

①⑨ RÉPUBLIQUE FRANÇAISE  
INSTITUT NATIONAL  
DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE  
PARIS

①① N° de publication : **2 908 410**  
(à n'utiliser que pour les  
commandes de reproduction)

②① N° d'enregistrement national : **06 09836**

⑤① Int Cl<sup>8</sup> : **C 07 F 7/18** (2006.01), C 07 F 7/12, C 08 J 5/12,  
C 08 L 9/00, C 08 K 5/548, 3/00

①②

## DEMANDE DE BREVET D'INVENTION

A1

②② Date de dépôt : 10.11.06.

③⑦ Priorité :

④③ Date de mise à la disposition du public de la  
demande : 16.05.08 Bulletin 08/20.

⑤⑥ Liste des documents cités dans le rapport de  
recherche préliminaire : *Se reporter à la fin du  
présent fascicule*

⑥⑦ Références à d'autres documents nationaux  
apparentés :

⑦① Demandeur(s) : *RHODIA RECHERCHES ET TECH-  
NOLOGIES Société anonyme* — FR.

⑦② Inventeur(s) : MIGNANI GERARD, MANSOURI  
SAMIR et ARTHAUD SAMUEL.

⑦③ Titulaire(s) :

⑦④ Mandataire(s) : RHODIA SERVICES.

⑤④ PROCÉDE DE PRÉPARATION D'ALCOXYSILANES (POLY)SULFURES ET NOUVEAUX PRODUITS  
INTERMÉDIAIRES DANS CE PROCÉDE.

⑤⑦ La présente invention concerne la préparation d'au  
moins un alcoxy et/ou halogénosilane (poly)sulfuré par ad-  
dition radicalaire d'au moins un réactif sulfuré (Rs) sur au  
moins un alcoxy et/ou halogénosilane.

L'invention concerne également de nouveaux interm-  
édiaires de type alcoxy et/ou halogénosilanes sulfurés de  
formule:



FR 2 908 410 - A1



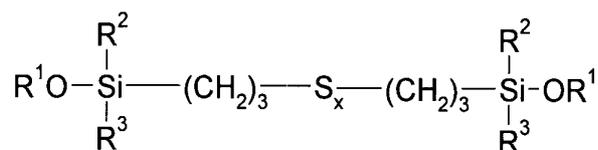
**PROCEDE DE PREPARATION D'ALCOXYSILANES (POLY)SULFURES ET  
NOUVEAUX PRODUITS INTERMEDIAIRES DANS CE PROCEDE**

5 L'invention concerne une nouvelle voie de synthèse d'alcoxy et/ou d'halogénosilanes (poly)sulfurés.

Les produits finaux visés sont plus spécifiquement des alcoxydisilanes dans lesquels les deux motifs silane alcoylés sont reliés l'un à l'autre par un pont (poly)sulfuré. Ces alcoxydisilanes peuvent être notamment utiles comme agents de couplage charge blanche -  
10 élastomère dans les compositions d'élastomère(s) comprenant une charge blanche, notamment une matière siliceuse, à titre de charge renforçante.

Des agents de couplage, notamment silice-élastomère, ont été décrits dans un grand nombre de documents, les plus connus étant des organoxysilanes bifonctionnels porteurs d'au moins une fonction organoxysilyle et d'au moins une fonction capable de réagir avec  
15 l'élastomère, telle que notamment un groupe fonctionnel polysulfuré.

La demande WO-A-02/083719 décrit des monoorganooxysilanes polysulfurés à rotule propylène de formule F :



(F)

dans laquelle les symboles R<sub>1</sub> R<sub>2</sub> R<sub>3</sub> sont des groupes hydrocarbonés monovalents et x est  
20 un nombre allant de 3 ± 0,1 à 5 ± 0,1. Ces composés sont utilisables comme agents de couplage charge blanche - élastomère dans des compositions de caoutchouc diénique comprenant, à titre de charge renforçante, une charge blanche telle qu'une matière siliceuse.

Le brevet US 5780661 décrit un procédé de préparation de méthyldichlorosilanes  
25 fonctionnalisés par un radical soufré. Ce procédé consiste à faire réagir de l'allyldichlorométhylsilane avec un réactif soufré du type thiophénol, N-propyle mercaptan ou acide thioacétique, selon un mécanisme radicalaire, en présence d'un initiateur de type azobisisobutyronitrile, dans une enceinte réactionnelle sous gaz inerte, en chauffant 4 à 5 heures à 60 °C.

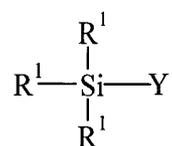
30 Dans ce contexte, l'un des objectifs essentiels de la présente invention est de fournir une voie d'accès alternative à des alcoxy et/ou halogénosilanes, en particulier des monoalcoxydisilanes polysulfurés, notamment ceux tels que définis par la formule (F) susvisée.

Un autre objectif essentiel de l'invention est que cette voie alternative de synthèse soit  
35 plutôt simple et économique à mettre en œuvre.

Ces objectifs parmi d'autres sont atteints par la présente invention qui concerne, dans son premier objet, un procédé de préparation d'au moins un alcoxy et/ou halogénosilane (poly)sulfuré caractérisé

→ en ce qu'il consiste essentiellement à faire réagir au moins un réactif soufré (Rs)

5 avec au moins un alcoxy et/ou halogénosilane de formule (I) :



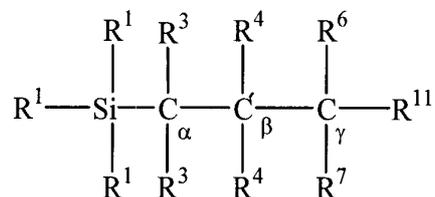
(I)

dans laquelle :

- les symboles  $\text{R}^1$ , identiques ou différents, représentent chacun :
    - 10
      - un radical alkyle, linéaire, ramifié ou cyclique, ayant de 1 à 20 atomes de carbone ;
      - un radical aryle ayant de 6 à 18 atomes de carbone ;
      - un radical alcoxyle  $-\text{OR}^2$ , avec  $\text{R}^2$  correspondant à un radical alkyle, linéaire, ramifié ou cyclique, ayant de 1 à 20 atomes de carbone ou un radical aryle ayant de 6 à 18 atomes de carbone ;
    - 15
      - un radical arylalkyle ou un radical alkylaryle (aryle en  $\text{C}_6\text{-C}_{18}$ , alkyle en  $\text{C}_1\text{-C}_6$ ) ;
      - un radical hydroxyle (-OH) ;
      - ou un halogène, de préférence le chlore ;
- au moins l'un de ces radicaux  $\text{R}^1$  étant  $-\text{OR}^2$ , -OH ou un halogène, et, en outre, ces radicaux  $\text{R}^1$ , quand ils ne sont ni des hydroxyles ni des halogènes, étant éventuellement
- 20 porteurs d'au moins un groupement halogéné ;
- le symbole Y représente un groupe fonctionnel monovalent organique, de préférence choisi parmi les groupes fonctionnels "sensibles"  $\text{R}^3$ , comprenant au moins une insaturation éthylénique et/ou acétylénique, en particulier sélectionnés parmi :
    - 25
      - les groupes  $\text{R}^{3.1}$  alcényle, linéaires, ramifiés ou cycliques, ayant de 2 à 10 atomes de carbone,
      - les groupes  $\text{R}^{3.2}$  alcynyle, linéaires, ramifiés ou cycliques, ayant de 2 à 10 atomes de carbone,
      - les groupes  $\text{R}^{3.3}$  -(alcényl-alcynyle) ou -(alcynyl-alcényle), linéaires, ramifiés ou cycliques, ayant de 5 à 20 atomes de carbone,
    - 30
      - les radicaux  $\text{R}^{3.1}$  étant particulièrement préférés,
- et Y pouvant en outre éventuellement comporter au moins un hétéroatome et/ou être porteur d'un ou plusieurs groupements aromatiques ;
- et en ce que l'on fait en sorte que (Rs) et (I) réagissent selon un mécanisme radicalaire d'addition, avec la condition selon laquelle dans le cas où au moins deux des radicaux  $\text{R}^1$
- 35 correspondent chacun à un halogène, alors le milieu réactionnel est (quasi)-exempt d'initiateur(s) radicalaire(s).

L'invention concerne également dans le cadre de son second objet des alcoxy et/ou halogénosilanes sulfurés, susceptibles d'être des produits intermédiaires dans le procédé selon l'invention tel que défini ci-dessus, de formule (III) :

5



(III)

dans laquelle :

- les symboles  $R^1$ , identiques ou différents, représentent chacun :
  - 10   ▪ un radical alkyle, linéaire, ramifié ou cyclique, ayant de 1 à 20 atomes de carbone ;
  - un radical aryle ayant de 6 à 18 atomes de carbone ;
  - un radical alcoxyle  $-OR^2$ , avec  $R^2$  correspondant à un radical alkyle, linéaire, ramifié ou cyclique, ayant de 1 à 20 atomes de carbone ou un radical aryle ayant de 6 à 18 atomes de carbone ;
  - 15   ▪ un radical arylalkyle ou un radical alkylaryle (aryle en  $C_6-C_{18}$ , alkyle en  $C_1-C_{20}$ ) ;
  - un radical hydroxyle ( $-OH$ ) ;
  - ou un halogène, de préférence le chlore ;
 au moins l'un de ces radicaux  $R^1$  étant  $-OR^2$ ,  $-OH$  ou un halogène, et, en outre, ces radicaux  $R^1$ , quand ils ne sont ni des hydroxyles ni des halogènes, étant éventuellement
  - 20   porteurs d'au moins un groupement halogéné ;
  - les symboles  $R^3, R^4$ , identiques ou différents entre eux, représentent chacun l'hydrogène ou un groupe hydrocarboné monovalent choisi parmi un radical alkyle, linéaire, ramifié ou cyclique, ayant de 1 à 20 atomes de carbone et un radical alcoxyalkyle, linéaire ramifié ou cyclique, ayant de 1 à 20 atomes de carbone,
  - 25   • les symboles  $R^6, R^7$ , identiques ou différents entre eux, représentent chacun l'hydrogène ou un groupe hydrocarboné monovalent choisi parmi un radical alkyle, linéaire, ramifié ou cyclique, ayant de 1 à 20 atomes de carbone et un radical alcoxyalkyle, linéaire, ramifié ou cyclique, ayant de 1 à 20 atomes de carbone,
  - le symbole  $R^{11}$  représente  $-S-CO-R^8$ ,  $-SCS-R^8$ ,  $-SR^8$ ,  $-SCS-NR^8_2$ ,  $-SCS-OR^8$ , avec
    - 30    $R^8$  correspondant à :
      - un radical alkyle, linéaire, ramifié ou cyclique, ayant de 1 à 20 atomes de carbone, de préférence un méthyle ;
      - un radical aryle ayant de 6 à 18 atomes de carbone, de préférence un phényle ;
      - un radical acyle  $-R^{10}-CO-OR^8$ , avec  $R^{10}$  représentant un alkylène ayant de 1 à 20
      - 35   atomes de carbone, de préférence un méthylène ;

- un radical hydroxyalkyle ayant de 1 à 20 atomes de carbone, de préférence un hydroxyéthyle ;

- ou un radical arylalkyle ou un radical alkylaryle (aryle en C<sub>6</sub>-C<sub>18</sub>, alkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>) ;

5 ces radicaux R<sup>8</sup> étant éventuellement porteurs d'au moins un groupement halogéné.

#### Premier objet de l'invention

10 Il est du mérite des inventeurs d'avoir proposé une nouvelle voie de synthèse radicalement différente des voies de synthèse connues pour la préparation d'alcoxysilanes polysulfurés, lesquelles consistaient à faire réagir au moins un alcoxysilane avec des réactifs sulfurés.

Contrairement à cela, l'invention propose de faire réagir un alcoxy et/ou halogénosilane fonctionnalisé (I), de préférence alcénylé, par exemple à terminaison allyle, avec un réactif soufré (Rs).

15 La nouvelle voie selon l'invention repose sur un mécanisme radicalaire d'addition facile à mettre en œuvre et économique.

En outre, de manière tout à fait surprenante et inattendue, ce mécanisme radicalaire d'addition est (quasi-)spontané. Il ne nécessite pas d'activation, que cela soit par ajout d'initiateur(s) radicalaire(s) et/ou activation actinique (photonique : par exemple cuve sous  
20 lampe UV, notamment de type Hg-HP) et/ou thermique et/ou ultrasonique et/ou par bombardement d'électrons.

Il n'en reste pas moins qu'il est tout à fait possible, selon une variante de l'invention, de prévoir une telle activation.

S'agissant de l'activation à l'aide d'initiateur(s) radicalaire(s), elle est proscrite,  
25 conformément à l'invention, dans le cas où au moins deux des radicaux R<sup>1</sup> correspondent chacun à un halogène. A cet égard, il convient de préciser que l'expression "*le milieu réactionnel est (quasi)-exempt d'initiateur(s) radicalaire(s)*" signifie en particulier que le milieu réactionnel ne contient pas d'initiateur radicalaire ou contient seulement des traces d'initiateur(s) radicalaire(s), c'est-à-dire en quantité insuffisante pour engendrer une  
30 activation de la réaction radicalaire (par exemple inférieure ou égale à 0,1 % en poids).

Dans le cas où au moins deux des radicaux R<sup>1</sup> sont chacun différents d'un halogène, il est envisageable mais non indispensable de recourir à au moins un initiateur radicalaire.

De la même façon, une activation actinique (photonique : par exemple cuve sous lampe UV, notamment de type Hg-HP) et/ou thermique et/ou ultrasonique et/ou par  
35 bombardement d'électrons peut être mise en œuvre. En pratique, il est préférable de mettre en œuvre une activation thermique, qui consiste généralement à porter le milieu réactionnel à une température comprise entre la température ambiante et 120 °C, de préférence entre 50 et 110 °C, pour une pression atmosphérique normale.

Cette nouvelle voie de synthèse est simple et non contraignante sur le plan industriel.



Une autre voie de synthèse de l'alcoxy et/ou halogénosilane de formule (I) de départ peut être une voie plus traditionnelle, notamment dans laquelle on emploie un trialkoxysilane et/ou un trihalogénosilane fonctionnalisé par un groupe alkyle halogéné, selon un mécanisme réactionnel de type Grignard qui fait intervenir un réactif de Grignard  
 5 halogénomagnésien, à savoir MeMgCl. Cette voie de synthèse est décrite notamment dans les demandes JP-A-2002179687 et WO-A-03/027125.

Selon une autre modalité avantageuse du procédé selon l'invention, le réactif soufré (Rs) est choisi dans le groupe comprenant H<sub>2</sub>S, HS-CO-R<sup>8</sup>, HSR<sup>8</sup>, HSCSR<sup>8</sup>, HSCS-NR<sup>8</sup><sub>2</sub>,  
 10 HSCS-OR<sup>8</sup> et leurs mélanges, le symbole R<sup>8</sup> correspondant à :

- un radical alkyle, linéaire, ramifié ou cyclique, ayant de 1 à 20 atomes de carbone, de préférence un méthyle ;
- un radical aryle ayant de 6 à 18 atomes de carbone, de préférence un phényle ;
- un radical acyle -R<sup>10</sup>-CO-OR<sup>9</sup>, avec R<sup>9</sup> répondant à la même définition que celle  
 15 donnée pour R<sup>8</sup>, R<sup>10</sup> représentant un alkylène ayant de 1 à 20 atomes de carbone, de préférence un méthylène ;
- un radical hydroxyalkyle ayant de 1 à 20 atomes de carbone, de préférence un hydroxyéthyle ;
- ou un radical arylalkyle ou un radical alkylaryle (aryle en C<sub>6</sub>-C<sub>18</sub>, alkyle en C<sub>1</sub>-  
 20 C<sub>20</sub>) ;

R<sup>8</sup> pouvant être un radical divalent cyclique incluant l'atome auquel il est lié (par exemple C, S ou N) ;

R<sup>8</sup> et R<sup>10</sup> étant éventuellement porteurs d'au moins un groupement halogéné ou perhalogéné.

25 Ces réactifs (Rs) sont économiques et aisément disponibles. Ainsi, les réactifs (Rs) susvisés sont décrits dans la très riche littérature relative aux thiols, et, par exemple dans le brevet US 5780661.

30 La réaction d'addition radicalaire du silane de formule (I) avec ces réactifs (Rs) conduit à des composés intermédiaires, qui sont des thiols quand (Rs) correspond à HSH ou des dérivés mercaptans à terminaisons -S-CO-R<sup>8</sup>, -SR<sup>8</sup>, -SCS-R<sup>8</sup>, -SCS-NR<sup>8</sup><sub>2</sub> ou -SCS-OR<sup>8</sup> quand (Rs) correspond à HS-CO-R<sup>8</sup>, HSR<sup>8</sup>, HSCS-R<sup>8</sup>, HSCS-NR<sup>8</sup><sub>2</sub> ou HSCS-OR<sup>8</sup> respectivement.

35 Selon une variante (V1) de mise en œuvre dans laquelle (Rs) correspond à HS-CO-R<sup>8</sup>, HSR<sup>8</sup>, HSCS-R<sup>8</sup>, HSCS-NR<sup>8</sup><sub>2</sub> ou HSCS-OR<sup>8</sup>, on fait réagir le produit de la réaction entre (I) et (Rs) avec au moins un réactif de transesterification/amidification (Rt) permettant de transformer le thioester à terminaison -S-CO-R<sup>8</sup>, -SR<sup>8</sup>, -SCS-R<sup>8</sup>, -SCS-NR<sup>8</sup><sub>2</sub> ou -SCS-OR<sup>8</sup>,  
 40 en fonction thiol -SH. (Rt) est choisi dans le groupe de réactifs aptes à réagir selon un

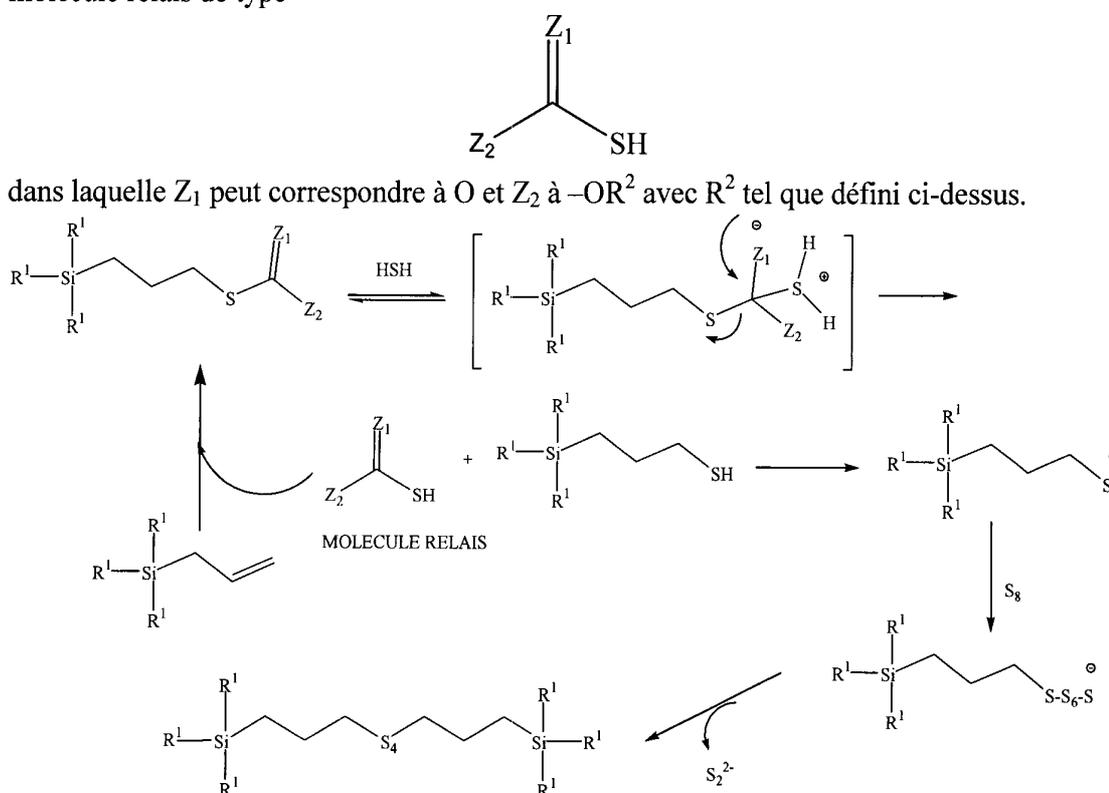
mécanisme d'addition nucléophile sur le carbone de la fonction thioester, de préférence dans le groupe comprenant les alcools (par exemple l'éthanol), les amines (par exemple l'ammoniac) de préférence primaires, l'hydrogène sulfuré et leurs mélanges.

Si (Rt) est un alcool, la réaction est une transesterification ; si (Rt) est une amine, la réaction est une transamidification.

Notamment dans le cas où l'on utilise un réactif (Rt) choisi parmi les alcools, cette transesterification peut être réalisée en présence d'au moins une base, de préférence sélectionnée dans le groupe comprenant les carbonates (avantageusement  $K_2CO_3$  ou  $Na_2CO_3$ ), les phosphates (avantageusement  $K_3PO_4$ ), les alcoolates (avantageusement  $(CH_3CH_2ONa)$  et leurs mélanges.

Suivant une variante (V2) de mise en œuvre dans laquelle (Rs) correspond à  $HS-CO-R^8$ ,  $HSCS-R^8$ ,  $HSCS-NR^8_2$  ou  $HSCS-OR^8$ , on fait réagir le silane (I) avec le réactif sulfuré (Rs) de façon à relier le radical terminal  $R^5$  du groupement Y du silane (I) à une terminaison  $-S-CO-R^8$ ,  $-SCS-R^8$ ,  $-SCS-NR^8_2$  ou  $-SCS-OR^8$ . Le produit intermédiaire ainsi obtenu est mis à réagir avec HSH de façon à transformer la terminaison  $-S-CO-R^8$ ,  $-SCS-R^8$ ,  $-SCS-NR^8_2$ ,  $-SCS-OR^8$  en fonction thiol  $-SH$  et à produire ainsi un thiol intermédiaire, et ce tout en reconstituant (Rs) qui joue ainsi le rôle de molécule relais.

Le schéma réactionnel ci-après illustre, de façon non limitative, la variante V2 avec une molécule relais de type



25

Cette molécule relais peut être utilisée *in-situ*. Par exemple, pour  $H-SCOCH_3$ , il est possible de réaliser préalablement la réaction entre l'anhydride acétique et  $H_2S$  :

$\text{CH}_3\text{-CO-O-CO-Me} + \text{H}_2\text{S} \rightarrow \text{H-S-COCH}_3 + \text{HO-COCH}_3$  ou la réaction entre NaHS et  $\text{ClCOCH}_3$ .

Conformément à l'invention, il est possible de préparer des alcoxyxilanes polysulfurés particuliers, à savoir des alcoxydisilanes ou bis-alcoxyxilanes, dont les motifs alcoxyxilyle

5 sont reliés l'un à l'autre par un pont soufré comprenant un ou plusieurs atomes de soufre. Pour ce faire, il convient de mettre en œuvre le thiol intermédiaire obtenu directement par réaction du silane (I) avec un réactif (Rs) correspondant à HSH ou indirectement par

10 réaction du silane (I) avec un réactif (Rs) correspondant à  $\text{HS-CO-R}^8$ ,  $\text{HSCS-R}^8$ ,  $\text{HSCS-NR}^8_2$  ou  $\text{HSCS-OR}^8$ , puis avec le réactif de transesterification (Rt) selon la variante (V1) ou avec HSH selon la variante V2.

Ce thiol intermédiaire est avantageusement mis à réagir avec un réactif soufré secondaire (Rs2) choisi dans le groupe comprenant :  $\text{S}_x$  et/ou  $\text{X1S-SX2}$ , avec le symbole x correspondant à un nombre entier ou fractionnaire, allant en général de 1 à 10, de

15 préférence de 1 à 5, et, plus préférentiellement encore, de 1,5 à 5, notamment entre 3 et 5, par exemple entre 3,5 et 4,5, les bornes de ces intervalles étant données à +/- 0,2 près, et X1, X2 représentant indépendamment un halogène, de préférence le chlore, cette sulfuration secondaire étant avantageusement réalisée en milieu basique, contenant par

20 exemple, à titre de base,  $\text{K}_2\text{CO}_3$ ,  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ,  $\text{K}_3\text{PO}_4$ ,  $(\text{CH}_3\text{CH}_2)\text{ONa}$  ou leurs mélanges.

Au-delà des aspects qualitatifs sur la nature du silane (I) et du réactif soufré (Rs), le procédé selon l'invention intègre également des aspects quantitatifs avantageux. C'est ainsi que le rapport molaire (I)/(Rs) est notamment compris entre 5 et 0,1, de préférence entre 3

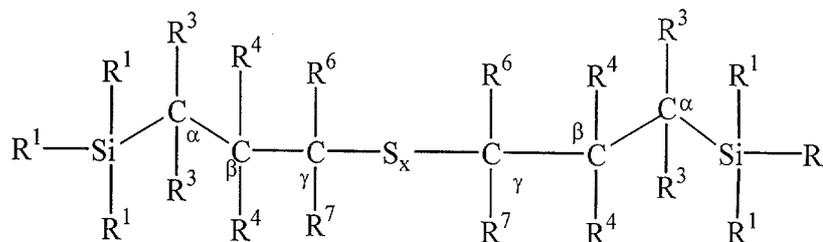
25 et 0,5, et, plus préférentiellement encore, entre 2 et 0,7.

Selon une variante, l'addition radicalaire du procédé selon l'invention peut être réalisée sous atmosphère inerte et/ou éventuellement à l'aide d'au moins un initiateur radicalaire, comme par exemple l'azobisisobutyronitrile (AIBN).

30 Avantageusement, le procédé selon l'invention comprend au moins une étape d'hydrolyse permettant de transformer au moins l'un des radicaux  $\text{R}^1$  correspondant à  $-\text{OR}^2$  de l'alcoxy et/ou halogénosilane (poly)sulfuré en silanol.

Les produits obtenus par le procédé selon l'invention qui sont spécifiquement visés sont les

35 disilanes (ou bis-silanes) polysulfurés consistant en des alcoxyxilanes et/ou halogénosilanes polysulfurés de formule (IV) :



(IV)

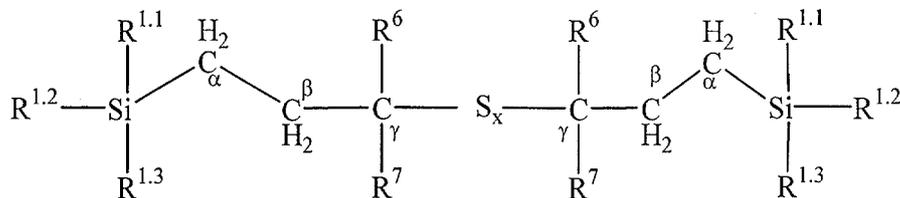
dans laquelle :

- les symboles  $R^1$ , identiques ou différents, représentent chacun :
  - 5   ▪ un radical alkyle, linéaire, ramifié ou cyclique, ayant de 1 à 20 atomes de carbone ;
  - un radical aryle ayant de 6 à 18 atomes de carbone ;
  - un radical alcoxyle  $-OR^2$ , avec  $R^2$  correspondant à un radical alkyle, linéaire, ramifié ou cyclique, ayant de 1 à 20 atomes de carbone ou un radical aryle ayant de 6 à 18 atomes de carbone;
  - 10   ▪ un radical arylalkyle ou un radical alkylaryle (aryle en  $C_6-C_{18}$ , alkyle en  $C_1-C_{20}$ );
  - un radical hydroxyle ( $-OH$ ) ;
  - ou un halogène, de préférence le chlore ;
- au moins l'un de ces radicaux  $R^1$  étant  $-OR^2$ ,  $-OH$  ou un halogène, et, en outre, ces radicaux  $R^1$ , quand ils ne sont ni des hydroxyles ni des halogènes, étant éventuellement
- 15 porteurs d'au moins un groupement halogéné ;
  - les symboles  $R^3$ ,  $R^4$ , identiques ou différents entre eux, représentent chacun l'hydrogène ou un groupe hydrocarboné monovalent choisi parmi un radical alkyle, linéaire, ramifié ou cyclique, ayant de 1 à 20 atomes de carbone et un radical alcoxyalkyle, linéaire ramifié ou cyclique, ayant de 1 à 20 atomes de carbone,
  - 20 • les symboles  $R^6$ ,  $R^7$ , identiques ou différents entre eux, représentent chacun l'hydrogène ou un groupe hydrocarboné monovalent choisi parmi un radical alkyle, linéaire, ramifié ou cyclique, ayant de 1 à 20 atomes de carbone et un radical alcoxyalkyle, linéaire ramifié ou cyclique, ayant de 1 à 20 atomes de carbone,
  - le symbole  $x$  correspond à un nombre entier ou fractionnaire, compris en général
  - 25 entre 1 et 10, de préférence entre 1 et 5, et, plus préférentiellement encore, entre 1,5 et 5, notamment entre 3 et 5, par exemple entre 3,5 et 4,5, les bornes de ces intervalles étant données à  $\pm 0,2$  près.

30 Plus particulièrement, deux des substituants  $R^1$  d'au moins un des deux siliciums terminaux sont des radicaux alkyle, de préférence méthyle, éthyle, n-propyle, isopropyle, n-butyle,  $CH_3O-CH_2-$  ou  $CH_3O-CH(CH_3)CH_2-$  (par exemple méthyle, éthyle, n-propyle ou isopropyle), ou des radicaux aryle, par exemple phényle, ces deux substituants  $R^1$  étant de préférence des méthyles ; le troisième substituant  $R^1$  est de préférence un alcoxy  $-OR^2$ , de préférence avec  $R^2$  correspondant à méthyle, éthyle, n-propyle, isopropyle, n-butyle,

CH<sub>3</sub>O-CH<sub>2</sub>- ou CH<sub>3</sub>O-CH(CH<sub>3</sub>)CH<sub>2</sub>- (par exemple méthyle, éthyle, n-propyle ou isopropyle).

Plus particulièrement, les disilanes polysulfurés préférentiellement obtenus par le procédé selon l'invention répondent à la formule (IV.1) :



(IV.1)

dans laquelle

- les symboles R<sup>1.1</sup>, R<sup>1.2</sup>, R<sup>1.3</sup>, identiques ou différents entre eux, répondent à l'une des définitions données ci-dessus pour R<sup>1</sup> ; R<sup>1.1</sup>, R<sup>1.3</sup> correspondant de préférence à un alkyle (avantageusement méthyle ou éthyle) et R<sup>1.2</sup> correspondant de préférence à un alcoxy (avantageusement méthoxy ou éthoxy) ;
- les symboles R<sup>6</sup> et R<sup>7</sup>, identiques ou différents entre eux, représentent chacun l'hydrogène ou un groupe hydrocarboné monovalent choisi parmi un radical éthyle ou méthyle ; R<sup>6</sup> et R<sup>7</sup>, correspondant chacun de préférence à l'hydrogène.

Les alcoxysilanes répondant à la formule (IV.1) qui sont spécialement visés par la présente invention sont ceux pour lesquels :

- R<sup>1.1</sup> et R<sup>1.3</sup> représentent chacun un méthyle et
- R<sup>6</sup> et R<sup>7</sup> représentent un hydrogène et
- R<sup>1.2</sup>, identiques, représentent chacun un méthoxy, un isopropyle ou, de préférence, un éthoxy, et

le symbole x correspond à un nombre entier ou fractionnaire, compris entre 1,5 et 5, notamment entre 3 et 5, avantageusement entre 3,5 et 4,5, les bornes de ces intervalles étant données à +/- 0,2 près.

Le procédé selon l'invention vise en particulier la préparation d'alcoxysilanes répondant à la formule (IV.1) dans laquelle R<sup>1.1</sup> et R<sup>1.3</sup> représentent chacun un méthyle, R<sup>6</sup> et R<sup>7</sup> représentent un hydrogène, R<sup>1.2</sup>, identiques, représentent chacun un éthoxy et le symbole x correspondant à un nombre entier ou fractionnaire, compris entre 3 et 5, avantageusement entre 3,5 et 4,5, les bornes de ces intervalles étant données à +/- 0,2 près.

Le symbole x des formules (IV) et (IV.1) est un nombre entier ou fractionnaire qui représente le nombre d'atomes de soufre présent dans une molécule de formule (IV) ou (IV.1).

Ce nombre peut être un nombre exact d'atomes de soufre dans le cas où la voie de synthèse du composé considéré ne peut donner naissance qu'à une seule sorte de produit polysulfuré.

En pratique ce nombre est plutôt la moyenne du nombre d'atomes de soufre par molécule de composé considéré, dans la mesure où la voie de synthèse choisie donne généralement  
5 plutôt naissance à un mélange de produits polysulfurés ayant chacun un nombre d'atomes de soufre différent. Dans ce cas, les composés polysulfurés synthétisés sont en fait constitués d'une distribution de polysulfures, allant du monosulfure ou du disulfure  $S_2$  à des polysulfures plus lourds (par exemple  $S_{\geq 5}$ ), centrée sur une valeur moyenne en mole  
10 (valeur du symbole  $x$ ) se situant dans les domaines généraux mentionnés ci-dessus. De manière avantageuse, les monoorganoxysilanes polysulfurés synthétisés sont constitués d'une distribution de polysulfures comprenant un taux molaire : de  $(S_3 + S_4)$ , égal ou supérieur à 40 % et, de préférence, égal ou supérieur à 50 % ; et de  $(S_2 + S_{\geq 5})$ , égal ou inférieur à 60 % et, de préférence, égal ou inférieur à 50 %. Par ailleurs, le taux molaire de  
15  $S_2$  est avantageusement égal ou inférieur à 30 % et, de préférence, égal ou inférieur à 20 %. Toutes les valeurs limites sont données à la précision de mesure (par RMN) près, avec une erreur absolue d'environ  $\pm 1,5$  (par exemple  $20 \pm 1,5$  % pour le dernier taux indiqué).

Certains des composés polysulfurés obtenus par le procédé selon l'invention, en particulier  
20 les alcoxysilanes comprenant un pont polysulfure reliant deux restes alcoxysilane, notamment ceux de formule (IV), de préférence de formule (IV.1), peuvent être utilisés comme agent de couplage charge blanche - élastomère dans les compositions comprenant au moins un élastomère diénique et une charge blanche (en particulier une silice de précipitation) à titre de charge renforçante, lesdites compositions étant par exemple  
25 destinées à la fabrication d'articles en élastomère(s) diénique(s).

### Second objet de l'invention

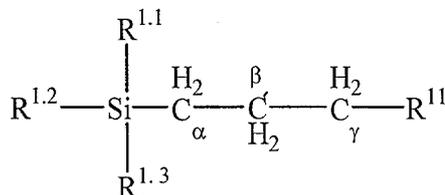
La nouvelle voie de synthèse proposée dans le premier objet de l'invention tel que décrit  
30 ci-dessus est très intéressante notamment en ce qu'elle conduit à de nouveaux alcoxy et/ou halogénosilanes sulfurés qui sont des produits intermédiaires. Dans son second objet, l'invention vise donc ces nouveaux alcoxysilanes et/ou halogénosilanes sulfurés, qu'ils soient ou non des intermédiaires du procédé conforme au premier objet de l'invention.

Ces nouveaux produits alcoxy et/ou halogénosilanes sulfurés sont des produits de formule  
35 (III) ci-dessus définie.

Dans un mode de mise en oeuvre préféré des alcoxy et/ou halogénosilanes sulfurés de formule (III), deux des substituants  $R^1$  sont des radicaux alkyle, de préférence méthyle, éthyle, n-propyle, isopropyle, n-butyle,  $CH_3O-CH_2-$  ou  $CH_3O-CH(CH_3)CH_2-$  (par exemple méthyle, éthyle, n-propyle ou isopropyle), ou des radicaux aryle, par exemple phényle, ces  
40 deux substituants  $R^1$  étant de préférence des méthyles ; le troisième substituant  $R^1$  est de

préférence un alcoxy -OR<sup>2</sup>, en particulier avec R<sup>2</sup> correspondant à méthyle, éthyle, n-propyle, isopropyle, n-butyle, CH<sub>3</sub>O-CH<sub>2</sub>- ou CH<sub>3</sub>O-CH(CH<sub>3</sub>)CH<sub>2</sub>- (par exemple méthyle, éthyle, n-propyle ou isopropyle).

Les produits de formule (III) qui sont spécialement visés par la présente invention sont des  
5 alcoxysilanes sulfurés, plus particulièrement des alcoxysilanes sulfurés de formule (III.1) :



(III.1)

dans laquelle les symboles R<sup>1.1</sup>, R<sup>1.2</sup>, R<sup>1.3</sup>, identiques ou différents entre eux, répondent à  
10 l'une des définitions données ci-dessus pour R<sup>1</sup> ; R<sup>1.1</sup> étant tel que défini plus haut (dans la formule (III)) ; R<sup>1.1</sup> et R<sup>1.3</sup> correspondant de préférence à un alkyle (avantageusement méthyle ou éthyle) et R<sup>1.2</sup> correspondant de préférence à un alcoxy (avantageusement méthoxy ou éthoxy).

Un tel exemple d'alcoxysilane sulfuré est un composé de formule (III.1.1) :  
15



(III.1.1)

20 Les exemples suivants illustrent l'invention sans toutefois en limiter la portée.

### EXEMPLES

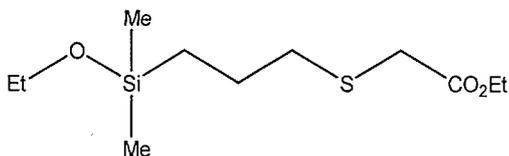
#### Réaction en position $\gamma$

25

#### Exemple 1

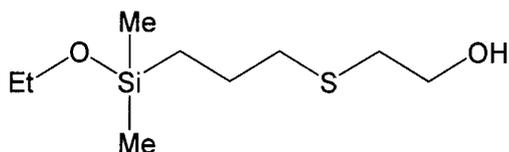
Dans un réacteur de 10 ml, on introduit sous argon 1,00 g (6,94 mmol) de allyldiméthyléthoxysilane et 0,8 g (7,17 mmol) de HS-CH<sub>2</sub>-CO<sub>2</sub>Et. On laisse réagir 16 heures à 100 °C. Une analyse GC montre un taux de transformation supérieur à 98 %.

30 On obtient le [3(éthoxy-diméthyl-silanyl)propylsulfanyl]acétique acide éthylester. Le dérivé d'addition est obtenu avec un rendement quasi quantitatif et une régiosélectivité supérieure à 99 %.



Exemple 2

Dans un réacteur de 10 ml, on introduit sous argon, 1,01 g (7,02 mmol) de allyldiméthyléthoxysilane et 0,55 g (7,04 mmol) de 2-mercaptoéthanol. On laisse réagir  
 5 16 heures à 60 °C. Le taux de transformation des matières premières est complet. Les analyses structurales montrent que la masse réactionnelle est constituée très majoritairement (> 90 % molaire) du dérivé suivant :

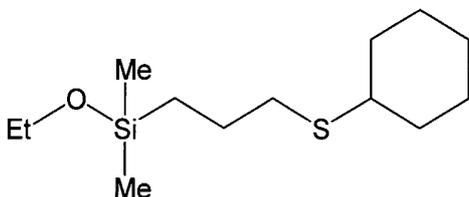


10

La régiosélectivité est supérieure à 99 %.

Exemple 3

Dans un réacteur de 10 ml sous argon, on introduit 1,00 g (6,96 mmol) de allyldiméthyléthoxysilane et 0,81 g (6,96 mmol) de cyclohexylmercaptan. On laisse réagir  
 15 à 60 °C durant 16 heures. Le taux de transformation de matières premières est complet. Les analyses structurales montrent que la masse réactionnelle est constituée très majoritairement (> 80 % molaire) du dérivé suivant :



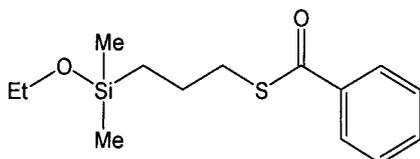
20

La régiosélectivité est supérieure à 99 %.

Exemple 4

Dans un réacteur de 10 ml sous argon, on introduit 1,08 g (7,57 mmol) de allyldiméthyléthoxysilane et 1,18 g (7,70 mmol) d'acide thiobenzoïque. On laisse réagir à  
 25 60° C durant 16 heures. Le taux de transformation de matières premières est complet. Les analyses structurales montrent que la masse réactionnelle est constituée très majoritairement (> 75 % molaire) du dérivé suivant :

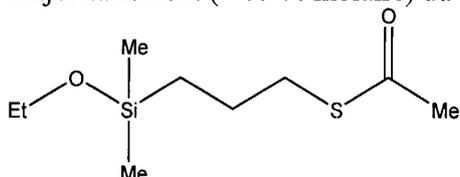
30



La régiosélectivité est supérieure à 99 %.

Exemple 5

- Dans un réacteur de 10 ml sous argon, on introduit 1,08 g (7,57 mmol) de allyldiméthyléthoxysilane et 7,60 mmol d'acide thioacétique. On laisse réagir à 60 °C
- 5 durant 16 heures. Le taux de transformation de matières premières est complet. Les analyses structurales montrent que la masse réactionnelle est constituée très majoritairement (> 75 % molaire) du dérivé suivant :



- 10 La régiosélectivité est supérieure à 99 %.

Exemple 6

Synthèse de  $(\text{CH}_3\text{CH}_2\text{O})\text{Si}(\text{CH}_3)_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-S-C(O)-CH}_3$

Addition de l'acide thioacétique sur le diméthyléthoxyallylsilane sous air.

- 15 Dans un tricol de 100 ml avec un réfrigérant, une sonde de température, un bain d'huile, une agitation magnétique, on introduit sous air :

- 20,01 g de diméthylallylsilane (allyldiméthylethoxysilane) (139 mmol)

- 10,8 g d'acide thioacétique (139 mmol)

On chauffe à 60 °C durant 3 heures. Le taux de transformation est supérieur à 99 %

- 20 (Analyse GC).

On récupère alors 30,5 g d'un liquide incolore.

Les analyses RMN du  $^1\text{H}$  et du  $^{13}\text{C}$  confirment la structure du produit formé :

$(\text{CH}_3\text{CH}_2\text{O})\text{Si}(\text{CH}_3)_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-S-C(O)-CH}_3$

avec une pureté supérieure à 95 % molaire et un rendement quasi quantitatif.

25

Exemple 7

Hydrolyse du thioester obtenu dans l'exemple 6 par l'éthanol - Synthèse du thiol en gamma à partir de l'ester thioacétique.

Dans un ballon de 50 ml avec agitation magnétique sous argon, on introduit 8,08 g de

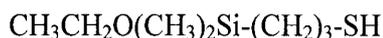
- 30 3-(éthoxy diméthylsilyl) propylthioacétique ester (36,7 mmol, 1 eq.), 1,08 g de carbonate de potassium (7,82 mmol, 0,21 eq.) et 40 ml d'éthanol absolu dégazé à l'argon (686 mmol, 18,67 eq.).

On laisse sous agitation durant 3 heures à 70 °C. Le taux de transformation est de 100 %.

- 35 La masse réactionnelle est alors filtrée sous atmosphère inerte, évaporée et distillée sous vide.

On récupère une fraction de distillation comportant 98 % de thiol d'intérêt et de masse m de 5,58 g de produit, soit un rendement isolé de 85 %.

Les analyses structurales confirment la formation du produit suivant :



### Exemple 8

- 5 Hydrolyse du thioester obtenu dans l'exemple 6 par l'ammoniac - Synthèse du thiol en gamma à partir de l'ester thioacétique.

Dans un shlenck avec tube de garde, agitation magnétique, canne pour bullage avec fritté.

On introduit 20 ml d'éthanol absolu dégazé à l'argon (340 mmol, 38 eq.) et 2,00 g de 3-(éthoxy diméthylsilyl) propylthioacétique (9,13 mmol, 1 eq.).

- 10 L'ammoniac est détendu et on le fait buller de manière douce et à discrétion.

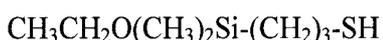
La réaction d'hydrolyse est exothermique. Le taux de transformation devient complet au bout de 8 heures.

La masse réactionnelle est alors évaporée afin d'enlever l'éthanol, reprise au pentane, filtrée ; le filtrat est alors évaporé. On obtient une huile mobile incolore à forte odeur de

- 15 thiol de masse m égale à 1,64 g.

Le rendement est quasi quantitatif.

L'analyse structurale confirme la présence du composé suivant avec une pureté molaire supérieure à 75 % :



- 20 Le produit secondaire est l'acétamide.

D'où un rendement de 90 %.

### Exemple 9

Synthèse de  $(\text{CH}_3\text{CH}_2\text{O})\text{Si}(\text{CH}_3)_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{S}_x-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{Si}(\text{CH}_3)_2(\text{OCH}_3\text{CH}_2)$

- 25 Dans un tricol de 25 ml avec un réfrigérant, une sonde de température, un bain froid, une agitation magnétique, on introduit sous argon :

- 15 ml de tétrahydrofurane anhydre

- 1,0062 g de  $(\text{CH}_3\text{CH}_2\text{O})\text{Me}_2\text{Si}(\text{CH}_2)_3\text{SH}$

- 589 mg de triéthylamine anhydre.

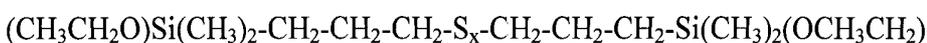
- 30 La masse réactionnelle est refroidie à 0 °C.

On coule, en 5 minutes, 387 mg du dichlorure monochlorure de soufre de soufre ( $\text{Cl}_2\text{S}_2$ ).

La réaction est très exothermique et la température de la masse réactionnelle monte jusqu'à 10 °C. On maintient sous vive agitation durant 15 minutes, puis on laisse revenir à la température ambiante. On filtre les sels formés, on lave au pentane et on évapore à sec.

- 35 On obtient alors une huile jaune de masse égale à 1,21 g avec un rendement poids quantitatif.

Les analyses RMN du  $^1\text{H}$  et du  $^{13}\text{C}$  confirment la structure du produit formé :



et permettent de déterminer : M moyen égale à 399,6 g.mol<sup>-1</sup>, avec un nombre x moyen

- 40 de 3,4.

Exemple 10

Synthèse de  $(\text{CH}_3\text{CH}_2\text{O})(\text{CH}_3)_2\text{Si}-(\text{CH}_2)_3-\text{S}-\text{CO}-(\text{CH}_2)_6-\text{CH}_3$

Dans un monocol strictement sec de 25 ml avec réfrigérant, bain d'huile et sous air, on introduit 1,0182 g (1,02 mmol) d'acide n thiooctanoïque (1 eq. molaire) et 667,7 mg (1,00 mmol) d'éthoxydiméthylallylsilane (1 eq. molaire). On met sous agitation à 60 °C. Durant 48 heures la réaction est suivie par chromatographie phase gazeuse. On laisse refroidir et on récupère une huile jaune mobile (de masse m égale à 1,045 g) du dérivé  $(\text{CH}_3\text{CH}_2\text{O})(\text{CH}_3)_2\text{Si}-(\text{CH}_2)_3-\text{S}-\text{CO}-(\text{CH}_2)_6-\text{CH}_3$  dont les analyses RMN et IR confirment la structure.

Exemple 11

Dans un réacteur hastelloy de 40 ml sous pression autogène avec agitation magnétique, bain d'huile et sous atmosphère d'argon, on charge 2,0 g de (3-propyl éthoxy diméthyl allyl silane) thioacétique ester (8,91 mmol, 1 eq.) et 1,34 g de polysulfane (9,23 mmol, 1,04 eq.). Les deux liquides ne sont pas miscibles.

On referme le réacteur et on porte le milieu réactionnel à 150 °C durant 16 heures sous agitation.

On laisse refroidir, puis on ouvre le réacteur. Celui ci contient un liquide mélangé avec du soufre. On filtre et on obtient une huile de masse m égale à 3,47 g, avec un rendement de 93 %.

Les analyses RMN et IR confirment la formation du dérivé

$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{O}(\text{CH}_3)_2\text{Si}-(\text{CH}_2)_3-\text{S}_x-(\text{CH}_2)_3-\text{Si}(\text{CH}_3)_2\text{OCH}_2\text{CH}_3$ , avec un nombre x moyen de 4.

Exemple 12

Dans un réacteur hastelloy de 40 ml sous pression autogène avec agitation magnétique, bain d'huile et sous atmosphère d'argon, on charge 2,05 g d'éthoxydiméthylallylsilane (13,90 mmol, 1 eq.), 967 mg de soufre en fleur (30,2 mmol, 2,17 eq.) et 4,3 ml d'isopropanol anhydre (56,2 mmol, 4,04 eq.). Les réactifs solides et liquides ne sont pas miscibles.

On referme le réacteur et on porte le milieu réactionnel à 150 °C durant 16 heures sous agitation.

On laisse refroidir, puis on ouvre le réacteur. Celui ci contient un liquide mélangé avec du soufre. On filtre et on obtient une huile de masse m égale à 3,78 g, avec un rendement isolé de 65 %.

Les analyses RMN et IR confirment la formation du dérivé

$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{O}(\text{CH}_3)_2\text{Si}-(\text{CH}_2)_3-\text{S}_x-(\text{CH}_2)_3-\text{Si}(\text{CH}_3)_2\text{OCH}_2\text{CH}_3$ , avec un nombre x moyen de 4.

Exemple 13

Dans un réacteur hastelloy de 80 ml pastillé à la limite supérieure de pression utilisable 200 bars avec agitation magnétique, chauffage par résistance et sous atmosphère d'argon, on charge 30 g d'éthoxydiméthylallylsilane (208 mmol, 1 eq.). On rajoute 28 bars d'H<sub>2</sub>S.

- 5 Les réactifs sont mis en présence ; on conserve la pression d'H<sub>2</sub>S constante durant la manipulation par apports successifs de gaz.

La masse réactionnelle est portée de la température ambiante à 150 °C en 20 heures, puis on fait un palier à 150 °C durant 15 heures.

- 10 A la fin de la réaction, on laisse redescendre la température à la température ambiante et on dégaze le H<sub>2</sub>S restant. Le taux de transformation est d'environ 30 %.

La masse réactionnelle est ensuite distillée sous vide. On obtient alors une masse de 10,9 g d'une fraction de distillation avec une pureté supérieure à 95 %.

Les analyses structurales confirment l'addition du sulfure d'hydrogène en position gamma.

- 15 Exemple 14

Dans un réacteur hastelloy de 40 ml sous pression autogène avec agitation magnétique, bain d'huile et sous atmosphère d'argon, on charge 820 mg de 3 thiopropyléthoxydiméthyl silane (4,60 mmol, 1 eq.) et 271 mg de soufre en fleur (8,46 mmol, 1,84 eq.). Les réactifs solides et liquides ne sont pas miscibles.

- 20 On referme le réacteur et on porte le milieu réactionnel à 150 °C durant 16 heures sous agitation.

On laisse refroidir, puis on ouvre le réacteur. Celui ci contient un liquide orangé en mélange avec du soufre. On filtre et on obtient une huile de masse m égale à 838 mg, avec un rendement de 87 %.

- 25 L'huile contient quasi exclusivement le produit suivant :

$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{O}(\text{CH}_3)_2\text{Si}-(\text{CH}_2)_3-\text{S}_x-(\text{CH}_2)_3-\text{Si}(\text{CH}_3)_2\text{OCH}_2\text{CH}_3$ , avec un nombre x moyen de 4.

Exemple 15

- 30 Dans un tricol de 25 ml parfaitement sec et sous argon, muni d'un réfrigérant, sonde de température, agitation magnétique, bain froid, on introduit dans l'ordre :

- 15 ml de THF anhydre (185 mmol, 33 eq.)
- 1,00 g de 3 thiopropyl éthoxy diméthyl silane (5,65 mmol, 1 eq.)
- 790 µl de triéthylamine anhydre (5,64 mmol, 1 eq.)
- 230 µl de chlorure de soufre (2,81 mmol, 0,5 eq.).

- 35 Dès la coulée des premières gouttes de Cl-S-S-Cl, la masse réactionnelle qui était translucide se trouble, avec formation d'un précipité blanc légèrement teinté en jaune. La réaction est exothermique et la coulée est faite sur 30 minutes.

A la fin de l'introduction, la masse réactionnelle est hétérogène et jaune orangé ; on filtre sur fritté n°4 ; le filtrat est évaporé, puis repris au pentane, filtré de nouveau et tiré à sec.

On obtient une masse  $m$  de 1,21 g d'une huile jaune mobile et translucide, avec un rendement de 97 %.

Les analyses structurales confirment la présence du produit suivant, avec une pureté molaire supérieure à 97 % :

- 5  $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{O}(\text{CH}_3)_2\text{Si}-(\text{CH}_2)_3-\text{S}_x-(\text{CH}_2)_3-\text{Si}(\text{CH}_3)_2\text{OCH}_2\text{CH}_3$ , avec un nombre  $x$  moyen de 3,7.

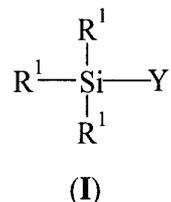
## REVENDICATIONS

5

1.- Procédé de préparation d'au moins un alcoxy et/ou halogénosilane (poly)sulfuré caractérisé

→ en ce qu'il consiste essentiellement à faire réagir au moins un réactif soufré (Rs) avec au moins un alcoxy et/ou halogénosilane de formule (I) :

10



dans laquelle :

- les symboles  $\text{R}^1$ , identiques ou différents, représentent chacun :
  - un radical alkyle, linéaire, ramifié ou cyclique, ayant de 1 à 20 atomes de carbone ;
  - 15 ▪ un radical aryle ayant de 6 à 18 atomes de carbone ;
  - un radical alcoxyle  $-\text{OR}^2$ , avec  $\text{R}^2$  correspondant à un radical alkyle, linéaire, ramifié ou cyclique, ayant de 1 à 20 atomes de carbone ou un radical aryle ayant de 6 à 18 atomes de carbone ;
  - un radical arylalkyle ou un radical alkylaryle (aryle en  $\text{C}_6\text{-C}_{18}$ , alkyle en  $\text{C}_1\text{-C}_{20}$ ) ;
  - 20 ▪ un radical hydroxyle ;
  - ou un halogène, de préférence le chlore ;
- au moins l'un de ces radicaux  $\text{R}^1$  étant  $-\text{OR}^2$ ,  $-\text{OH}$  ou un halogène, et, en outre, ces radicaux  $\text{R}^1$ , quand ils ne sont ni des hydroxyles ni des halogènes, étant éventuellement porteurs d'au moins un groupement halogéné ;
- 25 • le symbole Y représente un groupe fonctionnel monovalent organique, de préférence choisi parmi les groupes fonctionnels  $\text{R}^3$ , comprenant au moins une insaturation éthylénique et/ou acétylénique, en particulier sélectionnés parmi :
  - les groupes  $\text{R}^{3.1}$  alcényle, linéaires, ramifiés ou cycliques, ayant de 2 à 10 atomes de carbone,
  - 30 • les groupes  $\text{R}^{3.2}$  alcynyle, linéaires, ramifiés ou cycliques, ayant de 2 à 10 atomes de carbone,
  - les groupes  $\text{R}^{3.3}$   $-(\text{alcényl-alcynyle})$  ou  $-(\text{alcynyl-alcényle})$ , linéaires, ramifiés ou cycliques, ayant de 5 à 20 atomes de carbone,
  - les radicaux  $\text{R}^{3.1}$  étant préférés,
- 35 et Y pouvant en outre éventuellement comporter au moins un hétéroatome et/ou être porteur d'un ou plusieurs groupements aromatiques ;

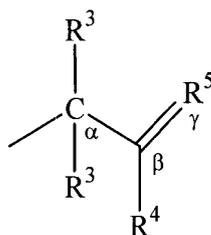
→ et en ce que l'on fait en sorte que (Rs) et (I) réagissent selon un mécanisme radicalaire d'addition, avec la condition selon laquelle dans le cas où au moins deux des radicaux R<sup>1</sup> correspondent chacun à un halogène, alors le milieu réactionnel est (quasi)-exempt d'initiateur(s) radicalaire(s).

5

**2.-** Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce qu'au moins l'un, de préférence un seul, des radicaux R<sup>1</sup> est -OR<sup>2</sup>.

**3.-** Procédé selon l'une des revendications 1 et 2, caractérisé en ce que Y répond à la formule (II) suivante :

10



(II)

dans laquelle :

- les symboles R<sup>3</sup> et R<sup>4</sup>, identiques ou différents entre eux, représentent chacun l'hydrogène ou un groupe hydrocarboné monovalent choisi parmi un radical alkyle, linéaire, ramifié ou cyclique, ayant de 1 à 20 atomes de carbone et un radical alcoxyalkyle, linéaire, ramifié ou cyclique, ayant de 1 à 20 atomes de carbone,
- le symbole R<sup>5</sup> représente -CH<sub>2</sub> ou -CR<sup>6</sup>R<sup>7</sup>, avec les symboles R<sup>6</sup> et R<sup>7</sup>, identiques ou différents entre eux, représentant chacun l'hydrogène ou un groupe hydrocarboné monovalent choisi parmi un radical alkyle, linéaire, ramifié ou cyclique, ayant de 1 à 20 atomes de carbone et un radical alcoxyalkyle, linéaire, ramifié ou cyclique, ayant de 1 à 20 atomes de carbone, le méthyle étant préféré.

15

20

25

**4.-** Procédé selon la revendication 3, caractérisé en ce que l'addition radicalaire de (Rs) s'opère sur le carbone en gamma du groupement Y de formule (II) du silane (I).

**5.-** Procédé selon l'une des revendications 1 à 4, caractérisé en ce que le rapport molaire (I)/(Rs) est compris entre 5 et 0,1, de préférence entre 3 et 0,5 et, plus préférentiellement encore, entre 2 et 0,7.

30

6.- Procédé selon l'une des revendications 1 à 5, caractérisé en ce que (Rs) est choisi dans le groupe comprenant HSH, HS-CO-R<sup>8</sup>, HSR<sup>8</sup>, HSCSR<sup>8</sup>, HSCS-NR<sup>8</sup><sub>2</sub>, HSCS-OR<sup>8</sup> et leurs mélanges, le symbole R<sup>8</sup> correspondant à :

- 5 • un radical alkyle, linéaire, ramifié ou cyclique, ayant de 1 à 20 atomes de carbone, de préférence un méthyle ;
  - un radical aryle ayant de 6 à 18 atomes de carbone, de préférence un phényle ;
  - un radical acyle -R<sup>10</sup>-CO-OR<sup>9</sup>, avec R<sup>9</sup> répondant à la même définition que celle donnée pour R<sup>8</sup>, R<sup>10</sup> représentant un alkylène ayant de 1 à 20 atomes de carbone, de préférence un méthylène ;
  - 10 • un radical hydroxyalkyle ayant de 1 à 20 atomes de carbone, de préférence un hydroxyéthyle ;
  - ou un radical arylalkyle ou un radical alkylaryle (aryle en C<sub>6</sub>-C<sub>18</sub>, alkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>) ;
- R<sup>8</sup> pouvant être un radical divalent cyclique incluant l'atome auquel il est lié (par exemple C, S ou N) ;
- 15 R<sup>8</sup> et R<sup>10</sup> étant éventuellement porteurs d'au moins un groupement halogéné ou perhalogéné.

7.- Procédé selon la revendication 6, caractérisé

- 20 • en ce que (Rs) correspond à HS-CO-R<sup>8</sup>, HSR<sup>8</sup>, HSCS-R<sup>8</sup>, HSCS-NR<sup>8</sup><sub>2</sub> ou HSCS-OR<sup>8</sup>, et
- en ce que l'on fait réagir le produit de la réaction entre (I) et (Rs) avec au moins un réactif de transesterification/amidification (Rt) permettant de transformer la terminaison -S-CO-R<sup>8</sup>, -SR<sup>8</sup>, -SCS-R<sup>8</sup>, -SCS-NR<sup>8</sup><sub>2</sub> ou
- 25 -SCS-OR<sup>8</sup> du thioester en fonction thiol -SH, de manière à produire un thiol intermédiaire, (Rt) étant choisi dans le groupe de réactifs aptes à réagir selon un mécanisme d'addition nucléophile sur le carbone de la fonction thioester, en particulier dans le groupe comprenant les alcools, les amines de préférence primaires, l'hydrogène sulfuré et leurs mélanges.

30

8.- Procédé selon la revendication 6, caractérisé

- en ce que (Rs) correspond à HS-CO-R<sup>8</sup>, HSCS-R<sup>8</sup>, HSCS-NR<sup>8</sup><sub>2</sub> ou HSCS-OR<sup>8</sup>,
- en ce que l'on fait réagir le silane (I) avec le réactif soufré (Rs) de façon à
- 35 relier le radical terminal R<sup>5</sup> du groupement Y du silane (I) à une terminaison -S-CO-R<sup>8</sup>, -SCS-R<sup>8</sup>, -SCS-NR<sup>8</sup><sub>2</sub> ou -SCS-OR<sup>8</sup>, et
- en ce que le produit intermédiaire obtenu est mis à réagir avec HSH de façon à transformer la terminaison -S-CO-R<sup>8</sup>, -SCS-R<sup>8</sup>, -SCS-NR<sup>8</sup><sub>2</sub>, -SCS-OR<sup>8</sup> en fonction thiol -SH et à produire ainsi un thiol intermédiaire, et ce, tout en reconstituant (Rs).
- 40

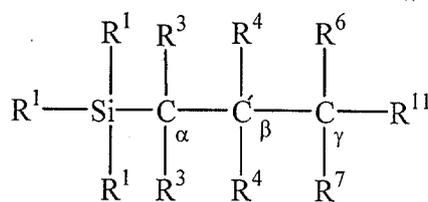
9.- Procédé selon l'une des revendications 6 à 8, caractérisé en ce que l'on fait réagir le thiol intermédiaire obtenu, avec un réactif sulfuré secondaire (Rs2) choisi dans le groupe comprenant : S<sub>x</sub> et/ou X1S-SX2, avec le symbole x correspondant à un nombre entier ou fractionnaire, pouvant aller de 1 à 10, de préférence de 1 à 5, et, plus préférentiellement encore, de 1,5 à 5, notamment entre 3 et 5, par exemple entre 3,5 et 4,5, les bornes de ces intervalles étant données à +/- 0,2 près, et X1, X2 représentant indépendamment un halogène, de préférence le chlore, cette sulfuration secondaire étant avantageusement réalisée en milieu basique, contenant par exemple, à titre de base, K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, K<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>, (CH<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>)ONa ou leurs mélanges.

10.- Procédé selon l'une des revendications 1 à 9, caractérisé en ce que l'addition radicalaire est réalisée sous atmosphère inerte et/ou à l'aide d'au moins un initiateur radicalaire.

15

11.- Procédé selon l'une des revendications 1 à 10, caractérisé en ce qu'il comprend au moins une étape d'hydrolyse permettant de transformer au moins l'un des radicaux R<sup>1</sup> correspondant à -OR<sup>2</sup> de l'alcoxy et/ou halogénosilane (poly)sulfuré, en silanol.

20 12.- Alcoxy et/ou halogénosilane sulfuré de formule (III) :



(III)

25 dans laquelle :

- les symboles R<sup>1</sup>, identiques ou différents, représentent chacun :
  - un radical alkyle, linéaire, ramifié ou cyclique, ayant de 1 à 20 atomes de carbone ;
  - un radical aryle ayant de 6 à 18 atomes de carbone ;
  - un radical alcoxyle -OR<sup>2</sup>, avec R<sup>2</sup> correspondant à un radical alkyle, linéaire, ramifié ou cyclique, ayant de 1 à 8 atomes de carbone ou un radical aryle ayant de 6 à 18 atomes de carbone ;
  - un radical arylalkyle ou un radical alkylaryle (aryle en C<sub>6</sub>-C<sub>18</sub>, alkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>) ;
  - un radical hydroxyle ;
  - ou un halogène, de préférence le chlore ;

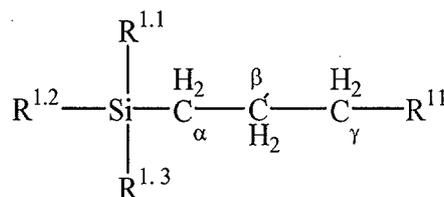
30

au moins l'un de ces radicaux  $R^1$  étant  $-OR^2$ ,  $-OH$  ou un halogène, et, en outre, ces radicaux  $R^1$ , quand ils ne sont ni des hydroxyles ni des halogènes, étant éventuellement porteurs d'au moins un groupement halogéné ;

- les symboles  $R^3$  et  $R^4$ , identiques ou différents entre eux, représentent chacun l'hydrogène ou un groupe hydrocarboné monovalent choisi parmi un radical alkyle, linéaire, ramifié ou cyclique, ayant de 1 à 20 atomes de carbone et un radical alcoxyalkyle, linéaire ramifié ou cyclique, ayant de 1 à 20 atomes de carbone,
- les symboles  $R^6$  et  $R^7$ , identiques ou différents entre eux, représentent chacun l'hydrogène ou un groupe hydrocarboné monovalent choisi parmi un radical alkyle, linéaire, ramifié ou cyclique, ayant de 1 à 20 atomes de carbone et un radical alcoxyalkyle, linéaire, ramifié ou cyclique, ayant de 1 à 20 atomes de carbone,
- le symbole  $R^{11}$  représente  $-S-CO-R^8$ ,  $-SCS-R^8$ ,  $-SR^8$ ,  $-SCS-NR^8_2$ ,  $-SCS-OR^8$ , avec  $R^8$  correspondant à :
  - un radical alkyle, linéaire, ramifié ou cyclique, ayant de 1 à 8 atomes de carbone, de préférence un méthyle ;
  - un radical aryle ayant de 6 à 18 atomes de carbone, de préférence un phényle ;
  - un radical acyle  $-R^{10}-CO-OR^8$ , avec  $R^{10}$  représentant un alkylène ayant de 1 à 8 atomes de carbone, de préférence un méthylène ;
  - un radical hydroxyalkyle ayant de 1 à 8 atomes de carbone, de préférence un hydroxyéthyle ;
  - ou un radical arylalkyle ou un radical alkylaryle (aryle en  $C_6-C_{18}$ , alkyle en  $C_1-C_{20}$ ) ;
 ces radicaux  $R^8$  étant éventuellement porteurs d'au moins un groupement halogéné.

- 25 **13.-** Alcoxy et/ou halogénosilane sulfuré selon la revendication 12 de formule (III), dans laquelle deux des substituants  $R^1$  sont des radicaux alkyle, de préférence méthyle, éthyle, n-propyle, isopropyle, n-butyle,  $CH_3O-CH_2-$  ou  $CH_3O-CH(CH_3)CH_2-$ , ou des radicaux aryle, par exemple phényle, ces deux substituants  $R^1$  étant de préférence des méthyles ; le troisième substituant  $R^1$  est un alcoxy  $-OR^2$ , de préférence avec  $R^2$  correspondant à méthyle, éthyle, n-propyle, isopropyle, n-butyle,  $CH_3O-CH_2-$  ou  $CH_3O-CH(CH_3)CH_2-$ .

- 14.-** Alcoxysilane sulfuré selon l'une des revendications 12 et 13 de formule (III.1) :



(III.1)

dans laquelle les symboles  $R^{1.1}$ ,  $R^{1.2}$  et  $R^{1.3}$ , identiques ou différents entre eux, répondent à l'une des définitions données pour  $R^1$ ,  $R^{1.1}$  et  $R^{1.3}$  correspondant de préférence à un alkyle (en particulier méthyle ou éthyle) et  $R^{1.2}$  correspondant de préférence à un alcoxy (en particulier méthoxy ou éthoxy).

5

**15.-** Alcoxysilane sulfuré selon la revendication 14 de formule (III.1.1) :



10


**RAPPORT DE RECHERCHE  
PRÉLIMINAIRE PARTIEL**

 établi sur la base des dernières revendications  
déposées avant le commencement de la recherche

 N° d'enregistrement  
national

 FR 685645  
FR 0609836

voir FEUILLE(S) SUPPLÉMENTAIRE(S)

DOCUMENTS CONSIDÉRÉS COMME PERTINENTS		Revendications concernées	Classement attribué à l'invention par l'INPI
Catégorie	Citation du document avec indication, en cas de besoin, des parties pertinentes		
X	VORONKOV M.G., SOROKIN M.S., KLYUCHNIKOV V.A., SHVETZ G.N., PEPEKIN V.I.: "Thermochemistry of organosilicon compounds. III. (Organylthioalkyl)trialkoxysilanes and 1-(organylthioalkyl)silatranes" JOURNAL OF ORGANOMETALLIC CHEMISTRY, 1989, pages 301-313, XP002441460 * page 303; tableau 1; composés VI, X *	1-15	C07F7/18 C07F7/12 C08J5/12 C08L9/00 C08K5/548 C08K3/00
D,X	US 5 780 661 A (IWATA MITSUHIRO [JP] ET AL) 14 juillet 1998 (1998-07-14) * colonne 4; exemples 1-3 *	3,4	
X	BURKHARD C. A.: "The reaction of mercaptans with alkenyl silanes" JOURNAL OF THE CHEMICAL SOCIETY, vol. 72, 1950, pages 1078-1080, XP002441461 * page 1078; tableau 1; composé IX *	3,4	
X	BOUTEVIN B., PIETRASANTA Y., SARRAF L.: "Synthèse de polysiloxanes fluorés. Partie II, addition de thiols fluorés sur des silanes insaturées" JOURNAL OF FLUORINE CHEMISTRY,, vol. 31, 1986, pages 425-435, XP002441462 * page 426 * * page 429; composé 10 *	3,4	DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHÉS (IPC) C07F
		-/--	
Date d'achèvement de la recherche		Examineur	
9 juillet 2007		Jeanjean, Fabien	
CATÉGORIE DES DOCUMENTS CITES X : particulièrement pertinent à lui seul Y : particulièrement pertinent en combinaison avec un autre document de la même catégorie A : arrière-plan technologique O : divulgation non-écrite P : document intercalaire		T : théorie ou principe à la base de l'invention E : document de brevet bénéficiant d'une date antérieure à la date de dépôt et qui n'a été publié qu'à cette date de dépôt ou qu'à une date postérieure. D : cité dans la demande L : cité pour d'autres raisons ..... & : membre de la même famille, document correspondant	



**RAPPORT DE RECHERCHE  
PRÉLIMINAIRE PARTIEL**

établi sur la base des dernières revendications  
déposées avant le commencement de la recherche

voir FEUILLE(S) SUPPLÉMENTAIRE(S)

N° d'enregistrement  
national

FA 685645  
FR 0609836

DOCUMENTS CONSIDÉRÉS COMME PERTINENTS		Revendications concernées	Classement attribué à l'invention par l'INPI
Catégorie	Citation du document avec indication, en cas de besoin, des parties pertinentes		
X	VORONKOV M G ET AL: "Photochemicals addition of alkanethiols to alkenyltrialkoxysilanes and 1-(alkenyl)silatranes" JOURNAL OF GENERAL CHEMISTRY USSR, CONSULTANTS BUREAU, NEW YORK, NY, US, vol. 54, no. 9, 1984, pages 1803-1806, XP009086175 ISSN: 0022-1279 * page 1803 * * page 1804; tableau 1; composé IV * -----	3,4	DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHÉS (IPC)
X	VLASOVA N N ET AL: "Photochemical addition of 1,2-ethanediol to alkenyltrichloro- and triorganylalkenysilanes" JOURNAL OF GENERAL CHEMISTRY USSR, CONSULTANTS BUREAU, NEW YORK, NY, US, vol. 53, no. 2, 1983, pages 329-333, XP009086174 ISSN: 0022-1279 * page 329 * * page 330; tableau 1 * -----	3,4	
Date d'achèvement de la recherche		Examineur	
9 juillet 2007		Jeanjean, Fabien	
<p>CATÉGORIE DES DOCUMENTS CITES</p> <p>X : particulièrement pertinent à lui seul Y : particulièrement pertinent en combinaison avec un autre document de la même catégorie A : arrière-plan technologique O : divulgation non-écrite P : document intercalaire</p>		<p>T : théorie ou principe à la base de l'invention E : document de brevet bénéficiant d'une date antérieure à la date de dépôt et qui n'a été publié qu'à cette date de dépôt ou qu'à une date postérieure. D : cité dans la demande L : cité pour d'autres raisons ..... &amp; : membre de la même famille, document correspondant</p>	

1  
EPO FORM 1503 12.99 (P04C35)

**ANNEXE AU RAPPORT DE RECHERCHE PRÉLIMINAIRE  
RELATIF A LA DEMANDE DE BREVET FRANÇAIS NO. FR 0609836 FA 685645**

La présente annexe indique les membres de la famille de brevets relatifs aux documents brevets cités dans le rapport de recherche préliminaire visé ci-dessus.

Les dits membres sont contenus au fichier informatique de l'Office européen des brevets à la date du 09-07-2007

Les renseignements fournis sont donnés à titre indicatif et n'engagent pas la responsabilité de l'Office européen des brevets, ni de l'Administration française

Document brevet cité au rapport de recherche	Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
US 5780661 A	14-07-1998	EP 0812848 A2	17-12-1997
		JP 10001484 A	06-01-1998
-----			

**ABSENCE D'UNITÉ D'INVENTION  
FEUILLE SUPPLÉMENTAIRE B**

Numéro de la demande

FA 685645  
FR 0609836

La division de la recherche estime que la présente demande de brevet ne satisfait pas à l'exigence relative à l'unité d'invention et concerne plusieurs inventions ou pluralités d'inventions, à savoir :

## 1. revendications: 1-11

concernant le procédé de préparation d'au moins un alcoxy  
et/ou halogénosilane (poly)sulfuré

---

## 2. revendications: 12-15

concernant le composé de formule (III)

---

La première invention a été recherchée.

La présente demande ne satisfait pas aux dispositions de l'article L.612-4 du CPI car elle concerne une pluralité d'inventions qui ne sont pas liées entre elles en formant un seul concept inventif général. Les raisons pour lesquelles la présente demande porte sur deux inventions non liées entre elles de telle sorte qu'elles ne formeraient qu'un seul concept inventif général, sont les suivantes: le document D1, qui est considéré comme l'état de la technique le plus proche de l'objet de la revendication 12, décrit (les références entre parenthèses s'appliquent à ce document) : les (organylthioalkyl)trialkoxysilanes  $RS(CH_2)_nSi(OR')_3$  III, VI et X (voir p. 303, table 1). Ces composés sont compris dans la formule (III) du composé de la revendication 12.

Le problème qui se propose de résoudre la présente demande est la mise à disposition de composés de formule (III) ainsi que leur mode de préparation.

Le concept commun reliant les deux revendications indépendantes 1 et 12 sont les composés de formule (III). Ce concept est déjà connu de D1. L'exigence d'unité d'invention n'est donc pas remplie.

Seule la première invention a été recherchée.

D1 = "Thermochemistry of organosilicon compounds. III. (Organylthioalkyl)trialkoxysilanes and 1-(organylthioalkyl)silatranes", Voronkov M.G., Sorokin M.S., Klyuchnikov V.A., Shvets G.N., Pepekin V.I., Journal of Organometallic Chemistry, 1989, 359, p. 301-313