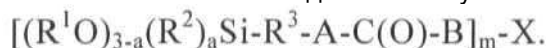
Такі силани одержують взаємодією аміносполуки з галогенсиланом і ціанатом лужного металу в апротонному, полярному органічному розчиннику, наприклад диметилформаміді (ДМФ) або диметилсульфоксиді (ДМСО).

Із JP 2002-311574 відомі далі порошкові покриття, що містять силани формули



15

Із WO 99/55754 A1 відомі світлочутливі смоляні склади, що містять алкоксисилани формули

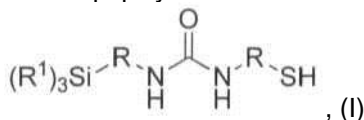


Недолік відомого способу одержання силанів полягає в застосуванні небезпечних для здоров'я органічних розчинників, наприклад ДМФ або ДМСО, і вихідних сполук, наприклад KOCN або NaOCN. Ще один недолік полягає в складній і трудомісткій переробці продукту.

20

В основу даного винаходу було поставлено задачу розробити спосіб, який на відміну від відомих із рівня техніки способів дозволяв би уникнути використання небезпечних для здоров'я органічних розчинників і вихідних сполук і забезпечував би просту переробку продукту.

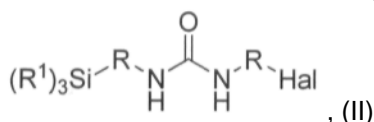
Об'єктом винаходу є згідно з цим спосіб одержання карбамідвмісних меркаптосиланів загальної формули I



25

де  $R^1$  мають однакові або різні значення і являють собою  $C_1$ - $C_{10}$ алкоксигрупи, краще метокси- або етоксигрупу, циклічну  $C_2$ - $C_{10}$ діалкоксигрупу, феноксигрупу,  $C_4$ - $C_{10}$ циклоалкоксигрупи,  $C_6$ - $C_{10}$ арильні групи, краще феніл,  $C_1$ - $C_{10}$ алкільну групу, краще метил або етил,  $C_2$ - $C_{20}$ алкенільну групу,  $C_7$ - $C_{20}$ аралкільну групу або галоген, краще Cl, а R мають однакові або різні значення і являють собою розгалужену або нерозгалужену, насичену або ненасичену, аліфатичну, ароматичну або змішано аліфатичну/ароматичну двовалентну вуглеводневу групу з  $C_1$ - $C_{30}$ , краще з  $C_1$ - $C_{20}$ , більш краще з  $C_1$ - $C_{10}$ , особливо краще з  $C_1$ - $C_7$ , найкраще з  $C_2$  і  $C_3$ , яка необов'язково заміщена F-, Cl-, Br-, I-, -CN або HS-, який відрізняється тим, що галогенсилан загальної формули II

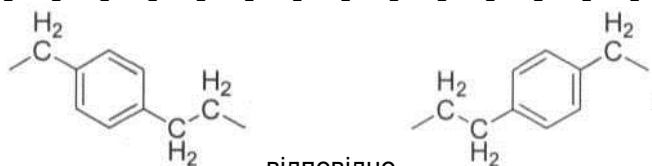
30



де R і R<sup>1</sup> мають зазначені вище значення, а Hal означає F, Cl, Br або I, краще Cl, піддають взаємодії з NaSH в C<sub>2</sub>-C<sub>8</sub>спирті, краще етанолі.

Карбамідвмісні меркаптосилани можуть являти собою суміші карбамідвмісних меркаптосиланів загальної формули I.

5 Одержуваний запропонованим в винаході способом продукт може містити олігомери, які утворюються в результаті гідролізу і конденсації алкоксисиланових функціональних груп карбамідвмісних меркаптосиланів загальної формули I.

[illegible]

або  $\text{H}_2$ , відповідно

Карбамідвімісні меркаптосилани загальної формули I в кращому варіанті можуть являти собою  $(\text{EtO})_3\text{Si}-\text{CH}_2-\text{NH}-\text{CO}-\text{NH}-\text{CH}_2-\text{SH}$ .

(EtO)<sub>3</sub>Si-CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>-NH-CO-NH-CH<sub>2</sub>-SH,  
(EtO)<sub>3</sub>Si-CH<sub>2</sub>-NH-CO-NH-CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>-SH,  
(EtO)<sub>3</sub>Si-CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>-NH-CO-NH-CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>-SH,  
(EtO)<sub>3</sub>Si-CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>-NH-CO-NH-CH<sub>2</sub>-SH,  
(EtO)<sub>3</sub>Si-CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>-NH-CO-NH-CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>-SH,  
(EtO)<sub>3</sub>Si-CH<sub>2</sub>-NH-CO-NH-CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>-SH,  
(EtO)<sub>3</sub>Si-CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>-NH-CO-NH-CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>-SH,  
(EtO)<sub>3</sub>Si-CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>-NH-CO-NH-CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>-SH,  
(MeO)<sub>3</sub>Si-CH<sub>2</sub>-NH-CO-NH-CH<sub>2</sub>-SH, (MeO)<sub>3</sub>Si-CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>-NH-CO-NH-CH<sub>2</sub>-SH,  
(MeO)<sub>3</sub>Si-CH<sub>2</sub>-NH-CO-NH-CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>-SH,  
(MeO)<sub>3</sub>Si-CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>-NH-CO-NH-CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>-SH,  
(MeO)<sub>3</sub>Si-CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>-NH-CO-NH-CH<sub>2</sub>-SH,  
(MeO)<sub>3</sub>Si-CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>-NH-CO-NH-CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>-SH,  
(MeO)<sub>3</sub>Si-CH<sub>2</sub>-NH-CO-NH-CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>-SH,  
(MeO)<sub>3</sub>Si-CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>-NH-CO-NH-CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>-SH або  
(MeO)<sub>3</sub>Si-CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>-NH-CO-NH-CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>-SH.

Особливо краще сполуку формули

$$(\text{EtO})_3\text{Si}-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2-\text{NH}-\text{CO}-\text{NH}-\text{CH}_2\text{CH}_2-\text{SH}.$$

Галогенсилани загальної формули II в кращому варіанті можуть являти собою

(EtO)<sub>3</sub>Si-CH<sub>2</sub>-NH-CO-NH-CH<sub>2</sub>-Cl,  
 (EtO)<sub>3</sub>Si-CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>-NH-CO-NH-CH<sub>2</sub>-Cl, (EtO)<sub>3</sub>Si-CH<sub>2</sub>-NH-CO-NH-CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>-Cl,  
 (EtO)<sub>3</sub>Si-CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>-NH-CO-NH-CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>-Cl,  
 (EtO)<sub>3</sub>Si-CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>-NH-CO-NH-CH<sub>2</sub>-Cl,  
 (EtO)<sub>3</sub>Si-CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>-NH-CO-NH-CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>-Cl,  
 (EtO)<sub>3</sub>Si-CH<sub>2</sub>-NH-CO-NH-CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>-Cl,  
 (EtO)<sub>3</sub>Si-CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>-NH-CO-NH-CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>-Cl,  
 (EtO)<sub>3</sub>Si-CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>-NH-CO-NH-CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>-Cl,  
 (MeO)<sub>3</sub>Si-CH<sub>2</sub>-NH-CO-NH-CH<sub>2</sub>-Cl, (MeO)<sub>3</sub>Si-CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>-NH-CO-NH-CH<sub>2</sub>-Cl,

$(\text{MeO})_3\text{Si}-\text{CH}_2-\text{NH}-\text{CO}-\text{NH}-\text{CH}_2\text{CH}_2-\text{Cl}$ ,  
 $(\text{MeO})_3\text{Si}-\text{CH}_2\text{CH}_2-\text{NH}-\text{CO}-\text{NH}-\text{CH}_2\text{CH}_2-\text{Cl}$ ,  
 $(\text{MeO})_3\text{Si}-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2-\text{NH}-\text{CO}-\text{NH}-\text{CH}_2-\text{Cl}$ ,  
 $(\text{MeO})_3\text{Si}-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2-\text{NH}-\text{CO}-\text{NH}-\text{CH}_2\text{CH}_2-\text{Cl}$ ,  
 $(\text{MeO})_3\text{Si}-\text{CH}_2-\text{NH}-\text{CO}-\text{NH}-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2-\text{Cl}$ ,  
 $(\text{MeO})_3\text{Si}-\text{CH}_2\text{CH}_2-\text{NH}-\text{CO}-\text{NH}-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2-\text{Cl}$ .

(MeO)<sub>3</sub>Si-CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>-NH-CO-NH-CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>-Cl,  
(EtO)<sub>3</sub>Si-CH<sub>2</sub>-NH-CO-NH-CH<sub>2</sub>-Br, (EtO)<sub>3</sub>Si-CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>-NH-CO-NH-CH<sub>2</sub>-Br,  
(EtO)<sub>3</sub>Si-CH<sub>2</sub>-NH-CO-NH-CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>-Br,

$(\text{EtO})_3\text{Si}-\text{CH}_2\text{CH}_2-\text{NH}-\text{CO}-\text{NH}-\text{CH}_2\text{CH}_2-\text{Br}$ ,  
 $(\text{EtO})_3\text{Si}-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2-\text{NH}-\text{CO}-\text{NH}-\text{CH}_2-\text{Br}$ ,  
 $(\text{EtO})_3\text{Si}-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2-\text{NH}-\text{CO}-\text{NH}-\text{CH}_2\text{CH}_2-\text{Br}$ ,  
 $(\text{EtO})_3\text{Si}-\text{CH}_2-\text{NH}-\text{CO}-\text{NH}-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2-\text{Br}$ ,  
 $(\text{EtO})_3\text{Si}-\text{CH}_2\text{CH}_2-\text{NH}-\text{CO}-\text{NH}-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2-\text{Br}$ ,  
 $(\text{EtO})_3\text{Si}-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2-\text{NH}-\text{CO}-\text{NH}-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2-\text{Br}$ ,  
 $(\text{MeO})_3\text{Si}-\text{CH}_2-\text{NH}-\text{CO}-\text{NH}-\text{CH}_2-\text{Br}$ ,  $(\text{MeO})_3\text{Si}-\text{CH}_2\text{CH}_2-\text{NH}-\text{CO}-\text{NH}-\text{CH}_2-\text{Br}$ ,  
 $(\text{MeO})_3\text{Si}-\text{CH}_2-\text{NH}-\text{CO}-\text{NH}-\text{CH}_2\text{CH}_2-\text{Br}$ ,  
 $(\text{MeO})_3\text{Si}-\text{CH}_2\text{CH}_2-\text{NH}-\text{CO}-\text{NH}-\text{CH}_2\text{CH}_2-\text{Br}$ ,  
 $(\text{MeO})_3\text{Si}-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2-\text{NH}-\text{CO}-\text{NH}-\text{CH}_2-\text{Br}$ ,  
 $(\text{MeO})_3\text{Si}-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2-\text{NH}-\text{CO}-\text{NH}-\text{CH}_2\text{CH}_2-\text{Br}$ ,  
 $(\text{MeO})_3\text{Si}-\text{CH}_2-\text{NH}-\text{CO}-\text{NH}-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2-\text{Br}$ ,  
 $(\text{MeO})_3\text{Si}-\text{CH}_2\text{CH}_2-\text{NH}-\text{CO}-\text{NH}-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2-\text{Br}$  або  
 $(\text{MeO})_3\text{Si}-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2-\text{NH}-\text{CO}-\text{NH}-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2-\text{Br}$ .

Карбамідвмісний меркаптосилан загальної формули I можна одержувати запропонованим у винаході способом з виходом більше 50 %, краще більше 60 %, особливо краще більше 70 %, найкраще більше 80 %.

Розчинний в  $\text{DMCO}-d_6$  або  $\text{CDCl}_3$  компонент в одержаному запропонованим у винаході способом продукт визначають шляхом додавання внутрішнього стандарту, такого, наприклад, як трифенілфосфіноксид (ТФФО), в  $\text{DMCO}-d_6$  або в  $\text{CDCl}_3$  і шляхом аналізу відомим  $^1\text{H}$ -ЯМР-методом.

Для взаємодії можна використовувати додаткові розчинники, наприклад неорганічні або органічні розчинники.

Взаємодію можна проводити без додаткового органічного розчинника.

У порівнянні з застосовними галогенсиланами загальної формули II кількість води може становити менш ніж 10 мас. %, краще менш ніж 5 мас. %, особливо краще менш ніж 2 мас. %, найкраще менш ніж 1 мас. %.

Реакцію можна проводити в умовах, які виключають доступ повітря.

Реакцію можна проводити в атмосфері захисного газу, наприклад, аргону або азоту, краще в атмосфері азоту.

Запропонований у винаході спосіб можна здійснювати при нормальному тиску, підвищеному тиску або зниженому тиску. В кращому варіанті запропонований у винаході спосіб можна здійснювати при нормальному тиску.

При здійсненні запропонованого у винаході способу при підвищеному тиску він може становити від 1,1 до 100 бар, краще від 1,5 до 50 бар, особливо краще від 2 до 20 бар, найкраще від 2 до 10 бар.

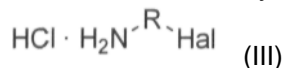
При здійсненні запропонованого у винаході способу при зниженому тиску він може становити від 1 до 1000 мбар, краще від 1 до 500 мбар, особливо краще від 1 до 250 мбар, найкраще від 5 до 100 мбар.

Запропонований у винаході спосіб можна здійснювати при температурі в межах від 0 до  $+150^\circ\text{C}$ , краще від  $+20$  до  $+130^\circ\text{C}$ , особливо краще від  $+50$  до  $+100^\circ\text{C}$ .

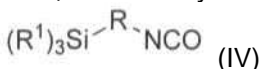
При здійсненні запропонованого у винаході способу можна дозувати галогенсилан загальної формули II до  $\text{NaSH}$ .

При здійсненні запропонованого у винаході способу можна дозувати  $\text{NaSH}$  до галогенсилану загальної формули II.

Галогенсилан загальної формули II можна перед його взаємодією з  $\text{NaSH}$  одержувати із гідрохлоридної солі аміну загальної формули III



і ізоціанатсилану загальної формули IV



додаванням основи, краще  $\text{NaOEt}$ , при цьому  $\text{Hal}$ ,  $\text{R}$  і  $\text{R}^1$  мають зазначені вище значення.

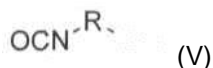
Основу можна при цьому додавати доти, поки величина  $\text{pH}$  не встановиться на значення в межах від 7 до 14.

При здійсненні запропонованого у винаході способу гідрохлоридні солі амінів загальної формули III і ізоціанатсилани загальної формули IV можна використовувати в молярному співвідношенні між ними від 1:0,80 до 1:1,20, краще від 1:0,85 до 1:1,15, особливо краще від 1:0,90 до 1:1,10.

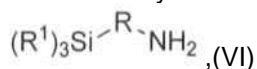
Гідрохлоридні солі амінів загальної формули III в кращому варіанті можуть являти собою  $\text{HCl-H}_2\text{N-CH}_2\text{-Cl}$ ,  $\text{HCl-H}_2\text{N-CH}_2\text{-CH}_2\text{-Cl}$ ,  $\text{HCl-H}_2\text{N-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-Cl}$ ,  $\text{HCl-H}_2\text{N-CH}_2\text{-Br}$ ,  $\text{HCl-H}_2\text{N-CH}_2\text{-CH}_2\text{-Br}$  або  $\text{HCl-H}_2\text{N-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-Br}$ .

Ізоціанатсилани загальної формули IV в кращому варіанті можуть являти собою  
 5  $(\text{EtO})_3\text{Si-CH}_2\text{-NCO}$ ,  $(\text{EtO})_3\text{Si-CH}_2\text{-CH}_2\text{-NCO}$ ,  $(\text{EtO})_3\text{Si-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-NCO}$ ,  $(\text{MeO})_3\text{Si-CH}_2\text{-NCO}$ ,  $(\text{MeO})_3\text{Si-CH}_2\text{-CH}_2\text{-NCO}$  або  $(\text{MeO})_3\text{Si-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-NCO}$ .

Галогенсилан загальної формули II перед його взаємодією з NaSH можна одержувати із галогенованої ізоціанатної сполуки загальної формули V



10 і аminosилану загальної формули VI



де Hal, R і  $\text{R}^1$  мають зазначені вище значення.

Взаємодію можна проводити в розчиннику, краще в  $\text{C}_2\text{-C}_8$ спирті, особливо краще в етанолі.

При здійсненні запропонованого у винаході способу галогеновані ізоціанатні сполуки загальної формули V і аminosилани загальної формули VI можна використовувати в молярному співвідношенні між ними від 1:0,80 до 1:1,20, краще від 1:0,85 до 1:1,15, особливо краще від 1:0,90 до 1:1,10.

Галогеновані ізоціанатні сполуки загальної формули V в кращому варіанті можуть являти собою  $\text{OCN-CH}_2\text{-Cl}$ ,  $\text{OCN-CH}_2\text{-CH}_2\text{-Cl}$ ,  $\text{OCN-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-Cl}$ ,  $\text{OCN-CH}_2\text{-Br}$ ,  $\text{OCN-CH}_2\text{-CH}_2\text{-Br}$  або  $\text{OCN-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-Br}$ .

Аminosилани загальної формули VI в кращому варіанті можуть являти собою  $(\text{EtO})_3\text{Si-CH}_2\text{-NH}_2$ ,  $(\text{EtO})_3\text{Si-CH}_2\text{-CH}_2\text{-NH}_2$ ,  $(\text{EtO})_3\text{Si-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-NH}_2$ ,  $(\text{MeO})_3\text{Si-CH}_2\text{-NH}_2$ ,  $(\text{MeO})_3\text{Si-CH}_2\text{-CH}_2\text{-NH}_2$  або  $(\text{MeO})_3\text{Si-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-NH}_2$ .

Залишковий вміст галогенсилану загальної формули II в продукті, одержаному запропонованим у винаході способом, може становити менш ніж 25 мол. %, краще менш ніж 10 мол. %, особливо краще менш ніж 5 мол. %, найкраще менш ніж 3 мол. %.

Виражений в мол. % відносний вміст галогенсиланів загальної формули II в продукті, одержаному запропонованим у винаході способом, визначають з використанням  $^1\text{H}$ -ЯМР-методу шляхом інтегрування сигналів від Н-атомів групи  $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{-Cl}$  в галогенсиланах загальної формули II відносно Н-атомів групи  $\text{Si-CH}_2\text{-}$  в карбамідвмісних меркаптосиланах загальної формули I.

З метою визначення такого відносного вмісту для речовини формули II  $(\text{EtO})_3\text{Si-CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{-NH-CO-NH-CH}_2\text{CH}_2\text{-Cl}$  використовують, наприклад, інтеграл сигналів від Н-атомів групи  $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{-Cl}$  ( $\delta=3,17$  м.ч.).

Залишковий вміст гідрохлоридної солі аміну загальної формули III в продукті, одержаному запропонованим у винаході способом, може становити менш ніж 10 мол. %, краще менш ніж 5 мол. %, особливо краще менш ніж 1 мол. %, найкраще менш ніж 0,1 мол. %.

Виражений в мол. % відносний вміст гідрохлоридних солей аміну загальної формули III в продукті, одержаному запропонованим у винаході способом, визначають з використанням  $^{13}\text{C}$ -ЯМР-методу шляхом інтегрування сигналів від С-атомів групи  $-\text{CH}_2\text{-NH}_2\text{-HCl}$  в гідрохлоридних солях аміну загальної формули III по відношенню до С-атомів групи  $\text{Si-CH}_2\text{-}$  в карбамідвмісних меркаптосиланах загальної формули I.

З метою визначення такого відносного вмісту для речовини формули III  $\text{HCl-H}_2\text{N-CH}_2\text{-CH}_2\text{-Cl}$  використовують, наприклад, інтеграл сигналів від С-атомів групи  $\text{HCl-H}_2\text{N-CH}_2\text{-CH}_2\text{-Cl}$  ( $\delta=41,25$  м.ч.) або групи  $\text{HCl-H}_2\text{N-CH}_2\text{-CH}_2\text{-Cl}$  ( $\delta=40,79$  м.ч.).

Залишковий вміст ізоціанатсиланів загальної формули IV в продукті, одержаному запропонованим у винаході способом, може становити менш ніж 10 мол. %, краще менш ніж 5 мол. %, особливо краще менш ніж 1 мол. %, найкраще менш ніж 0,1 мол. %.

Виражений в мол. % відносний вміст ізоціанатсиланів загальної формули IV в продукті, одержаному запропонованим у винаході способом, в інтервалі значень більш ніж 1 мол. % визначають з використанням  $^{13}\text{C}$ -ЯМР-методу шляхом інтегрування сигналів від С-атомів групи  $-\text{NCO}$  в ізоціанатсиланах загальної формули IV відносно С-атомів групи  $\text{Si-CH}_2\text{-}$  в карбамідвмісних меркаптосиланах загальної формули I.

З метою визначення такого відносного вмісту в інтервалі значень більш ніж 1 мол. % для речовини формули IV  $(\text{EtO})_3\text{Si-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-NCO}$  використовують, наприклад, інтеграл сигналів від С-атомів групи  $-\text{NCO}$  ( $\delta=122,22$  м.ч.).

Виражений в мол. % відносний вміст ізоціанатсиланів загальної формули IV в продукті, одержаному запропонованим у винаході способом, в інтервалі значень менш ніж 1 мол. %

визначають відомим методом кількісної інфрачервоної спектроскопії з фур'є-перетворенням. Для калібрування при аналізі цим методом використовують калібрувальні розчини придатної для цього концентрації (наприклад, в  $C_2Cl_4$ ). Для проведення вимірювань навіску проби масою приблизно 1 г поміщають в 25-мілілітрову склянку з закатаним краєм і додають 25 г  $C_2Cl_4$ . Пробу протягом 1-2 год. струшують в машині для струшування. Потім нижню рідку фазу обережно дозують в 20-міліметрову кювету для інфрачервоної спектроскопії і аналізують інфрачервоною спектроскопією з фур'є-перетворенням ( $4000-1200\text{ см}^{-1}$ , розрізнення  $2\text{ см}^{-1}$ ). В тих самих умовах для віднімання реєструють спектр розчинника.

З метою визначення такого відносного вмісту в інтервалі значень менш ніж 1 мол. % для речовини формули IV  $(EtO)_3Si-CH_2-CH_2-CH_2-NCO$  використовують, наприклад, довжину хвилі валентного коливання групи  $-NCO$  при  $2270\text{ см}^{-1}$ .

Залишковий вміст галогенованих ізоціанатних сполук загальної формули V в продукті, одержаному запропонованим у винаході способом, може становити менш ніж 25 мол. %, краще менш ніж 10 мол. %, особливо краще менш ніж 5 мол. %, найкраще менш ніж 3 мол. %.

Виражений в мол. % відносний вміст галогенованих ізоціанатних сполук загальної формули V в продукті, одержаному запропонованим у винаході способом, визначають з використанням  $^{13}C$ -ЯМР-методу шляхом інтегрування сигналів від C-атомів групи  $OCN-CH_2-$  в галогенованих ізоціанатних сполуках загальної формули V відносно C-атомів групи  $Si-CH_2-$  в карбамідвмісних меркаптосиланах загальної формули I.

З метою визначення такого відносного вмісту для речовини формули V  $OCN-CH_2-CH_2-Cl$  використовують, наприклад, інтеграл сигналів від C-атомів групи  $OCN-CH_2-$  ( $\delta=124,33\text{ м.ч.}$ ).

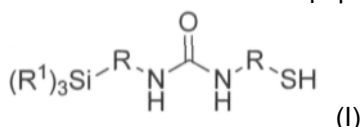
Залишковий вміст аміносиланів загальної формули VI в продукті, одержаному запропонованим у винаході способом, може становити менш ніж 10 мол. %, краще менш ніж 5 мол. %, особливо краще менш ніж 1 мол. %, найкраще менш ніж 0,1 мол. %.

Виражений в мол. % відносний вміст аміносиланів загальної формули VI в продукті, одержаному запропонованим у винаході способом, визначають з використанням  $^{13}C$ -ЯМР-методу шляхом інтегрування сигналів від C-атомів групи  $-CH_2-NH_2$  в аміносиланах загальної формули VI відносно C-атомів групи  $Si-CH_2-$  в карбамідвмісних меркаптосиланах загальної формули I.

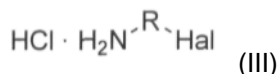
З метою визначення такого відносного вмісту для речовини формули VI  $(EtO)_3Si-CH_2-CH_2-CH_2-NH_2$  використовують, наприклад, інтеграл сигналів від C-атомів групи  $-CH_2-NH_2$  ( $\delta=45,15\text{ м.ч.}$ ).

Реакційну суміш можна фільтрувати, після чого можна відганяти спирт і сушити продукт. Сушіння можна проводити при температурі в межах від 20 до  $100^\circ\text{C}$ , а також за необхідності під зниженим тиском в межах від 1 до 500 мбар.

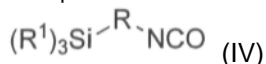
В одному з варіантів запропонований у винаході спосіб одержання карбамідвмісних меркаптосиланів загальної формули I



може відрізнятися тим, що гідрохлоридну сіль аміну загальної формули III

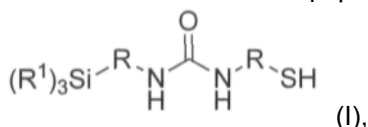


і ізоціанатсилан загальної формули IV

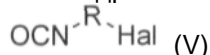


піддають взаємодії між собою шляхом додавання основи в  $C_2-C_8$ спирті, краще етанолі, і потім додають  $NaSH$ , реакційну суміш фільтрують, відганяють спирт і продукт сушать, при цьому  $Hal$ ,  $R$  і  $R^1$  мають зазначені вище значення.

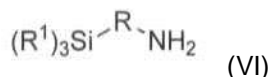
В другому варіанті запропонований у винаході спосіб одержання карбамідвмісних меркаптосиланів загальної формули I



може відрізнятися тим, що галогеновану ізоціанатну сполуку загальної формули V



і аміносилан загальної формули VI



піддають взаємодії між собою в C<sub>2</sub>-C<sub>8</sub>спирті, краще етанолі, і потім додають NaSH, реакційну суміш фільтрують, відганяють спирт і продукт сушать, при цьому Hal, R і R<sup>1</sup> мають зазначені вище значення.

Карбамідвмісні меркаптосилани загальної формули I можна використовувати як підсилювачі (промотори) адгезії між неорганічними матеріалами, наприклад, скляними кульками, скляним кришिवом, скляними поверхнями, скловолокнами або оксидними наповнювачами, краще кремнієвими кислотами, такими як осажені кремнієві кислоти або пірогенні кремнієві кислоти, і органічними полімерами, наприклад терморектопластами, термопластами або еластомерами, відповідно як зшиваючі агенти і модифікатори оксидних поверхонь.

Карбамідвмісні меркаптосилани загальної формули I можна далі використовувати як апрети в наповнених гумових сумішах, наприклад, в гумових сумішах для виготовлення протекторів шин, гумово-технічних виробів або підшв взуття.

Перевага запропонованого у винаході способу полягає в можливості одержання карбамідвмісних меркаптосиланів загальної формули I без використання небезпечних для здоров'я органічних розчинників і вихідних сполук.

Ще одна перевага запропонованого в винаході способу полягає в можливості відмовитися від складного і трудомісткого очищення, відповідно переробки одержуваних продуктів.

Приклад 1: Одержання (EtO)<sub>3</sub>Si-CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>-NH-CO-NH-CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>-SH із (EtO)<sub>3</sub>Si-CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>-NH-CO-NH-CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>-Cl і NaSH.

До розчину NaSH в етанолі [приготовленому шляхом введення H<sub>2</sub>S (15,21 г, 0,45 моля, 1,07 екв.) в розчин етаноліату натрію (одержаного із Na (10,55 г, 0,46 моля, 1,10 екв.) в EtOH (300 мл))] при 52 °С дозують (EtO)<sub>3</sub>Si-CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>-NH-CO-NH-CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>-Cl (138,90 г, 0,42 моля, 1,00 екв.) в етанолі (300 мл) і нагрівають до 78 °С. Після протікання реакції протягом 5 год. потім охолоджують до кімнатної температури і суспензію фільтрують. Від фільтрату на роторному випарнику видаляють розчинник і фільтрат сушать в вакуумі. Таким шляхом як продукт одержують (EtO)<sub>3</sub>Si-CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>-NH-CO-NH-CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>-SH (134,96 г, 97,9 % від теорії) у вигляді білої твердої речовини.

<sup>1</sup>H-ЯМР (δ в м.ч., 500 МГц, CDCl<sub>3</sub>): 0,64 (2H, t), 1,23 (9H, t), 1,36 (1H, шир.), 1,61 (2H, m), 2,67 (2H, t), 3,17 (2H, m), 3,37 (2H, m), 3,81 (6H, q), 4,74 (1H, шир.), 4,94 (1H, шир.).

<sup>13</sup>C-ЯМР (δ в м.ч., 125 МГц, CDCl<sub>3</sub>): 7,8 (1C), 18,3 (3C), 23,8 (1C), 25,6 (1C), 43,0 (1C), 43,5 (1C), 58,4 (3C), 158,9 (1C).

Приклад 2: Одержання (EtO)<sub>3</sub>Si-CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>-NH-CO-NH-CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>-SH із (EtO)<sub>3</sub>Si-CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>-NH<sub>2</sub>, OCN-CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>-Cl і NaSH

В етанол (3,0 л) в 4-літровій тригорлій колбі з мішалкою KPG, внутрішнім термометром, крапельною лійкою і зворотним холодильником додають 3-амінопропілтриетоксисилан (154,95 г, 0,70 моля, 1,00 екв.) і охолоджують до -78 °С. Далі протягом 2,5 год. при температурі в межах від -78 до -69 °С по краплях додають 2-хлоретилізоціанат (73,86 г, 0,70 моля, 1,00 екв.) і потім нагрівають до 50 °С. Після цього протягом 50 хв додають розчин NaSH [приготовлений аналогічно прикладу 1 із 21 %-ного розчину NaOEt в EtOH (244,98 г, 0,76 моля, 1,09 екв.) і H<sub>2</sub>S (25,06 г, 0,74 моля, 1,05 екв.)] і суміш нагрівають до 78 °С. Після протікання реакції протягом 5 год. потім охолоджують до кімнатної температури і суспензію фільтрують. Від фільтрату на роторному випарнику видаляють розчинник і фільтрат сушать в вакуумі.

Таким шляхом як продукт одержують (EtO)<sub>3</sub>Si-CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>-NH-CO-NH-CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>-SH (208,07 г, 90,8 % від теорії) у вигляді білої твердої речовини.

<sup>1</sup>H-ЯМР (δ в м.ч., 500 МГц, CDCl<sub>3</sub>): 0,64 (2H, t), 1,22 (9H, t), 1,36 (1H, шир.), 1,61 (2H, m), 2,67 (2H, t), 3,16 (2H, m), 3,37 (2H, m), 3,81 (6H, q), 4,65 (1H, шир.), 4,84 (1H, шир.).

Приклад 3: Одержання (EtO)<sub>3</sub>Si-CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>-NH-CO-NH-CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>-SH із (EtO)<sub>3</sub>Si-CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>-NCO, HCl-H<sub>2</sub>N-CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>-Cl і NaSH

В етанол (3,0 л) в 4-літровій тригорлій колбі з мішалкою KPG, внутрішнім термометром, крапельною лійкою і зворотним холодильником додають гідрохлорид 2-хлоретиламіну (73,86 г, 0,70 моля, 1,00 екв.), охолоджують до -78 °С і додають етаноліат натрію (226,83 г, 0,70 моля, 1,00 екв., 21 %-ний в етанолі). Далі протягом 3 год. при температурі в межах від -78 до -70 °С по краплях додають 3-ізоціанатопропіл(триетокси-силан) (173,15 г, 0,70 моля, 1,00 екв.) і потім нагрівають до 50 °С. Після цього протягом 50 хв додають розчин NaSH [приготовлений аналогічно прикладу 1 із 21 %-ного розчину NaOEt в EtOH (244,98 г, 0,76 моля, 1,09 екв.) і H<sub>2</sub>S (25,06 г, 0,74 моля, 1,05 екв.)] і суміш нагрівають до 78 °С. Після протікання реакції протягом 5 год. потім охолоджують до кімнатної температури і суспензію фільтрують. Від фільтрату на

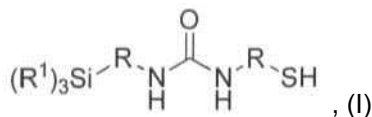


ротормому випарнику видаляють розчинник і фільтрат сушать в вакуумі. Таким шляхом як продукт одержують  $(\text{EtO})_3\text{Si}-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2-\text{NH}-\text{CO}-\text{NH}-\text{CH}_2\text{CH}_2-\text{SH}$  (220,34 г, 96,9 % від теорії) у вигляді трохи жовтуватого масла.

5

# ФОРМУЛА ВИНАХОДУ

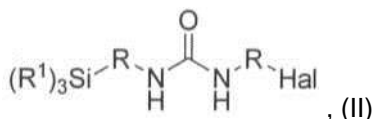
1. Спосіб одержання карбамідвмісних меркаптосиланів загальної формули (I)



10

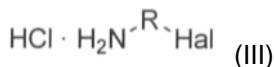
де  $\text{R}^1$  мають однакові або різні значення і являють собою  $\text{C}_1$ - $\text{C}_{10}$ алкоксигрупи, циклічну  $\text{C}_2$ - $\text{C}_{10}$ діалкоксигрупу, феноксигрупу,  $\text{C}_1$ - $\text{C}_{10}$ дихлоалкоксигрупи,  $\text{C}_6$ - $\text{C}_{20}$ арильні групи,  $\text{C}_1$ - $\text{C}_{10}$ алкільну групу,  $\text{C}_2$ - $\text{C}_{20}$ алкенільну групу,  $\text{C}_7$ - $\text{C}_{20}$ аралкільну групу або галоген, а R мають однакові або різні значення і являють собою розгалужену або нерозгалужену, насичену або ненасичену, аліфатичну, ароматичну або змішану аліфатичну/ароматичну двовалентну вуглеводневу групу з  $\text{C}_1$ - $\text{C}_{30}$ , який **відрізняється** тим, що галогенсилан загальної формули (II)

15



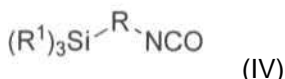
20

де Hal означає F, Cl, Br або I, піддають взаємодії з NaSH в  $\text{C}_2$ - $\text{C}_8$ спирті, а галогенсилан загальної формули II перед взаємодією з NaSH одержують із гідрохлоридної солі аміну загальної формули (III)



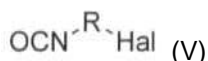
25

і ізоціанатсилану загальної формули (IV)



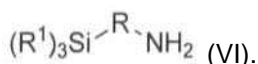
30

шляхом додавання основи або із галогенованої ізоціанатної сполуки загальної формули (V)



і аміносилану загальної формули (VI)

35



2. Спосіб за п. 1, який **відрізняється** тим, що як спирт використовують етанол.

3. Спосіб за п. 1, який **відрізняється** тим, що одержують карбамідвмісні меркаптосилани

40

загальної формули (I), які являють собою

$(\text{EtO})_3\text{Si}-\text{CH}_2-\text{NH}-\text{CO}-\text{NH}-\text{CH}_2-\text{SH}$ ,  $(\text{EtO})_3\text{Si}-\text{CH}_2\text{CH}_2-\text{NH}-\text{CO}-\text{NH}-\text{CH}_2-\text{SH}$ ,

$(\text{EtO})_3\text{Si}-\text{CH}_2-\text{NH}-\text{CO}-\text{NH}-\text{CH}_2\text{CH}_2-\text{SH}$ ,

$(\text{EtO})_3\text{Si}-\text{CH}_2\text{CH}_2-\text{NH}-\text{CO}-\text{NH}-\text{CH}_2\text{CH}_2-\text{SH}$ ,

$(\text{EtO})_3\text{Si}-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2-\text{NH}-\text{CO}-\text{NH}-\text{CH}_2-\text{SH}$ ,

45

$(\text{EtO})_3\text{Si}-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2-\text{NH}-\text{CO}-\text{NH}-\text{CH}_2\text{CH}_2-\text{SH}$ ,

$(\text{EtO})_3\text{Si}-\text{CH}_2-\text{NH}-\text{CO}-\text{NH}-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2-\text{SH}$ ,

$(\text{EtO})_3\text{Si}-\text{CH}_2\text{CH}_2-\text{NH}-\text{CO}-\text{NH}-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2-\text{SH}$ ,

$(\text{EtO})_3\text{Si}-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2-\text{NH}-\text{CO}-\text{NH}-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2-\text{SH}$ ,

$(\text{MeO})_3\text{Si}-\text{CH}_2-\text{NH}-\text{CO}-\text{NH}-\text{CH}_2-\text{SH}$ ,  $(\text{MeO})_3\text{Si}-\text{CH}_2\text{CH}_2-\text{NH}-\text{CO}-\text{NH}-\text{CH}_2-\text{SH}$ ,

- (MeO)<sub>3</sub>Si-CH<sub>2</sub>-NH-CO-NH-CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>-SH,  
 (MeO)<sub>3</sub>Si-CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>-NH-CO-NH-CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>-SH,  
 (MeO)<sub>3</sub>Si-CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>-NH-CO-NH-CH<sub>2</sub>-SH,  
 (MeO)<sub>3</sub>Si-CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>-NH-CO-NH-CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>-SH,  
 5 (MeO)<sub>3</sub>Si-CH<sub>2</sub>-NH-CO-NH-CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>-SH,  
 (MeO)<sub>3</sub>Si-CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>-NH-CO-NH-CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>-SH або  
 (MeO)<sub>3</sub>Si-CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>-NH-CO-NH-CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>-SH.  
 4. Спосіб за п. 1, який **відрізняється** тим, що взаємодію проводять без додаткового органічного розчинника.  
 10 5. Спосіб за п. 1, який **відрізняється** тим, що взаємодію проводять при температурі в межах від 0 до +150 °С.  
 6. Спосіб за п. 1, який **відрізняється** тим, що як основу використовують NaOEt.  
 7. Спосіб за п. 1, який **відрізняється** тим, що основу додають до встановлення величини рН на значення в межах від 7 до 14.  
 15 8. Спосіб за п. 1, який **відрізняється** тим, що реакційну суміш фільтрують і відганяють спирт.  
 9. Спосіб за п. 8, який **відрізняється** тим, що продукт сушать.

---

Комп'ютерна верстка А. Крижанівський

---

Міністерство розвитку економіки, торгівлі та сільського господарства України,  
 вул. М. Грушевського, 12/2, м. Київ, 01008, Україна

---

ДП "Український інститут інтелектуальної власності", вул. Глазунова, 1, м. Київ – 42, 01601