

PŘIHLÁŠKA VYNÁLEZU

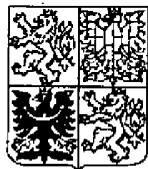
zveřejněná podle § 31 zákona č. 527/1990 Sb.

(21) Číslo dokumentu:

192-99

(19)

ČESKÁ
REPUBLIKA



ÚŘAD
PRŮMYSLUVÉHO
VLASTNICTVÍ

(22) Přihlášeno: 20. 01. 99

(32) Datum podání prioritní přihlášky: 22.01.98

(31) Číslo prioritní přihlášky: 98/9800660

(33) Země priority: FR

(40) Datum zveřejnění přihlášky vynálezu: 11. 08. 99
(Věstník č. 8/99)

(13) Druh dokumentu: A3

(51) Int. Cl.⁶:

C 07 C 319/22
C 07 C 319/18
B 01 J 31/06

(71) Přihlášovatel:

ELF ATOCHEM S. A., Puteaux, FR;

(72) Původce:

Fremy Georges, Os-Marsillon, FR;

(74) Zástupce:

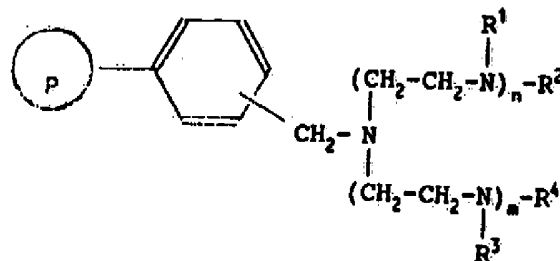
PATENTSERVIS PRAHA a.s.; Jivenská 1,
Praha 4, 14000;

(54) Název přihlášky vynálezu:

Způsob výroby organických disulfidů a polysulfidů

(57) Anotace:

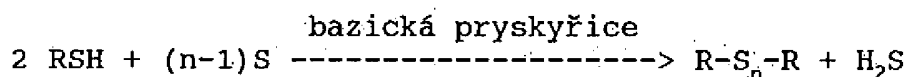
Způsob výroby organických disulfidů a polysulfidů $R-S_n-R$ s $n \geq 2$ reakcí síry s merkaptanem $R-SH$ nebo s polysulfidem v přítomnosti katalyzátoru ve formě pryskyřice na bázi polystyren-divinylbenzenu /PS_DVB/ funkcionalizovaného ethylendiamidovými nebo polyethylenpolyamidovými skupinami obecného vzorce I. Každý ze symbolů R^1 , R^2 , R^3 a R^4 které mohou být stejné nebo různé, znamená atom vodíku nebo alkylovou, cykloalkylovou, arylovou nebo arylalkylovou skupinu, n znamená celé číslo od 1 do 6 a m není vyšší než n a znamená nulu nebo až číslo 5.



Způsob výroby organických disulfidů a polysulfidů

Oblast techniky

Předložený vynález se týká oblasti organických disulfidů a polysulfidů $R-S_n-R$ ($n \geq 2$) zvláště způsobu výroby těchto organických disulfidů a polysulfidů reakcí merkaptanů se sírou v přítomnosti bazických pryskyřic, které působí jako katalyzátory, podle reakce



V přítomnosti těchto stejných bazických pryskyřic mohou být organické disulfidy a polysulfidy se sírou nízkého řádu převedeny na polysulfidy se sírou vyššího řádu reakcí se sírou. Podobně v přítomnosti těchto stejných bazických pryskyřic lze organické polysulfidy se sírou vyššího řádu reakcí s merkaptany převést na polysulfidy se sírou nižšího řádu.

Dosavadní stav techniky

Evropská patentová přihláška A 337 837 popisuje výrobu organických disulfidů a polysulfidů katalyzovanou organickými anexy obsahujícími terciární aminové nebo kvarterní amoniové funkční skupiny (aktivní v hydroxidové formě). Tyto pryskyřice, obvykle ve formě zrníček nebo perliček, které jsou nerozpustné v kapalném reakčním prostředí a snadno se tedy na konci reakci oddělují, umožňují, aby se organické disulfidy a polysulfidy získávaly reakcí elementární síry s merkaptany, a také umožňují, aby se organické polysulfidy se sírou vysokého řádu získávaly reakcí elementární síry s organickými polysulfidy se sírou nižšího řádu.

Podle francouzské patentové přihlášky 2 742 144 použití bazických pryskyřic, které obsahují primární aminovou funkci, umožňuje, jestliže se srovnává s pryskyřicemi, které obsahují terciární aminovou funkci, dosáhnout lepší stupeň konverze re-

akčních složek a/nebo rychlejší rychlost reakce.

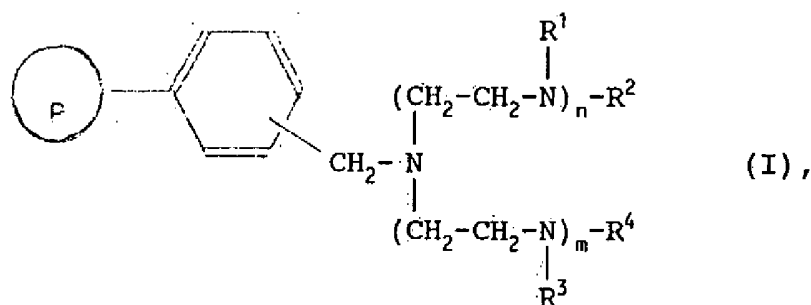
Francouzská patentová přihláška 2 742 145 podobně doporučuje, aby se používaly silně bazické pryskyřice, které obsahují guanidinovou nebo amidinovou funkci, což také umožňuje, jestliže se srovnává s pryskyřicemi, které obsahují terciární aminovou funkci, dosáhnout lepší stupeň konverze reakčních složek a/nebo rychlejší rychlost reakce.

Cílem předloženého vynálezu je dále zlepšit tyto výsledky, aby se dosáhl lepší stupeň konverze reakčních složek a/nebo rychlejší rychlost reakce.

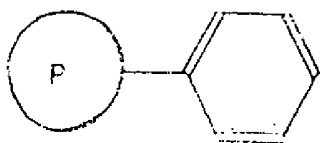
Tohoto cíle se dosáhne použitím pryskyřic, které jsou funkcionalizovány ethylendiaminovými nebo polyethylenpolyaminovými skupinami.

Podstata vynálezu

Přesněji řečeno - předložený vynález navrhuje způsob výroby organických disulfidů a polysulfidů reakcí síry s merkaptanem nebo s polysulfidem se sírou nižšího řádu tak, takže se převede na polysulfid vyššího řádu, nebo také reakcí merkaptanu s organickým polysulfidem se sírou vysokého řádu tak, že se převede na polysulfid nižšího řádu, v přítomnosti katalyzátoru ve formě pryskyřice s bazickými funkcemi, vyznačující se tím, že tato pryskyřice je na bázi polystyren-divinylbenzenu (PS-DVB) funkcionalizovaného ethylendiaminovými nebo polyethylenpolyaminovými skupinami. Tato pryskyřice může znamenat sloučeninu obecného vzorce I



v němž



znamená nosič PS-DVB pryskyřice,

každý ze symbolů R^1 , R^2 , R^3 a R^4 , které mohou být stejné nebo různé, znamená atom vodíku nebo alkylovou, cyloalkylovou, aryllovou nebo arylalkylovou skupinu,

n znamená celé číslo v rozmezí od 1 do 6 a

m není vyšší než n a znamená nulu nebo až číslo 5.

Pryskyřice, které slouží jako výchozí materiály pro výrobu pryskyřic obsahujících ethylendiaminovou nebo polyethylenpolyaminovou funkci obecného vzorce I, mohou znamenat PS-DVB kopolymery nebo chlormethylové PS-DVB kopolymery, které se příslušnými chemickými reakcemi níže popsanými převádějí na pryskyřice obsahující ethylendiaminovou nebo polyethylenpolyaminovou funkci podle vynálezu.

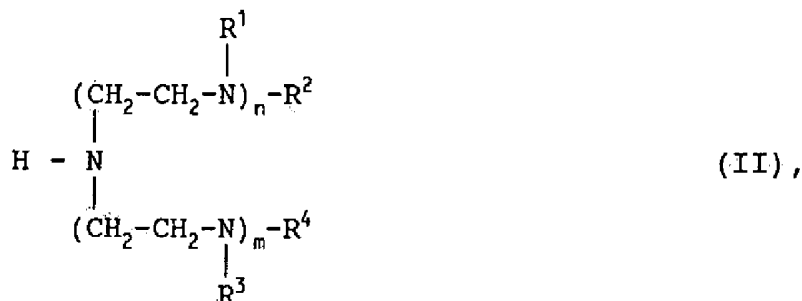
Při nízkém obsahu divinylbenzenu (0,5 až 7 % hmotn.) jako zesíťovacího činidla se získávají kopolymery typu gelu, zatímco při vyšším obsahu DVB se získávají makrozesíťované pryskyřice makroporézní struktury. Obsah DVB může být od 0,5 do 60 % hmotnostních vzhledem k celkové hmotnosti PS-DVB kopolymery.

Výchozí materiály a tedy také pryskyřice obecného vzorce I jsou s výhodou makrozesíťovány a mají makroporézní strukturu, protože tyto vlastnosti přinášejí lepší katalytickou aktivitu než je tomu v případě pryskyřic typu gelu.

Tyto PS-DVB pryskyřice mohou být chlormethylovány chlormethyléterem známými způsoby, které jsou popsány v odborné literatuře, na různé obsahy chloru, které jsou obvykle v rozmezí od 1 % hmotn. do 20 % hmotn. chloru vzhledem k hmotnosti chlormethylové pryskyřice.

Pryskyřice podle vynálezu se může vyrábět podle známých

způsobu aminace popsaných v literatuře reakcí chlormethylové PS-DVB pryskyřice s ethylendiaminem nebo polyethylenpolyaminem obecného vzorce



v němž symboly m , n , R^1 , R^2 , R^3 a R^4 mají stejné významy jak shora uvedeno. Obecně se amin obecného vzorce II v nadbytku rozpustí v rozpouštědle pro nabobtnání chlormethylové pryskyřice (například v tetrahydrofuranu); chlormethylová pryskyřice se pak přidá do tohoto roztoku a reakční směs se míchá po dobu v rozmezí od několika hodin do několika dnů (obvykle 4 hodiny až 4 dny) za teploty, která se může pohybovat od 20 °C do teploty varu rozpouštědla, ale nesmí přesáhnout limit teploty, při které je pryskyřice stabilní (obecně 100 °C). Na konci reakce se pryskyřice promyje hydroxidem sodným a potom rozpouštědlem s nízkou teplotou varu (například acetonem), aby se napomohlo jejímu vysušení.

S výhodou se používá amin obecného vzorce II, v němž n znamená číslo od 1 do 5, m znamená číslo nula a symboly R^1 , R^2 a R^4 znamenají atomy vodíku.

Uhlovodíkové skupiny R organických merkaptanů, disulfidů a polysulfidů znamenají obecně alkylové, cykloalkylové, arylové, arylalkylové a alkylarylové skupiny. Tyto skupiny R mohou nést jednu nebo více funkčních skupin, jako jsou například atomy halogenu a skupiny $-\text{OH}$, OR' , $-\text{SR}'$, $\text{NR}'\text{R}''$, $-\text{CN}$, $-\text{CHO}$, $-\text{COR}'$ a $-\text{COOR}'$, symboly R' a R'' znamenají alifatické skupiny s 1 až 12 atomy uhlíku nebo cykloalifatické, aromatické nebo alkylaromatické skupiny.

Předložený vynález se používá zvláště při výrobě dialkyl-disulfidů a polysulfidů celkem se dvěma až čtyřiceti atomy uhlíku, jako jsou například dimethyl-, diethyl-, dipropyl-, dibutyl-, dipentyl-, dihexyl-, diheptyl, dioktyl-, didecyl- a didodecyl-disulfidy a polysulfidy. Používají se také pro výrobu cykloalkyldisulfidů a polysulfidů, jako je například dicyklohexyl-disulfid a polysulfidy, stejně jako pro výrobu aromatických disulfidů nebo polysulfidů, jako je difenyldisulfid a polysulfidy.

Katalytická aktivita pryskyřic používaných podle předloženého vynálezu se objevuje při velmi nízkém obsahu pryskyřice. Pryskyřice je s výhodou přítomna v množství v rozmezí od 0,01 do 20 dílů hmotnostních na 100 dílů hmotnostních reakční směsi včetně pryskyřice.

Způsob podle tohoto vynálezu používá reakci, která se může provádět za teploty od -10°C do 150°C . Teplota je s výhodou od $+10^{\circ}\text{C}$ do 120°C .

Reakce se může provádět za atmosferického tlaku nebo za vyšších tlaků, které mohou dosáhnout 5 MPa. V případě relativně netěkavých reakčních složek s nízkým tlakem páry se tato reakce může provádět za tlaků, které jsou nižší než atmosferický tlak, popřípadě v přítomnosti inertního plynu, jako je dusík.

Molární poměr merkaptanu k síře závisí na povaze používaného merkaptanu a na produktu, který se má vyrobit (disulfid nebo polysulfid). Tento poměr je s výhodou od 0,3 do 10 a s výhodou od 0,4 do 6.

Jestliže se na počátku používá organický polysulfid s vysokým řádem síry, aby se působením odpovídajícího merkaptanu převedl na organický polysulfid s nízkým řádem síry, například na trisulfid obecného vzorce $\text{R-S}_3\text{-R}$ nebo na disulfid obecného vzorce $\text{R-S}_2\text{-R}$, s výhodou se používá molární poměr merkaptanu k polysulfidu v rozmezí od 2 do 10.

Výroba organických disulfidů nebo polysulfidů v přítomnosti PS-DVB pryskyřic, které obsahují ethylendiaminové nebo polyethylenpolyaminové funkce, se může provádět v míchaném nebo v trubkovém reaktoru, způsobem po dávkách, buď naplněním reakčními složkami před jejich reakcí nebo postupným přidáváním jedné z reakčních složek do reaktoru. Nebo se tato výroba může provádět také kontinuálním způsobem s regulovaným přidáváním reakčních složek.

V případě, kdy je jednou z reakčních složek síra (druhou je merkaptan nebo polysulfid se sírou nízkého řádu), může se přivádět v kapalně formě nebo v pevné formě.

Vedle předcházejícího popisu bude předloženému vynálezu lépe porozuměno pomocí experimentální části, která následuje a která je uvedena z ryze ilustrativních účelů.

Příklady provedení vynálezu

Příklad 1

Výroba pryskyřic podle vynálezu

Byla použita chlormethylová PS-DVB makroporézní pryskyřice s následujícími vlastnostmi:

- specifický povrch: 22,5 m²/g suché pryskyřice
- průměrný průměr pórů: 2 nm
- objem pórů: 0,69 ml/g
- mmolů chloru/g pryskyřice: 5,4 mmolu/g suché pryskyřice

Odváží se 10 g suché chlormethylové pryskyřice (tj. 54 mmolů chloru) a v atmosféře dusíku se uvede do kontaktu se 6,48 g (108 mmoly) ethylendiaminu zředěného ve 130 ml tetrahydrofuranu (THF), který je předsušen nad molekulovými sítí. Takto získaná reakční směs se mechanicky míchá 48 hodin při teplotě 60 °C.

Po ochlazení na 20 °C se pryskyřice odfiltruje a promyje se postupně tetrahydrofuranem, potom 20 ml vodného 10% (hmotn.) roztoku hydroxidu sodného a dále se promývá další vodou do neutrální reakce. Nakonec se promyje acetonem. Potom se vysuší ve vakuu při 60 °C do konstantní hmotnosti.

Tímto způsobem se získá PS-DVB pryskyřice obsahující ethylendiáminové funkce (označovaná zde dále jako EDA pryskyřice) obsahující 7,6 % hmotn. dusíku, tj. 2,70 mmolu ethylendiáminu na gram suché pryskyřice.

Zpracováním jak shora uvedeno, ale nahražením ethylendiáminu ekvivalentním molárním množstvím diethylentriaminu (11,2 g), triethylentetraaminu (15,77 g), tetraethylenpentaaminu (20,41 g) nebo pentaethylenhexaaminu (25,06 g) se získají další pryskyřice podle tohoto vynálezu, které jsou identifikovány jako DETA, TETA, TEPA a PEXA. Jejich vlastnosti jsou porovnány v následující tabulce.

Vlastnosti PS-DVB pryskyřic podle oblasti techniky, konkrétně

- pryskyřice obsahující tetramethylguanidinové funkce (zde dále uváděné jako TMG pryskyřice) vyrobené jako shora uvedeno, ale s tím, že se ethylendiámin nahradí 12,5 g tetramethylguanidinu,

- pryskyřice obsahující triazabicyklodecenové funkce (zde dále uváděné jako TBD pryskyřice), vyrobené jak popsáno na stranách 23 a 24 francouzské patentové přihlášky 2 742 145,

jsou také uvedeny v této tabulce.

pryskyřice	% hmotn. N	mmol/g suché pryskyřice
EDA	7,6	2,7 mmolu EDA/g
DETA	9,0	2,13 mmolu DETA/g
TETA	10,6	1,9 mmolu TETA/g
TEPA	11,8	1,68 mmolu TEPA/g
PEXA	11,6	1,38 mmolu PEXA/g
TMG	8,74	2,08 mmolu TMG/g
TBD	11,29	2,69 mmolu TBD/g

Příklad 2

Syntéza di(terc.dodecyl)trisulfidu reakcí terc.dodecylmerkaptanu se sírou v přítomnosti bazických pryskyřic

Testy výroby bis(terc.dodecyl)trisulfidu byly prováděny za identických experimentálních podmínek použitím EDA, DETA, TETA, TEPA a PEXA pryskyřic podle vynálezu jako katalyzátorů.

Byly prováděny také srovnávací testy použitím pryskyřic z předcházející oblasti techniky, konkrétně:

- pryskyřice Amberlyst A21 od firmy Rohm & Haas, což je PS-DVB pryskyřice makroporézního typu, která obsahuje funkce $-\text{CH}_2\text{N}(\text{CH}_3)_2$, která má specifický povrch $39,8 \text{ m}^2/\text{g}$ a $4,4 \text{ mmolu}$ terciárních aminových funkcí/g suché pryskyřice,

- pryskyřice Purolite A109, což je makrozesíťovaná PS-DVB pryskyřice makroporézní struktury obsahují $-\text{CH}_2\text{NH}_2$ funkce ($4,3 \text{ mmolu NH}_2/\text{g}$ suché pryskyřice), a

- pryskyřice TMG a TBD podle francouzské patentové přihlášky 2 742 145.

Tyto testy byly prováděny v zařízení obsahujícím 250ml skleněný opláštěvaný reaktor, který obsahuje:

- sinter před odtokovým ventilem,
- přívod pro zavádění dusíku ponořenou trubičkou zakončenou sintrem (rychlost průtoku dusíku je regulována kuličkovým průtokoměrem),
- vodou chlazený chladič napojený na vakuum digestoře s počítacem bublinek obsahujícím olej,
- termostaticky regulovanou lázeň, která umožňuje, aby olej v plášti cirkuloval,
- skleněné míchadlo zakončené PTFE kotvovou lopatkou s míchacím motorkem s tachometrem, a
- teploměrovou sondu ve skleněném pouzdru.

Po umístění reaktoru pod atmosféru dusíku se do něj vloží 6 g nebo 15 g pryskyřice (tj. poměr katalyzátor/RSR je 4 % hmotnostní nebo 10 % hmotn.), následuje přidání 151,2 g (750 mmolu) terc. dodecylmerkaptanu (TDM). Reaktor se pak zahřeje na 90 °C. Potom se najednou přidá 24 g (750 mmolů) síry. Za pokračujícího míchání při 500 otáčkách za minutu se síra během 30 minut rozpustí.

Po zapnutí probublávání dusíkem (rychlost průtoku 12 l/h) po celou dobu trvání reakce, se v časových intervalech odebírá vzorek ($t = 0$ znamená čas v době přidání síry), aby se stanovil obsah zbývajících merkaptanu (5 % hmotn.) argentometrií a obsah volné síry pomocí HPLC. Obsah zbývajících merkaptanu umožňuje stanovit stupeň konverze TDM.

Na konci reakce se za horka (40 °C) polysulfid zfiltruje reaktorovým sintrem. Pryskyřice je připravena k opětovnému použití s čerstvou náplní TDM a síry.

Takto získané výsledky s různými pryskyřicemi jsou srovnávány v následující tabulce.

č. testu	prysky- řice	% hmotn. katalyzátoru	konverze TDM po 4 hodinách reakce (% hmotn.)
1	A-21	4	65
2	A-21	10	69
3	A-109	4	68
4	A-109	10	73
5	TMG	4	74
6	TBD	4	63
7	EDA	4	80
8	EDA	10	88
9	DETA	4	82
10	DETA	10	89
11	TETA	4	86
12	TETA	10	90
13	TEPA	4	86
14	PEXA	4	86

Zkoumání těchto výsledků ukazuje, že pryskyřice obsahující ethylendiaminové nebo polyethylepolyaminové funkce podle tohoto vynálezu (testy 7 až 14) mají vyšší aktivitu než pryskyřice obsahují terciární aminové funkce (testy 1 a 2), primární aminové funkce (testy 3 a 4) nebo guanidinové funkce (testy 5 a 6).

Příklad 3

Syntéza di(terc.dodecyl)pentasulfidu reakcí terc.dodecylmerkaptanu se sírou v přítomnosti bazických pryskyřic

Do reaktoru pod atmosférou dusíku se umístí 6 g pryskyřice (tj. poměr katalyzátoru k RSH je 4 % hmotn.). Potom se přidá 151,2 g (750 mmol) TDM do stejného zařízení jako v příkladu 2. Jakmile se reaktor přivede na teplotu 90 °C, přidá se do něj ve třech podílech 48 g (1,5 molu) síry během 10 minut. Reaktor

se míchá rychlostí 500 otáček za minutu. Síra se úplně rozpustí během 45 minut.

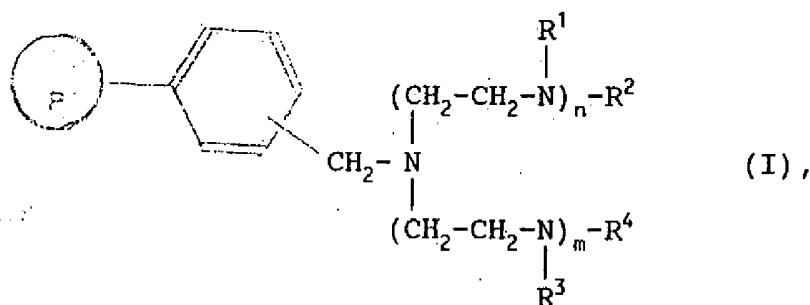
Po započetí probublávání dusíkem (průtok 6 l/h), který se probublává po celou dobu trvání reakce, se postupuje stejným způsobem jako v příkladu 2. Výsledky testů jsou srovnávány v následující tabulce.

test č.	pryskyřice	konverze TDM po:	
		1 h	3 h
15	A-21	86 %	97 %
16	TMG	-	91 %
17	A-109	-	95 %
18	DETA	94 %	99 %

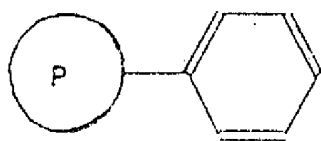
Studium této tabulky ukazuje, že pryskyřice podle vynálezu (test 18) poskytuje lepší výsledky než pryskyřice ze známé oblasti techniky (testy 15 až 17).

P A T E N T O V É N Á R O K Y

1. Způsob výroby organických disulfidů a polysulfidů obecného vzorce $R-S_n-R$ ($n \geq 2$) reakcí síry s merkaptanem obecného vzorce $R-SH$ nebo s polysulfidem se sírou nižšího řádu, kterou se převede na polysulfid vyššího řádu nebo se reakcí merkaptanu s organickým polysulfidem se sírou vysokého řádu převede na polysulfid se sírou nižšího řádu v přítomnosti katalyzátoru ve formě pryskyřice se základními funkcemi, v y z n a č u j í c í s e t í m, že pryskyřice je na bázi polystyren-divinylbenzenu (PS-DVB) funkcionalizovaného ethylendiaminovými nebo polyethylen-polyaminovými skupinami, tato pryskyřice může znamenat sloučeninu obecného vzorce I



v němž



znamená nosič PS-DVB pryskyřice,

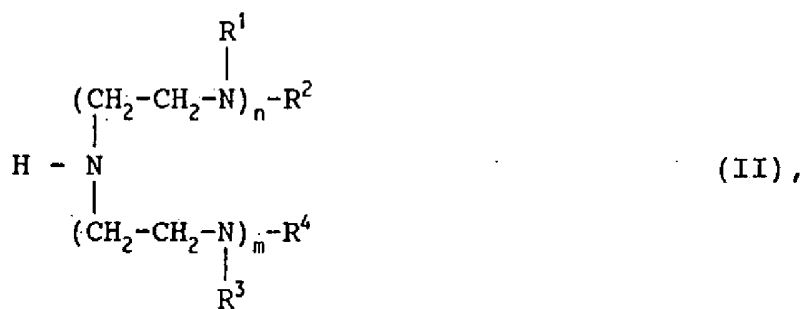
každý ze symbolů R^1 , R^2 , R^3 a R^4 , které mohou být stejné nebo různé, znamená atom vodíku nebo alkylovou, cyloalkylovou, arylovou nebo arylalkylovou skupinu,

n znamená celé číslo v rozmezí od 1 do 6,

m není vyšší než n a znamená nulu nebo až číslo 5.

2. Způsob výroby organických disulfidů a polysulfidů podle nároku 1, v y z n a č u j í c í s e t í m, že se používá makrozesíťovaná pryskyřice makroporézní struktury.

3. Způsob výroby organických disulfidů a polysulfidů podle nároku 1 nebo 2, v y z n a č u j í c í s e t í m, že uhlíková skupina R organických merkaptanů, disulfidů a polysulfidů znamená alkylovou, cykloalkylovou, arylovou nebo arylalkylovou skupinu, popřípadě nesoucí jednu nebo více funkčních skupin.
4. Způsob výroby organických disulfidů a polysulfidů podle jednoho z nároků 1 až 3, v y z n a č u j í c í s e t í m, že pryskyřice je přítomna v množství v rozmezí od 0,01 do 20 dílů hmotnostních na 100 dílů hmotnostních reakční směsi včetně pryskyřice.
5. Způsob výroby organických disulfidů a polysulfidů podle jednoho z nároků 1 až 4, v y z n a č u j í c í s e t í m, že se reakce provádí při teplotě mezi -10°C a 150°C , s výhodou mezi $+10^{\circ}\text{C}$ a 120°C .
6. Způsob výroby organických disulfidů a polysulfidů podle jednoho z nároků 1 až 5, při kterém se při výrobě disulfidu nebo polysulfidu vychází z merkaptanu a síry, v y z n a č u j í c í s e t í m, že molární poměr merkaptanu k síře je mezi 0,3 a 10, s výhodou mezi 0,4 a 6.
7. Způsob výroby organických disulfidů a polysulfidů podle jednoho z nároků 1 až 5, při kterém se při výrobě polysulfidu se sírou nízkého řádu vychází z polysulfidu se sírou vysokého řádu, v y z n a č u j í c í s e t í m, že molární poměr merkaptanu k polysulfidu je mezi 2 a 10.
8. Způsob výroby organických disulfidů a polysulfidů podle jednoho z nároků 1 až 7, v y z n a č u j í c í s e t í m, že funkcionalizovaná pryskyřice pochází z reakce chlormethylované PS-DVB pryskyřice s nadbytkem ethylendi-aminu nebo polyethylenpolyaminu obecného vzorce II



v němž symboly m , n , R^1 , R^2 , R^3 a R^4 znamenají jako v nároku 1.

9. Způsob výroby organických disulfidů a polysulfidů podle nároku 8, v y z n a č u j í c í s e t í m, že n znamená číslo v rozmezí od 1 do 5, m znamená nulu a symboly R^1 , R^2 a R^4 znamenají atomy vodíku.

Zastupuje: