



H U 0 0 0 2 2 3 0 7 9 B 1

(19) Országkód

HU

MAGYAR
KÖZTÁRSASÁGMAGYAR
SZABADALMI
HIVATALSZABADALMI
LEÍRÁS

(21) A bejelentés ügyszáma: P 99 00155

(22) A bejelentés napja: 1999. 01. 21.

(30) Elsőbbségi adatok:

98/00660 1998. 01. 22. FR

(40) A közzététel napja: 1999. 09. 28.

(45) A megadás meghirdetésének dátuma a Szabadalmi
Közlönyben: 2004. 03. 29.

(11) Lajstromszám:

223 079 B1

(51) Int. Cl.⁷

C 07 C 319/00

C 07 C 319/24

C 07 C 319/22

C 07 C 321/00

(72) Feltaláló:

Fremy, Georges, OS-Marsillon (FR)

(73) Szabadalmaz:

ELF ATOCHEM S.A., Puteaux (FR)

(74) Képviselő:

Molnár Imre, DANUBIA Szabadalmi és Védjegy
Iroda Kft., Budapest

(54)

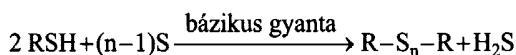
Eljárás szerves diszulfidok és poliszulfidok előállítására

KIVONAT

A találmány szerves diszulfidok és poliszulfidok előállítási eljárására vonatkozik, amelyben bázikus katalizátorként etilén-diamin vagy polietilén-poliamin funkciós csoportokkal rendelkező polisztirol-divinil-benzol gyantát használnak. A találmány szerint előállítható szerves diszulfidok és poliszulfidok az $R-S_n-R$ általános képlettel jellemezhetők, ahol a két R csoport

jelentése egymástól függetlenül alkil-, cikloalkil-, aril-, aril-alkil- vagy alkil-aril-csoport, ahol a fenti szénhidrogéncsoportok szénatomszáma a két R csoportban összesen 2–40, és a fenti szénhidrogéncsoportok adott esetben egy vagy több funkciós csoporttal lehetnek helyettesítve, és n jelentése 2 vagy annál nagyobb egész szám.

A találmány $R-S_n-R$ általános képletű – ahol n jelentése 2 vagy annál nagyobb egész szám, és a két R csoport jelentése egymástól függetlenül alkil-, cikloalkil-, aril-, aril-alkil- vagy alkil-aryl-csoport, ahol a fenti szénhidrogéncsoportok szénatomszáma a két R csoportban összesen 2–40, és a fenti szénhidrogéncsoportok adott esetben egy vagy több funkciós csoporttal lehetnek helyettesítve – szerves diszulfidokra és poliszulfidokra, különösen azok előállítására vonatkozik olyan módon, hogy merkaptánokat katalizátorként ható bázikus gyan-
ták jelenlétében kénrel reagáltatnak az alábbi reakció-
egyenlet szerint:



Ugyanezeknek a bázikus gyantáknak a jelenlétében a szerves diszulfidok és a kevés kén tartalmazó poliszulfidok átalakíthatók kénrel végzett reakcióval magasabb kénrendű poliszulfidokká. Hasonlóképpen, ugyanezeknek a bázikus gyantáknak a jelenlétében a magas kénrendű szerves poliszulfidok átalakíthatók alacsony kénrendű poliszulfidokká merkaptánokkal végzett reakcióval.

Az EP-A-337 837 számú európai közrebocsátási irat szerves diszulfidok és poliszulfidok előállítását ismerteti tercier amin vagy kvaterner ammónium funkciós csoportokat tartalmazó szerves anioncserélő gyan-
ták mint katalizátorok felhasználásával, ahol a gyanták
hidroxid alakban aktívak. Az ilyen gyanták általában
szemcsék vagy gyöngyök alakjában kaphatók, és oldha-
tatlanok folyékony reakcióközegekben, aminek követ-
keztében könnyen elkülöníthetők a reakció végén, és le-
hetővé teszik szerves diszulfidok és poliszulfidok előál-
lítását elemi kénnek merkaptánokkal való reagáltatásá-
val, továbbá magasabb kénrendű szerves poliszulfidok
előállítását elemi kénnek alacsony kénrendű szerves po-
liszulfidokkal való reagáltatásával.

A 2 742 144 számú francia szabadalmi leírás sze-
rint primer amin funkciós csoportokat tartalmazó bázis-
kus gyanták használata lehetővé teszi – szemben a ter-
cier amin funkciós csoportokat tartalmazó gyanták-
kal –, hogy a reagensek jobb átalakítási fokát ériék el,
és/vagy meggyorsítsák a reakciót.

A 2 742 145 számú francia szabadalmi leírás ha-
sonló módon guanidin vagy amidin funkciós csoportot
tartalmazó, erősen bázikus gyanták használatát ajánlja,
ami által lehetővé válik, hogy a reagensek jobb átalakí-
tási fokát ériék el, és/vagy meggyorsítsák a reakciót.

A találmány célja ezeknek az eredményeknek a to-
vábbi javítása annak érdekében, hogy meg lehessen ja-
vítani a reagensek átalakítási fokát, és/vagy meg lehes-
sen gyorsítani a reakciót.

Ezt a célt etilén-diamin-csoportokkal vagy polieti-
lén-poliamin-csoportokkal funkcióképesé tett gyanták
használatával érjük el.

Pontosabban a találmány értelmében szerves diszulfidok és poliszulfidok előállítási eljárása kapcsán java-
soljuk a kénnek egy merkaptánnal vagy egy alacsony
kénrendű poliszulfiddal való reagáltatását annak érdeké-
ben, hogy magasabb kénrendű poliszulfidot kapjunk,

vagy pedig egy merkaptánnak egy magasabb kénrendű
szerves poliszulfiddal való reagáltatását annak érdeké-
ben, hogy alacsonyabb kénrendű poliszulfidot kapjunk,
bázikus funkciós csoportokkal rendelkező gyanta alakú
katalizátor jelenlétében. Az eljárásra az jellemző, hogy
katalizátorként (I) általános képletű – amely képletben
az (a) képletű csoport polisztirol-divinil-benzol (PS-
DVB) gyantahordozót jelent,

R^1, R^2, R^3 és R^4 azonos vagy eltérő, és jelentésük hidro-
génatom vagy alkilcsoport, cikloalkilcsoport, aril-
csoport vagy aril-alkil-csoport,

n jelentése 1-től 6-ig terjedő egész szám és

m jelentése 0-tól 5-ig terjedő egész szám, de legna-
gyobb értéke nem haladhatja meg n értékét – PS-
DVB alapú gyantát használunk, amely etilén-di-
amin vagy polietilén-poliamin funkciós csoportokat
tartalmaz.

Az (I) általános képletű, etilén-diamin vagy polieti-
lén-poliamin funkciós csoportokat tartalmazó gyanták
előállításához kiindulási anyagként használható gyan-
ták PS-DVB kopolimerek vagy PS-DVB klór-metil-
kopolimerek lehetnek, amelyeket az alább leírt megfe-
lelő vegyi reakciókkal olyan gyantákká alakítunk, ame-
lyek a találmány szerinti etilén-diamin vagy polietilén-
poliamin funkciós csoportokat tartalmazzák.

Térhálósító anyagként kevés (0,5–7 tömeg%) divi-
nil-benzol-tartalommal gél típusú kopolimereket ka-
punk, míg magasabb DVB-tartalmakkal makropórusos
szerkezetű, erősen térhálós szerkezetű gyantákat lehet
kapni. A DVB-tartalom a PS-DVB kopolimer teljes tö-
megére vonatkoztatva 0,5 tömeg%-tól 60 tömeg%-ig
terjedhet.

A kiindulási anyagok és ennek megfelelően az (I) ál-
talános képletű gyanták előnyösen erősen térhálósak és
makropórusos szerkezetűek, minthogy ezek a tulajdon-
ságok kedvezőbb katalitikus hatékonyságot eredmé-
nyeznek, mint a gél típusú gyanták.

Ezeket a PS-DVB gyantákat klór-metil-éterrel az
irodalomban leírt ismert módszerekkel klór-metilezni
lehet különböző klórtartalmú termékekig, amelyeknek
a klórtartalma általában 1–20 tömeg%, a klór-metil-
gyanta teljes tömegére vonatkoztatva.

A találmány szerinti gyantákat az irodalomban leírt
ismert aminálási módszerekkel lehet előállítani olyan
módon, hogy egy PS-DVB klór-metil-gyantát etilén-di-
aminnal vagy egy (II) általános képletű polietilén-po-
liaminnal reagáltatunk – a képletben az $m, n, R^1, R^2,$
 R^3 és R^4 szimbólumok jelentése a fenti. Általában a (II)
általános képletű amin feleslegét feloldjuk egy oldószer-
ben, amely duzzasztja a klór-metil-gyantát (ilyen oldó-
szer például a tetrahidrofuran); a klór-metil-gyantát be-
visszük ebbe az oldatba, majd a reakcióelegyet néhány
órától több napig terjedő időn át (általában 4 órától 4 na-
pig terjedő időn át) keverjük 20 °C-tól az oldószer for-
ráspontjáig terjedő hőmérsékleten, de ez a hőmérséklet
nem haladhatja meg a gyanta stabilitásának határhőmér-
sékletét (ami általában 100 °C). A reakció végén a gyan-
tát nátrium-hidroxid-oldattal, majd egy alacsony forrás-
pontú oldószerrel (például acetonnal) mossuk a szára-
dás elősegítése érdekében.

Előnyösen olyan (II) általános képletű amint használnunk, amelyben n jelentése 1-től 5-ig terjedő egész szám, m jelentése 0, és az R^1 , R^2 és R^4 szubsztituensek jelentése hidrogénatom.

A szerves merkaptánok, diszulfidok és poliszulfidok R szénhidrogén csoportja alkilcsoport, cikloalkilcsoport, arilcsoport, aril-alkil-csoport vagy alkil-arilcsoport. Ezek az R csoportok egy vagy többfunkciós csoportot hordozhatnak, így például halogénatomokat és $-OH$, $-OR'$, $-SR'$, $NR'R''$, $-CN$, $-CHO$, $-COR'$ és $-COOR'$ csoportokat, ahol az R' és az R'' szimbólumok 1–12 szénatomos alifás csoportokat vagy cikloalifás, aromás vagy alkil-aromás csoportokat jelentenek. A két R csoportban lévő szénhidrogén csoportok szénatomszáma összesen 2–40.

A találmány szerinti eljárás különösen alkalmas dialkil-diszulfidok és összesen 2–40 szénatomot tartalmazó poliszulfidok, így például dimetil-, dietil-, dipropil-, dibutil-, dipentil-, dihexil-, diheptil-, dioktil-, didecil- és didodecil-diszulfidok és poliszulfidok előállítására. Alkalmazható cikloalkil-diszulfidok és -poliszulfidok, így például ciklohexil-diszulfid és -poliszulfidok előállítására, valamint aromás diszulfidok vagy poliszulfidok, így difenil-diszulfid és -poliszulfidok előállítására is.

A találmány szerinti eljárásban felhasznált gyanták katalitikus aktivitása már nagyon alacsony gyantatartalmak esetén megmutatkozik. A gyanta előnyösen 0,01–20 tömegrész mennyiségben van jelen a reakcióelegy 100 tömegrészére vonatkoztatva, beleértve a gyantát is.

A találmány szerinti eljárást -10°C és 150°C közötti hőmérsékleten lehet lefolytatni. Az előnyös hőmérséklet $+10^\circ\text{C}$ -tól 120°C -ig terjed.

A találmány szerinti reakciót atmoszferikus nyomáson vagy magasabb nyomásokon lehet lefolytatni, amelyek elérhetik az $5 \cdot 10^6$ Pa-t. Viszonylag nem illékony, vagyis alacsony gőznyomású reagensek esetében a reakciót atmoszferikusnál kisebb nyomásokon, adott esetben egy inert gáz, így nitrogén jelenlétében lehet lefolytatni.

A merkaptán és a kén mólaránya a felhasznált merkaptántól és az előállítani kívánt terméktől (diszulfid vagy poliszulfid) függ. Ez az arány előnyösen 0,3–10 és előnyösen 0,4–6.

Amikor magasabb kénrendű szerves poliszulfidot használunk kiindulási vegyületeként annak érdekében, hogy átalakítsuk kis kénrendű szerves poliszulfiddá, például $R-S_3-R$ általános képletű triszulfiddá vagy $R-S_2-R$ általános képletű diszulfiddá a megfelelő merkaptán reagáltatásával, előnyösen 2-től 10-ig terjedő merkaptán/poliszulfid mólarányt használunk.

Szerves diszulfidok vagy poliszulfidok előállítását etilén-diamin vagy polietilén-poliamin funkciós csoportokat tartalmazó PS-DVB gyanták jelenlétében kevert vagy csőreaktorban lehet szakaszos eljárással lefolytatni, vagy olyan módon, hogy a reagenseket a reagáltatásuk előtt adagoljuk be, vagy pedig olyan módon, hogy a reagenseket fokozatosan adagoljuk be a reaktorba, vagy pedig egy további változat szerint folytonos eljárásban, a reagensek ellenőrzött beadagolásával.

Abban az esetben, amikor az egyik reagens kén (a másik egy merkaptán vagy egy kis kénrendű poliszulfid), a kén folyékony vagy szilárd alakban adagolhatjuk be.

A találmány jobb megértése érdekében az oltalmi kör korlátozása nélkül az alábbi kiviteli példákat adjuk meg.

1. példa

Találmány szerinti gyanták előállítása

Az alábbi jellemzőkkel rendelkező PS-DVB klór-metil makropórusos gyantát használtuk:

– fajlagos felület: $22,5 \text{ m}^2/\text{g}$ száraz gyanta

– átlagos pórusátmérő: 2 nm

– pórustérfogat: $0,69 \text{ ml/g}$

15 – mmol klór/g gyanta: $5,4 \text{ mmol/g}$ száraz gyanta

10 g száraz klór-metil-gyantát (vagyis 54 mmol klórt) mértünk be és érintkeztettünk nitrogénatmoszférában $6,48 \text{ g}$ (108 mmol) etilén-diaminnal, amelyet molekulaszitán előszárított 130 ml tetrahydrofuránnal hígítottunk. Az így kapott reakcióelegyet 48 órán át 60°C -on mechanikusan kevertük.

20 $^\circ\text{C}$ -ra való lehűlés után a gyantát leszűrtük és egymást követően tetrahydrofuránnal, majd 20 ml 10%-os vizes nátrium-hidroxid-oldattal, ezután vízzel semlegesre, és végül acetonnal mostuk, majd vákuumban 60°C -on állandó tömegig szárítottuk.

25 Így etilén-diamin funkciós csoportokat tartalmazó olyan PS-DVB gyantát kaptunk (amelyet az alábbiakban EDA-gyantaként említünk), amely 1 g száraz gyantára vonatkoztatva $7,6$ tömeg% nitrogént, vagyis $2,70 \text{ mmol}$ etilén-diamint tartalmazott.

30 A fenti módon eljárva, de az etilén-diamint ekvivalens moláris mennyiségű ($11,2 \text{ g}$) dietilén-triaminnal, ($15,77 \text{ g}$) trietilén-tetraaminnal, ($20,41 \text{ g}$) tetraetilén-pentaaminnal vagy ($25,06 \text{ g}$) pentaetilén-hexaaminnal helyettesítve egyéb, találmány szerinti gyantákat kaptunk, amelyeket DETA, TETA, TEPA, illetve PEXA rövidítéssel jelölünk. Ezeknek a gyantáknak a tulajdonságait az alábbi táblázatban foglaltuk össze.

40 Ebben a táblázatban megadjuk a technika állásához tartozó két gyantának a tulajdonságait is, nevezetesen

- egy olyan gyantát, amely a fenti módon előállított tetrametil-guanidin funkciós csoportokat tartalmaz (az alábbiakban TMG-gyantaként jelöljük), de előállításakor az etilén-diamint $12,5 \text{ g}$ tetrametil-guanidinnal helyettesítettük;

45 – egy olyan gyantát, amely triaza-biciklodecén funkciós csoportokat tartalmaz (az alábbiakban TBD-gyantaként említjük), amelyet a 2 742 145 számú francia szabadalmi leírás 23. és 24. oldalán található leírás szerint állítottunk elő.

Gyanta	N%	mmol/g száraz gyanta
EDA	7,6	2,7 mmol EDA/g
DETA	9,0	2,13 mmol DETA/g
TETA	10,6	1,9 mmol TETA/g
TEPA	11,8	1,68 mmol TEPA/g
PEXA	11,6	1,48 mmol PEXA/g

Táblázat (folytatás)

Gyanta	N%	mmol/g száraz gyanta
TMG	8,74	2,08 mmol TMG/g
TBD	11,29	2,69 mmol TBD/g

2. példa

Di(terc-dodecil)-trisulfid szintézise terc-dodecil-merkaptán és kén bázikus gyanták jelenlétében végzett reagáltatásával

A bisz(terc-dodecil)-trisulfid előállítására szolgáló kísérleteket azonos körülmények között hajtottuk végre, katalizátorként a találmány szerinti EDA, DETA, TETA, TEPA és PEXA gyantákat használva.

A technika állásához tartozó gyanták felhasználásával összehasonlító kísérleteket is végeztünk; ezek a gyanták az alábbiak voltak:

- Amberlyst A21 gyanta a Rohm & Haas cégtől, amely makropórusos típusú PS-DVB gyanta – $\text{CH}_2\text{N}(\text{CH}_3)_2$ funkciós csoportokkal, 39,8 m^2/g fajlagos felülettel és 1 g száraz gyantára vonatkoztatva 4,4 mmol tercier amin funkciós csoporttal;
- Purolite A109 gyanta, amely makropórusos szerkezetű, erősen térhálós PS-DVB gyanta – CH_2NH_2 funkciós csoportokkal (4,3 mmol NH_2/g száraz gyanta);
- a 2 742 145 számú francia szabadalmi leírás szerinti TMG- és TBD-gyanták.

Ezeket a kísérleteket 250 ml térfogatú üvegköpenyes reaktorban folytattuk le, amely fel volt szerelve:

- a drénszelep előtt egy szinterezőbetéttel,
- egy beemerülő cső bevezetésére szolgáló nyílással, amely cső egy szinterezőbetétben végződött (a nitrogénáram sebességét golyós áramlásmérővel mértük),
- olajat tartalmazó buborékszámológépen keresztül vízgőzszivattyúhoz kapcsolt vízhűtésű kondenzátorral,
- termosztáttal szabályozott fürdővel, amely lehetővé tette, hogy a köpenyben olajat cirkuláltassunk,
- tachométeres keverőmotorral meghajtott, PTFE horgonylapátban végződő üvegkeverővel,
- üvegköpenyes hőmérővel.

Miután a reaktort nitrogénatmoszférába helyeztük, 6 g vagy 15 g gyantát vittünk be a reaktorba (vagyis 4%, illetve 10% katalizátor/RSH arányt alkalmaztunk), majd 151,2 g (750 mmol) terc-dodecil-merkaptánt (TDM) adagoltunk be a reaktorba. Ezután a reaktort 90 °C-ra melegítettük, vagy egyetlen részletben 24 g (750 mmol) kén adagoltunk be. A keverést 500 fordulat/perc sebességgel végezve a kén körülbelül 30 perc alatt feloldódott.

A nitrogénbuborékolatás bekapcsolása után (áramlási sebesség=12 l/h) a reakció egész időtartama alatt időnként mintákat vettünk ($t=0$ a kén bevezetési időpontjában) annak érdekében, hogy meghatározzuk a maradék merkaptántartalmat (tömeg%-ban) argentometrián és a szabad kén tartalmat nagynyomású folyadék-kromatográfiával; a maradék merkaptántartalom lehetővé teszi a TDM átalakulási fokának a meghatározását.

A reakció végén a poliszulfidot a reaktor szinter-szűrőjén keresztül még forrón (40 °C) leszűrtük; így a gyanta alkalmas volt arra, hogy újra felhasználjuk friss TDM- és kén-töltettel.

A különböző gyantákkal kapott eredményeket az alábbi táblázatban foglaljuk össze.

A kísérlet sorszáma	Gyanta	A katalizátor mennyisége, tömeg%	A TDM konverziója 4 óra reakcióidő után (%)
1.	A-21	4	65
2.	"	10	69
3.	A-109	4	68
4.	"	10	73
5.	TMG	4	74
6.	TBD	4	73
7.	EDA	4	80
8.	"	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

Ezeknek az eredményeknek a vizsgálata azt mutatja, hogy a találmány szerinti, etilén-diamin vagy polietilén-poliamin funkciós csoportokat tartalmazó gyanták (7–14. kísérlet) nagyobb aktivitásúak, mint a tercier amin funkciós csoportokat tartalmazó gyanták (1. és 2. kísérlet), a primer amin funkciós csoportokat tartalmazó gyanták (3. és 4. kísérlet) vagy a guanidin funkciós csoportokat tartalmazó gyanták (5. és 6. kísérlet).

3. példa

Bisz(terc-dodecil)-pentaszulfid szintézise terc-dodecil-merkaptán és kén reakciójával bázikus gyanták jelenlétében

6 g gyantát (katalizátor/RSH arány=4%) adagoltunk be egy előzőleg nitrogénatmoszférába alá helyezett reaktorba, majd 151,2 g (750 mmol) TDM-et adagoltunk be ugyanolyan készülékbe, mint a 2. példában. A reaktort felfűtöttük 90 °C-ra, majd 3 részletben, 10 perces időközökkel 48 g (1,5 mol) kén adagoltunk be. A keverést 500 fordulat/perc sebességgel folytattuk mindaddig, amíg a kén teljesen oldatba nem ment, ami közelítőleg 45 perc alatt következett be.

A reakció teljes időtartama alatt nitrogént buborékolattunk át (6 l/h áramlási sebességgel), és az eljárást a 2. példában leírt módon folytattuk le. A kísérleti eredményeket az alábbi táblázatban foglaljuk össze.

A kísérlet sorszáma	Gyanta típusa	A TDM konverziója	
		1 óra után	3 óra után
15.	A-21	86%	97%
16.	TMG	–	91%
17.	A-109	–	95%
18.	DETA	94%	99%

E táblázat vizsgálata azt mutatja, hogy a találmány szerinti gyanta (18. kísérlet) jobb eredményeket ad, mint a technika állásához tartozó gyanták (15–17. kísérlet).

SZABADALMI IGÉNYPONTOK

1. Eljárás $R-S_n-R$ általános képletű – ahol n jelentése 2 vagy annál nagyobb egész szám, és a két R csoport jelentése egymástól függetlenül alkil-, cikloalkil-, aril-, aril-alkil- vagy alkil-aril-csoport, ahol a fenti szénhidrogéncsoportok szénatomszáma a két R csoportban összesen 2–40, és a fenti szénhidrogéncsoportok adott esetben egy vagy több funkciós csoporttal lehetnek helyettesítve – szerves diszulfidok és poliszulfidok előállítására a kénnek egy merkaptánnal vagy egy alacsony kénrendű poliszulfiddal való reagáltatása útján annak érdekében, hogy magasabb kénrendű poliszulfidot kapjunk, vagy pedig egy merkaptánnak egy magasabb kénrendű szerves poliszulfiddal való reagáltatása útján annak érdekében, hogy alacsonyabb kénrendű poliszulfidot kapjunk, bázikus funkciós csoportokkal rendelkező gyanta alakú katalizátor jelenlétében, *azzal jellemezve*, hogy a gyanta (I) általános képletű – amely képletben az (a) képletű csoport polisztirol–divinil-benzol (PS-DVB) gyantahordozót jelent, R^1, R^2, R^3 és R^4 azonos vagy eltérő, és jelentésük hidrogénatom vagy alkilcsoport, cikloalkilcsoport, arilcsoport vagy aril-alkil-csoport,

n jelentése 1-től 6-ig terjedő egész szám és m jelentése 0-tól 5-ig terjedő egész szám, de legnagyobb értéke nem haladhatja meg n értékét – PS-DVB alapú gyantát használunk, amely etilén-diamin- vagy polietilén-poliamin funkciós csoportokat tartalmaz.

2. Az 1. igénypont szerinti eljárás, *azzal jellemezve*, hogy erősen térhálósított makropórusos szerkezetű gyantát használunk.

3. Az 1–2. igénypontok bármelyike szerinti eljárás, *azzal jellemezve*, hogy a gyantát 0,01–20 tömegrész mennyiségben használjuk a gyantát is magában foglaló reakcióelegy 100 tömegrészére vonatkoztatva.

4. Az 1–3. igénypontok bármelyike szerinti eljárás, *azzal jellemezve*, hogy a reakciót $-10\text{ }^{\circ}\text{C}$ és $150\text{ }^{\circ}\text{C}$ közötti, előnyösen $+10\text{ }^{\circ}\text{C}$ és $120\text{ }^{\circ}\text{C}$ közötti hőmérsékleten folytatjuk le.

5. Az 1–4. igénypontok bármelyike szerinti eljárás diszulfid vagy poliszulfid előállítására, merkaptánból és kénből kiindulva, *azzal jellemezve*, hogy a merkaptánt a kénhez viszonyítva 0,3 és 10 közötti, előnyösen 0,4 és 6 közötti mólarányban használjuk.

6. Az 1–4. igénypontok bármelyike szerinti eljárás alacsony kénrendű poliszulfid előállítására nagy kénrendű poliszulfidból kiindulva, *azzal jellemezve*, hogy 2 és 10 közötti merkaptán/poliszulfid mólarányt használunk.

7. Az 1–6. igénypontok bármelyike szerinti eljárás, *azzal jellemezve*, hogy a funkciós csoportokkal rendelkező gyantát olyan módon állítjuk elő, hogy egy klórmetilézett PS-DVB gyantát etilén-diaminnal vagy egy (II) általános képletű polietilén-poliamminnal reagáltatjuk – a képletben m, n, R^1, R^2, R^3 és R^4 jelentése az 1. igénypontban adott meghatározás szerinti.

8. A 7. igénypont szerinti eljárás, *azzal jellemezve*, hogy a (II) általános képletben n jelentése 1-től 5-ig terjedő egész szám, m jelentése 0 és az R^1, R^2 és R^4 szubsztituensek jelentése hidrogénatom.

