

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl⁷
C07C319/24
C07C321/14 C07B 45/06



[12] 发 明 专 利 说 明 书

[21] ZL 专利号 99102761.2

[45] 授权公告日 2004 年 8 月 25 日

[11] 授权公告号 CN 1163481C

[22] 申请日 1999. 1. 22 [21] 申请号 99102761. 2
[30] 优先权
[32] 1998. 1. 22 [33] FR [31] 98/00660
[71] 专利权人 埃勒夫阿托化学有限公司
地址 法国普托
[72] 发明人 G · 弗雷米
审查员 陈 矛

[74] 专利代理机构 中国专利代理(香港) 有限公司
代理人 罗才希

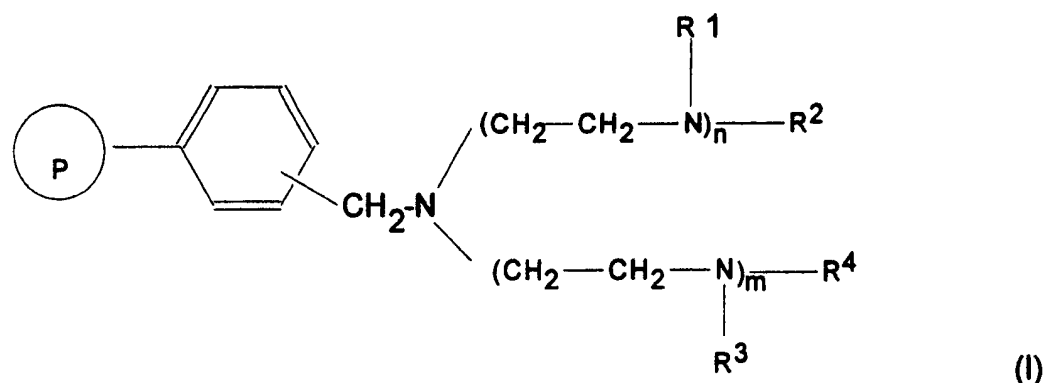
权利要求书 2 页 说明书 7 页

[54] 发明名称 有机二硫化物与多硫化物的合成
[57] 摘要

为了生产有机二硫化物和多硫化物，使用一种用乙二胺或多亚乙基多胺官能化的聚苯乙烯 - 二乙烯苯树脂作为碱性催化剂。

I S S N 1 0 0 8 - 4 2 7 4

1、一种其中 $n \geq 2$ 的有机二硫化物或多硫化物 $R-S_n-R$ 的制备方法，在以具有碱性官能的树脂形式的催化剂存在下，让硫与硫醇 $R-SH$ 或低硫序多硫化物反应以便转化成高硫序多硫化物，或者硫醇与高硫序有机多硫化物反应以便转化成低硫序多硫化物，其特征在于该树脂是用乙二胺或多亚乙基多胺基团官能化的以聚苯乙烯-二乙烯苯为主要成分的树脂，这种树脂可以用下述通式(I)表示：



式中：



符号 R^1 、 R^2 、 R^3 和 R^4 可相同或不同，每个都代表氢原子或烷基、环烷基、芳基或芳烷基，

n 是 1-6 中的整数，

m 不大于 n ，等于 0 或是直到 5 的整数。

2、根据权利要求 1 所述的方法，其特征在于使用高交联的大孔结构的树脂。

3、根据权利要求 1 或 2 所述的方法，其特征在于有机硫醇、二硫化物或多硫化物的烃基 R 是烷基、环烷基、芳基或芳烷基。

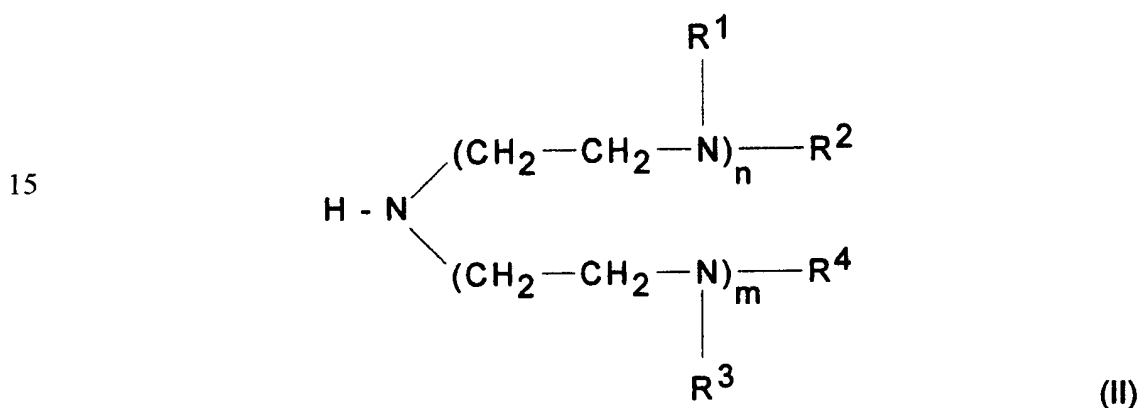
4、根据权利要求1或2所述的方法，其特征在于树脂的量是每100重量份包括树脂在内的反应混合物为0.01-20重量份。

5、根据权利要求1或2所述的方法，其特征在于反应进行的温度是-10℃至150℃。

5 6、根据权利要求1或2所述的由硫醇与硫制备二硫化物和多硫化物的方法，其特征在于硫醇/硫的摩尔比是0.3-10。

7、根据权利要求1或2所述的由高硫序的多硫化物制备低硫序的多硫化物的方法，其特征在于硫醇/多硫化物的摩尔比是2-10。

8、根据权利要求1或2所述的方法，其中官能化树脂是氯甲基化聚苯乙烯-二乙烯苯树脂与过量的乙二胺或具有通式(II)的多亚乙基多胺进行反应生成的：



20

式中符号m、n、R¹、R²、R³和R⁴具有与权利要求1中相同的意义。

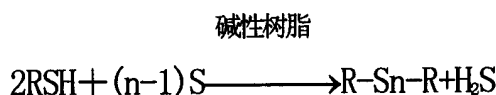
9、根据权利要求8所述的方法，其中n是1-5中的整数，m等于0，R¹、R²和R⁴是氢原子。

10. 根据权利要求5所述的方法，其中反应进行的温度是+10℃至120℃。

25 11. 根据权利要求6所述的方法，其中硫醇/硫的摩尔比是0.4-6。

有机二硫化物与多硫化物的合成

- 5 本发明涉及有机二硫化物或多硫化物 $R-S_n-R$ ($n \geq 2$) 领域, 更具体地涉及通过硫醇与硫在起催化剂作用的碱性树脂的存在下按照下述反应制备这些硫化物:



- 在这些同样的碱性树脂存在下, 可以通过与硫反应将低硫序的二硫化物与多硫化物转化成高硫序的多硫化物, 同样地, 在这些同样的碱性树脂存在下, 可以通过与硫醇反应将高硫序的有机多硫化物转化成低硫序的多硫化物。

- 专利申请 EP-A-337837 描述了用有机阴离子交换树脂催化的有机二硫化物和多硫化物的制备方法, 所述树脂含有叔胺或季铵官能团(呈羟基形式的活性基团)。这样一些树脂一般是在液体反应介质中呈不溶的颗粒或珠状, 因此在反应结束后很容易分离, 这样的树脂能够通过元素硫与硫醇反应得到有机二硫化物与多硫化物, 还能够通过元素硫与低硫序的有机多硫化物反应得到高硫序的有机多硫化物。

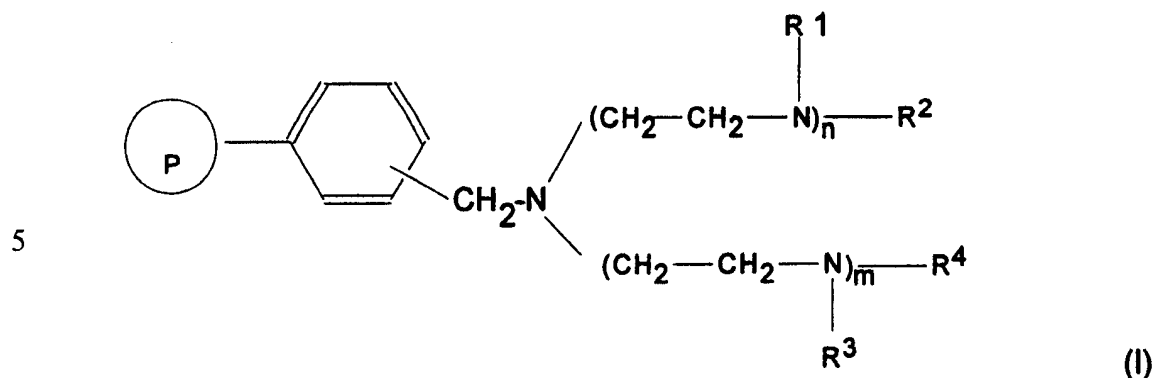
根据专利申请 FR 2 742 144, 与具有叔胺官能的树脂相比, 使用具有伯胺官能的碱性树脂能够达到比较高的反应物转化率和/或比较快的反应速度。

- 20 同样地, 专利申请 FR 2 742 145 推荐使用具有胍或脒官能的强碱性树脂, 与具有叔胺官能的树脂相比, 所述的强碱性树脂能够达到比较好的反应物转化率和/或比较高的反应速度。

本发明的目的是改善这些结果以达到比较好的反应物转化率和/或比较高的反应速度。

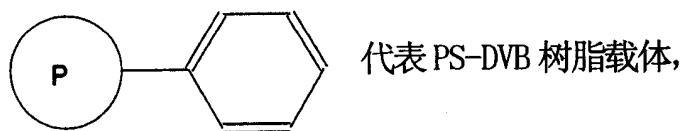
- 25 这个目的是使用由乙二胺或多亚乙基多胺基团官能化的树脂达到的。

- 更确切地, 本发明提出一种二硫化物或多硫化物的制备方法, 在以具有碱性官能的树脂形式的催化剂存在下, 让硫与硫醇或低硫序多硫化物反应以便转化成高硫序多硫化物, 或者硫醇与高硫序有机多硫化物反应以便转化成低硫序多硫化物, 其特征在于该树脂是用乙二胺或多亚乙基多胺基团官能化的以聚苯乙烯-二乙烯苯(PS-DVB)为主要成分的树脂, 这种树脂可以用下述通式(I)表示:



式中:

10



15 符号 R^1 、 R^2 、 R^3 和 R^4 可以相同或不同, 每个都代表氢原子或烷基、环烷基、芳基或芳烷基,

n 是 1-6 中的整数,

m 不大于 n , 等于 0 或是直到 5 的整数。

20 作为制备具有通式(I)的乙二胺或多亚乙基多胺官能的树脂的基础材料的树脂可以是 PS-DVB 共聚物或氯甲基化 PS-DVB 共聚物, 这些共聚物经过下述适当的化学反应可转化成本发明具有乙二胺或多亚乙基多胺官能树脂。

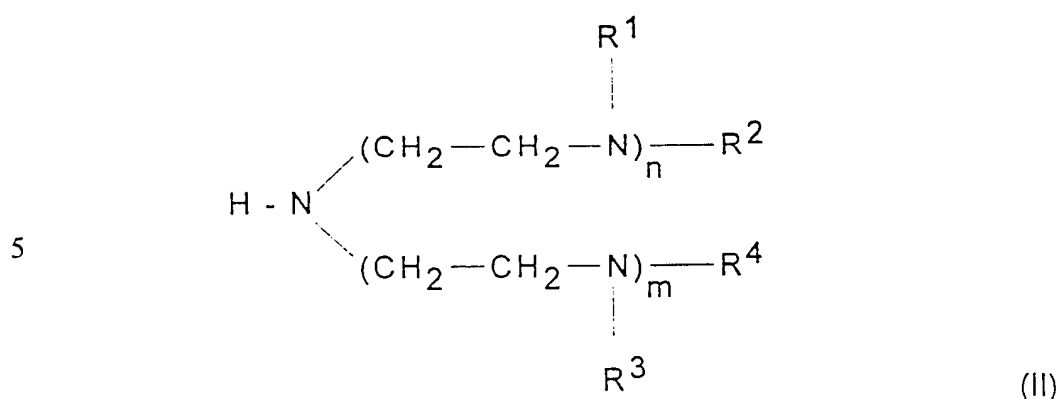
使用低比率二乙烯苯(0.5-7%(重量))作为交联剂, 得到凝胶型共聚物, 而使用比较高含量的 DVB, 可以得到高交联的大孔结构的树脂。DVB 比率可以是以 PS-DVB 共聚物总重量计为 0.5-60%。

25 优选地, 这些基础材料及由此生成的通式(I)树脂是高交联的大孔结构的树脂, 因为这些特性带来比凝胶型树脂更好的催化活性。

根据在文献中描述的已知技术, 可用氯甲基醚使这些 PS-DVB 树脂氯甲基化, 而氯含量以一般为相对于氯甲基化树脂重量的 1-20%。

本发明的树脂可以根据在文献中描述的已知胺化技术进行制备, 使氯甲基化 PS-DVB 树脂与乙二胺或具有通式(II)的多亚乙基多胺进行反应:

30



式中符号 m 、 n 、 R^1 、 R^2 、 R^3 和 R^4 具有与前述相同的意义。一般地，过量胺(II)在氯甲基化树脂膨胀溶剂(例如四氢呋喃)中制成溶液；将氯甲基化树脂加入这种溶液中，其反应混合物在约 20°C 至溶剂沸点，但不应该超过树脂稳定性极限的温度下搅拌几小时至几天(一般 4 小时至 4 天)。在反应结束时，用氢氧化钠洗涤树脂，然后用低沸点溶剂(例如丙酮)洗涤以有利于干燥树脂。

15 优选地，使用式(II)胺，式中 n 是 1-5 中的整数， m 等于 0，符号 R^1 、 R^2 和 R^4 是氢原子。

有机的硫醇、二硫化物和多硫化物的烃基 R 一般是烷基、环烷基、芳基、芳烷基或烷芳基。这些基 R 可以带一个或多个官能团，如像卤素原子与 $-\text{OH}$ 、 $-\text{OR}'$ 、 $-\text{SR}'$ 、 $-\text{NR}'\text{R}''$ 、 $-\text{CN}$ 、 $-\text{CHO}$ 、 $-\text{COR}'$ 与 $-\text{COOR}'$ ，符号 R' 与 R'' 表示 C_1 - C_{12} 脂族基、环脂族基、芳族基或烷基芳族基。

20 本发明特别应用于生产总共含有 2-40 个碳原子的二烷基的二硫化物或多硫化物，如像二甲基、二乙基、二丙基、二丁基、二戊基、二己基、二庚基、二辛基、二癸基与双十二烷基的二硫化物或多硫化物。本发明还应用于制备环烷基的二硫化物或多硫化物，例如像二环己基的二硫化物或多硫化物，以及应用于制备如二苯基的二硫化物或多硫化物之类的芳族二硫化物或多硫化物。

25 本发明使用的树脂催化活性出现在合成低含量的树脂。有利地，该树脂的量是每 100 重量份反应混合物包含树脂 0.01-20 重量份。

本发明的方法使用可在温度 -10°C 至 150°C 下进行的反应。优选地，该温度是 $+10^\circ\text{C}$ 至 120°C 。

30 这些反应可以在大气压或在可以达到 50 巴的高压下进行。在反应物不太挥发与低蒸汽压的情况下，该反应可以在低于大气压的压力下，任选地在如氮之类

的惰性气体存在下进行。

硫醇/硫摩尔比取决于使用的硫醇性质与待制备的产物(二硫化物或多硫化物)。有利地,这个比是0.3-10,优选地是0.4-6。

当通过相应的硫醇作用,将高硫序的有机多硫化物转化成低硫序的有机多硫化物,例如三硫化物 $R-S_3-R$ 或 $R-S_2-R$,有利地使用硫醇/多硫化物摩尔比为2-10。

在具有乙二胺或多亚乙基多胺官能的PS-DVB树脂存在下有机二硫化物或多硫化物生产可以在搅拌的或管状的反应器中进行,根据间歇操作法,或者在进行反应前装入反应物,或者将反应物中的一种反应物逐渐加入该反应器中,或根据连续法采用控制加反应物的方法进行。

10 在硫化物是其中一种反应物(其他反应物是硫醇或低硫序多硫化物)的情况下,可以以液体或固体形式加入。

除了前面描述之外,可通过下述纯说明性的实验部分更好地理解本发明。

实施例1: 本发明树脂的制备

使用具有下述特性的氯甲基化的PS-DVB大孔树脂:

- 15
- | | |
|------------|---------------|
| -比表面 | 22.5 平方米/克干树脂 |
| -平均孔直径 | 2 纳米 |
| -孔体积 | 0.69 毫升/克 |
| -每克树脂的氯毫摩尔 | 每克干树脂 5.4 毫摩尔 |

称量10克干氯甲基化树脂(即54毫摩尔氯),将树脂与6.48克(108毫摩尔)稀释在130毫升预先用分子筛干燥的四氢呋喃中的乙二胺接触。如此得到的反应混合物在60°C机械搅拌48小时。

在冷却到20°C后,该树脂经过滤,相继用THF、20毫升10%氢氧化钠水溶液与水洗涤直到中性,最后用丙酮洗涤,再在60°C真空下干燥直到恒重。

于是得到具有乙二胺官能的PS-DVB树脂(下面称之EDA树脂),该树脂含有25 7.6%(重量)氮,即每克干树脂2.70毫摩尔乙二胺。

如上述操作,但是用等摩尔量的二亚乙基三胺(11.2克)、三亚乙基三胺(15.77克)、四亚乙基五胺(20.41克)或五亚乙基六胺(25.06克)代替乙二胺,得到本发明的其他树脂,分别鉴定为DETA、TETA、TEPA、PEXA树脂。它们的特性汇集在下表中。

30 在该表中还列出根据现有技术制备的PS-DVB树脂特性,即:

-如上述制备的具有四甲基胍官能的树脂(下面称之 TMG 树脂), 但是用 12.5 克四甲基胍代替乙二胺;

-具有三氮杂双环十碳烯官能的树脂(下面称之 TBD 树脂), 这树脂是根据专利申请 FR2 742 145 第 23 与 24 页所描述的方法制备的。

树脂	N%	每克干树脂毫摩尔
EDA	7.6	2.7 毫摩尔 EDA/克
DETA	9.0	2.13 毫摩尔 DETA/克
TETA	10.6	1.9 毫摩尔 TETA/克
TEPA	11.8	1.68 毫摩尔 TEPA/克
PEXA	11.6	1.38 毫摩尔 PEXA/克
TMG	8.74	2.08 毫摩尔 TMG/克
TBD	11.29	2.69 毫摩尔 TBD/克

5 实施例 2: 在碱性树脂存在下叔-十二烷基与硫反应合成二(叔-十二烷基)三硫化物

使用本发明的树脂 EDA、DETA、TETA、TEPA 与 PEXA 作为催化剂, 在相同的实验条件下进行了生产二(叔-十二烷基)三硫化物的实验。

还使用下述现有技术的树脂进行对比实验:

10 -Rohm 和 Haas 的 Amberlyst A21 树脂, 它是具有 $-\text{CH}_2\text{N}(\text{CH}_3)_2$ 官能的大孔型 PS-DVB 树脂, 其比表面为 $39.8 \text{ 米}^2/\text{克}$, 每克干树脂 4.4 毫摩尔叔胺官能;

-Purolite A109 树脂, 它是具有 $-\text{CH}_2\text{NH}_2$ 官能的高交联的大孔结构的 PS-DVB 树脂(每克干树脂 4.3 毫摩尔 NH_2);

-FR 2 742 145 专利申请的 TMG 与 TBD 树脂。

15 这些实验是在包括 250 毫升夹套玻璃反应器中进行的, 该反应器配置:

-在排空阀前的烧结漏斗,

-由烧结漏斗端的通过向下的管进氮气(用球式流量计控制氮气流量),

-通过装有油的计泡器与吸气罩相连的水循环冷却器,

-能够使油在夹套中循环的恒温浴,

20 -端配置以 PTFE 锚并配置有转速表的搅拌马达的玻璃搅拌器,

-在玻璃套管中的测温探头。

在反应器置于氮气氛之下后, 往反应器中加入 6 克或 15 克树脂(即分别是催化

剂/RSH 比=4%或 10%), 然后加入 151.2 克(750 毫摩尔)叔十二烷硫醇(TDM). 然后将反应器加热到 90°C, 再一次添加 24 克(750 毫摩尔)硫。以 500 转/分持续搅拌, 约 30 分钟完成硫的溶解。

在整个反应期间鼓氮气泡(流量=12 升/小时), 在不同的时间抽取试样(加入硫时为 $t=0$), 采用银量法测定残留硫醇的含量(%质量), 而采用 HPLC 测定游离硫的含量; 残留硫醇含量能够确定 TDM 转化率。

在反应结束时, 在反应器的烧结漏斗上趁热(40°C)过滤多硫化物, 树脂与新的 TDM 物料和硫一起再使用。

用不同树脂所得到的结果汇集在下表中。

试验序号	树脂	%催化剂	在反应 4 小时后 TDM 转化率(%)
1	A-21	4	65
2	A-21	10	69
3	A-109	4	68
4	A-109	10	73
5	TGM	4	74
6	TBD	4	73
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

10

研究这些结果表明, 本发明具有乙二胺或多亚乙基多胺官能的树脂(试验 7-14)的活性高于具有叔胺(试验 1 与 2)、伯胺(试验 3 与 4)或胍(试验 5 或 6)官能的树脂。

实施例 3: 在碱性树脂存在下, 叔-十二烷硫醇与硫反应合成二(叔-十二烷基)

五硫化物

在与实施例 2 同样的反应器中, 在预先置于氮气氛下的反应器中加入 6 克树脂(即催化剂/RSH 比=4%), 然后加入 151.2 克(750 毫摩尔)TDM。在反应器升温到 90℃后, 分三次, 间隔为 10 分钟加入 48 克(1.5 摩尔)硫。以 500 转/分持续搅拌, 在约 45 分钟溶解全部的硫。

在整个反应期间鼓氮气泡(流量=6 升/小时)后, 再如实施例 2 一样进行。这些试验结果汇集在下表中。

试验序号	树脂	在下述时间后 TDM 转化率	
		1 小时	3 小时
15	A-21	86%	97%
16	TMG	—	91%
17	A-109	—	95%
18	DETA	94%	99%

研究这个表表明本发明的树脂(试验 18)比现有技术的树脂(试验 15-17)可得到更好的结果。