



MINISTERE DES AFFAIRES ECONOMIQUES

NUMERO DE PUBLICATION : 1010101A5

NUMERO DE DEPOT : 09600055

Classif. Internat. : C07B C07C

Date de délivrance le : 02 Décembre 1997

**Le Ministre des Affaires Economiques,**

Vu la Convention de Paris du 20 Mars 1883 pour la Protection de la propriété industrielle;

Vu la loi du 28 Mars 1984 sur les brevets d'invention, notamment l'article 22;

Vu l'arrêté royal du 2 Décembre 1986 relatif à la demande, à la délivrance et au maintien en vigueur des brevets d'invention, notamment l'article 28;

Vu le procès verbal dressé le 22 Janvier 1996 à 14H10 à l'Office de la Propriété Industrielle

**ARRETE :**

ARTICLE 1.- Il est délivré à : PHILLIPS PETROLEUM COMPANY FIFTH AND KEELER  
Bartlesville, OKLAHOMA(ETATS-UNIS D'AMERIQUE)

représenté(e)s par : DE PALMENAER Roger, BUREAU VANDER HAEGHEN, Rue Colonel Bourg  
108A,- B 1030 BRUXELLES.

un brevet d'invention d'une durée de 20 ans, sous réserve du paiement des taxes  
annuelles, pour : PROCEDE DE PRODUCTION DE COMPOSES POLYSULFURES ORGANIQUES.

INVENTEUR(S) : Shaw James W., Whitney Lane 1501, Bartlesville, OK. (US)

PRIORITE(S) 23.01.95 US USA 8377064

ARTICLE 2.- Ce brevet est délivré sans examen préalable de la brevetabilité  
de l'invention, sans garantie du mérite de l'invention ou de l'exactitude de  
la description de celle-ci et aux risques et périls du(des) demandeurs(s).

Bruxelles, le 02 Décembre 1997  
PAR DELEGATION SPECIALE :

## PROCEDE DE PRODUCTION DE COMPOSES POLYSULFURES ORGANIQUES

La présente invention concerne un procédé pour produire des composés polysulfurés organiques.

Les polysulfures organiques contenant deux à cinq atomes de carbone par molécule, ou même plus, se sont révélés utiles à de nombreuses fins, par exemple comme additifs pour élastomères, comme antioxydants pour huiles lubrifiantes, comme produits intermédiaires pour la production de produits chimiques organiques, d'insecticides, de germicides et comme additifs aux carburants Diesel pour améliorer l'indice d'octane et les qualités d'allumage de ces carburants. Ces composés se sont également révélés utiles pour la composition de lubrifiants à pressions extrêmes et pour l'accélération de processus de traitement du caoutchouc.

Ces composés polysulfurés peuvent être préparés en faisant réagir des mercaptans avec du soufre élémentaire en présence d'un catalyseur basique. Par exemple, Biensan et coll. (US-A-3 308 166) décrivent que les polysulfures peuvent être préparés à partir d'un mercaptan et de soufre catalysés par une amine en utilisant un promoteur alcool.

Un processus classique pour produire un composé polysulfuré organique tel qu'un trisulfure de di-t-butyle consiste à faire réagir un mercaptan tel que le t-butylmercaptan avec du soufre élémentaire en présence d'un catalyseur basique. Cependant, le polysulfure ainsi préparé est généralement associé à quelques mercaptans n'ayant pas réagi et à du H<sub>2</sub>S résiduel contribuant à une odeur désagréable. En outre, vraisemblablement à cause des mercaptans n'ayant pas réagi, le produit devient toujours très instable, c'est-à-dire que le produit devient trouble, probablement en raison de la dégradation du polysulfure qui provoque la précipitation du soufre. L'instabilité ainsi que l'odeur désagréable diminuent grandement l'attrait et l'utilité des produits polysulfurés.

On a également montré que les composés polysulfurés organiques provoquent une corrosion du métal en partie en raison de la présence de composés polysulfurés ayant quatre atomes de soufre ou plus. Une petite quantité de ces composés polysulfurés ayant quatre atomes de soufre ou plus est toujours présente lorsque l'on prépare un composé polysulfuré ayant moins de quatre atomes de soufre. Il est donc néces-

saire de développer un processus perfectionné pour produire un composé polysulfuré organique.

L'un des buts de la présente invention est de proposer un processus pour produire des composés polysulfurés organiques. Un autre but de l'invention est de proposer un processus pour produire des composés polysulfurés organiques dans des conditions modérées. Un autre but de la présente invention est de développer un processus qui produit un composé polysulfuré organique qui ne provoque pas la décomposition du composé polysulfuré organique lors d'un traitement ultérieur ou purification du composé. Un autre but encore de l'invention est de produire un composé trisulfuré organique. Toujours un autre but de l'invention est de proposer un processus simple et rentable pour produire des polysulfures organiques qui ne nécessite pas de distillation poussée pour purifier le polysulfure organique. L'un des avantages de la présente invention est qu'un polysulfure organique, spécialement un trisulfure organique, peut être produit à rendement élevé dans des conditions modérées. Un autre avantage est qu'un trisulfure organique produit par la présente invention est moins corrosif à l'égard d'un métal. D'autres buts et avantages de l'invention apparaîtront au fur et à mesure de la description détaillée qui suivra.

Selon la présente invention, on propose un processus qui peut être utilisé pour produire des composés polysulfurés organiques. Le processus comprend la mise en contact, en présence d'un catalyseur, d'un mercaptan avec du soufre dans des conditions suffisantes pour produire un composé polysulfuré organique brut et, ensuite, la mise en contact du composé polysulfuré organique brut avec un acide ; dans ce processus, le mercaptan, le soufre et le catalyseur sont présents chacun en une quantité efficace pour produire un polysulfure organique brut et l'acide est présent en une quantité d'environ 0,9 à environ 1,1 équivalent dudit catalyseur, où ledit catalyseur est une base.

Selon la présente invention, on peut produire par le processus de la présente invention un composé polysulfuré organique ayant la formule  $R-S_q-R$ , où les R peuvent être identiques ou différents et sont chacun un radical hydrocarbyle ayant de 1 à environ 30, de préférence environ 1 à environ 20 et très préférablement 2 à 15 atomes de carbone, et q est

un nombre allant de 2 à environ 10, de préférence 2 à 8, très préféra-  
blement 3 à 5, et le plus préféralement 3. Le radical hydrocarbyle peut  
être linéaire ou ramifié et peut être un radical alkyle, aryle, cycloal-  
kyle, alkaryle, aralkyle, alkényle ou des combinaisons de deux d'entre  
5 eux ou plus. De préférence, le radical hydrocarbyle est un radical al-  
kyle. Le composé sulfuré organique actuellement préféré entre tous est  
le polysulfure de di-t-butyle.

Le terme "polysulfure organique stable" ou "composé polysulfuré  
organique stable" utilisé dans la présente demande, sauf indication  
10 contraire, se réfère à un composé polysulfuré organique qui ne change  
pas, de manière substantielle ni significative, de nombre d'atomes de  
soufre par molécule du polysulfure organique, ou qui présente une sus-  
ceptibilité réduite à la décomposition, lorsque le polysulfure organique  
est traité ultérieurement par un traitement physique. Le traitement  
15 physique peut comprendre une purification, une séparation, une récu-  
pération ou une combinaison de deux ou plus de ces traitements. Des  
exemples de tels traitements physiques comprennent, mais de façon  
non limitative, la distillation, le barbotage de gaz, le mélange, le chauf-  
fage, la séparation chromatographique et des combinaisons de deux  
20 d'entre eux ou plus. Par exemple, un trisulfure organique stable est un  
composé polysulfuré organique qui, lorsqu'il est traité, comme par  
exemple par distillation sous pression réduite, n'est pas décomposé de  
façon substantielle ni significative en un disulfure organique ou n'aug-  
mente pas de façon substantielle ni significative les atomes de soufre  
25 dans le trisulfure pour donner, par exemple, un tétrasulfure ou un pen-  
tasulfure.

Selon la présente invention, on propose un processus pour produire  
un polysulfure organique qui comprend la mise en contact d'un mer-  
captan avec du soufre élémentaire en présence d'un catalyseur, le cata-  
lyseur pouvant être un quelconque catalyseur connu pour catalyser ou  
30 pouvoir catalyser la réaction d'un mercaptan et du soufre pour former  
un composé polysulfuré organique tel que défini plus haut. Le cataly-  
seur actuellement préféré comprend un catalyseur basique qui peut  
être une base minérale, une base organique ou des combinaisons de  
35 deux d'entre elles ou plus.

Les bases organiques appropriées comprennent, mais de façon non limitative, l'hydroxyde de tétraméthylammonium, l'hydroxyde de tétraéthylammonium, l'hydroxyde de tétrapropylammonium, le bisulfure de tétraméthylammonium, le bisulfure de tétraéthylammonium, la triméthylamine, la triéthylamine, la n-butylamine et des combinaisons de deux d'entre eux ou plus. Les bases minérales appropriées comprennent, mais de façon non limitative, l'hydroxyde de lithium, l'hydroxyde de sodium, le bisulfure de sodium, l'hydroxyde de potassium, l'hydroxyde de calcium, l'hydroxyde de magnésium, le bicarbonate de sodium, le carbonate de sodium, l'oxyde de sodium, le sulfure de sodium, l'oxyde de magnésium, l'oxyde de calcium, le carbonate de calcium, le phénoxyde de sodium, le phénoxyde de baryum, le phénoxyde de calcium,  $R^1ONa$ ,  $R^1SNa$  et des combinaisons de deux d'entre eux ou plus ;  $R^1$  étant un radical alkyle  $C_1-C_{18}$ , ou des combinaisons de deux d'entre eux ou plus. A présent, les catalyseurs amine ne sont pas tant préférés que les autres catalyseurs et on préfère une base minérale du fait de la disponibilité et du faible coût des bases minérales. Parmi les bases minérales, on préfère l'hydroxyde de sodium car il est aisément disponible et peu coûteux.

Le catalyseur utile pour la production d'un polysulfure organique peut également comprendre un composé alcoxylé qui est choisi parmi les alcools alcoxylés, les mercaptans alcoxylés et les combinaisons de deux entre eux ou plus.

L'alcool alcoxylé utile pour la présente invention possède une formule générale  $R^2O[CH_2CH(R^3)O]_nH$  où  $R^2$  est un radical hydrocarbyle  $C_1$  à  $C_{20}$  choisi dans le groupe formé par le radical alkyle, le radical alkylaryle, le radical aryle, le radical cycloalkyle et le radical alcényle ; de préférence,  $R^2$  est un radical alkyle  $C_6$  à  $C_{18}$ . Très préférablement  $R^2$  est un radical alkyle  $C_{10}$  à  $C_{16}$  ;  $R^3$  est choisi dans le groupe formé par l'hydrogène, les radicaux alkyle  $C_1$  à  $C_{16}$  et les radicaux alcényle  $C_2$  à  $C_{16}$  ; et  $n$  est un nombre compris entre 1 et environ 20, de préférence entre environ 2 et environ 12, très préférablement entre 5 et 10. Généralement  $R^3$  peut contenir de 0 à environ 16 atomes de carbone. De préférence,  $R^3$  est un hydrogène ou un radical alkyle  $C_1$  à  $C_3$ . Très préférablement  $R^3$  est l'hydrogène. Un exemple

d'alcool alcoxylé est le TERGITOL 15-S-7 qui est un alcool éthoxylé fabriqué et commercialisé par Union Carbide Corporation et de formule  $R^2O(CH_2CH_2O)_7H$  où  $R^2$  est un radical alkyle secondaire ayant de 11 à 15 atomes de carbone et 7 est le nombre moyen des unités d'oxyde d'éthylène. Un autre exemple est un phénol éthoxylé ayant le même nombre d'unités d'oxyde d'éthylène. D'autres alcools alcoxylés appropriés sont également disponibles auprès de Union Carbide Corporation.

Le mercaptan alcoxylé utile avec la présente invention a une formule générale  $R^2S[CH_2CH(R^3)O]_nH$  où  $R^2$  et  $R^3$  sont les mêmes que ceux décrits plus haut. Un exemple d'un mercaptan alcoxylé est un mercaptan éthoxylé de formule  $R^2S(CH_2CH_2O)_7H$  où  $R^2$  est principalement un groupe dodécyle tertiaire et 7 est le nombre moyen des unités d'oxyde d'éthylène. Ce mercaptan éthoxylé est un tensioactif disponible commercialement auprès de Phillips Petroleum Company, Bartlesville, Oklahoma sous le nom commercial AQUA-CLEEN® II. Un autre exemple est un thiophénol éthoxylé ayant le même nombre d'unités d'oxyde d'éthylène. D'autres mercaptans alcoxylés appropriés sont également disponibles auprès de Phillips Petroleum Company.

Le rapport pondéral d'une base à un alcool alcoxylé, ou un mercaptan alcoxylé, peut varier largement dès lors que le rapport peut catalyser la réaction du mercaptan et du soufre, de préférence d'environ 1:1 à environ 1:100, très préférablement d'environ 1:5 à environ 1:20 pour les meilleurs résultats. Si l'on utilise un mélange de bases, le rapport pondéral peut être un rapport quelconque qui catalyse la réaction du mercaptan et du soufre et qui peut être compris dans la plage allant de 1:1 à 999:1 pour chaque base.

Le catalyseur utilisé pour la présente invention, s'il contient une combinaison de bases et/ou de composés alcoxylés, peut être réalisé en mélangeant de façon appropriée les constituants dans le rapport indiqué ci-dessus en employant tout moyen mélangeur approprié, comme en agitant ou en remuant. La préparation peut également être effectuée *in situ*, c'est-à-dire en mélangeant les constituants du catalyseur dans un milieu contenant un mercaptan et du soufre. La préparation d'un tel catalyseur a été décrite dans le US-A-5 232 623, auquel on se référera pour de plus amples détails.

Le polysulfure peut être préparé par la réaction de mercaptans de formule RSH et de soufre élémentaire catalysée par un catalyseur. La réaction est décrite par  $RSH + RHS + (q-1)S \rightarrow RS_qR + H_2S$ , où R et q sont tous deux comme décrit plus haut. La réaction peut être conduite  
5 dans tout caisson réactionnel approprié. Le choix du caisson de réaction est une question de préférence à la portée de l'homme du métier.

Bien que l'on puisse employer n'importe quel mercaptan de formule RSH avec la présente invention, les mercaptans actuellement préférés sont des mercaptans tertiaires. Le mercaptan actuellement préféré entre tous est le t-butyl mercaptan.  
10

Les conditions de mise en contact des mercaptans avec le soufre élémentaire sont les conditions appropriées qui permettent de conduire à la production d'un composé polysulfuré organique et peuvent comprendre une température dans la plage allant d'environ 20 °C à environ  
15 250 °C, de préférence de 50 °C à 150 °C, pendant une durée d'environ 10 minutes à environ 10 heures, de préférence 30 minutes à 5 heures. La pression peut varier largement d'environ 1 atmosphère à environ 30 atmosphères ( $10^5$  à  $30 \cdot 10^5$  Pa), de préférence d'environ 1 atmosphère à environ 3 atmosphères ( $10^5$  à  $3 \cdot 10^5$  Pa).

Généralement, l'un des réactifs, mercaptan ou bien soufre, est lentement ajouté à l'autre réactif en présence du catalyseur décrit plus haut. Le soufre se dissout facilement dans la solution au moment de l'ajout. Le mélange de la solution et/ou une mise en oeuvre à une température plus élevée que la température ambiante augmentera la vitesse de réaction. La quantité de soufre ajoutée dépend de la teneur en soufre souhaitée du produit polysulfuré. Pour une teneur en soufre  
25 moyenne de q sulfures par molécule de polysulfure, il faut ajouter (q-1) moles de soufre pour 2 moles de mercaptan, et il se dégagera 1 mole de sulfure d'hydrogène pour 2 moles de mercaptan ayant réagi. Il est cependant préférable d'utiliser environ 0,5 à environ 10, plus préférablement environ 1,0 à environ 5 et très préférablement 1,0 à 2,0 moles de mercaptan pour 1 mole de soufre élémentaire. Le poids du catalyseur, en pourcentage du poids des mercaptans, est un pourcentage qui peut  
30 catalyser la formation d'un polysulfure organique et peut être compris dans la plage allant de 0,001 à 10 %, de préférence environ 0,01 à 3 %  
35

et très préférablement 0,05 à 2 %.

Dans les conditions appropriées décrites ci-dessus, on forme un milieu réactionnel contenant un polysulfure brut souhaité. Le milieu réactionnel contenant le polysulfure organique brut est alors mis en contact avec une certaine quantité d'un acide, qui est efficace pour produire un polysulfure organique stable qui présente une susceptibilité réduite à la distillation. En général, la quantité peut être dans la plage allant d'environ

\_\_\_\_\_ 0,9 à 1,1 équivalent de la base utilisée comme catalyseur. Très préférablement, la quantité d'acide est une quantité neutralisante, c'est-à-dire une quantité égale aux équivalents de la base utilisée comme catalyseur, qui amène le pH du milieu réactionnel à 7 environ, comme si la réaction était celle d'un système aqueux.

La mise en contact du milieu réactionnel avec un acide peut être effectuée dans toutes conditions ayant pour effet de produire un polysulfure stable ou qui puisse réduire la susceptibilité du polysulfure organique à la décomposition lors du chauffage, lors de la distillation du mercaptan n'ayant pas réagi, ou du barbotage, du milieu réactionnel. De telles conditions peuvent être les mêmes conditions que celles employées pour mettre en contact des mercaptans avec du soufre élémentaire, comme décrit plus haut.

La mise en contact du milieu réactionnel avec un acide est de préférence opérée avant l'élimination du sulfure d'hydrogène résiduel, bien qu'elle puisse être opérée immédiatement après l'élimination du sulfure d'hydrogène résiduel. Cependant, cette mise en contact est opérée avant de chauffer le milieu réactionnel. Par exemple, le milieu réactionnel est mis en contact avec un acide avant de le distiller pour éliminer le mercaptan n'ayant pas réagi puis ensuite y faire barboter de l'azote. Le sulfure d'hydrogène résiduel formé est généralement éliminé du produit polysulfuré organique brut soit par une purge d'un gaz inerte soit par extraction sous vide. Lorsque l'on utilise une purge par gaz inerte, les gaz préférés sont l'azote et l'air. Ensuite, si nécessaire, on peut augmenter la stabilisation du produit polysulfuré en utilisant l'un des procédés connus tels que par exemple ceux décrits dans les US-A-5 206 439 et US-A-5 218 147, auxquels on se référera pour de plus am-

ples détails.

L'acide utile avec la présente invention peut être un acide quelconque dès lors que l'acide peut produire un polysulfure organique stable ou réduire la susceptibilité d'un polysulfure organique à la décomposition lors d'un traitement physique tel que, par exemple, la distillation  
5 comme décrit plus haut. En général, l'acide peut être choisi parmi les acides organiques, les acides minéraux ou des combinaisons de deux d'entre eux ou plus. L'acide peut également être une solution acide aqueuse diluée. Des exemples d'acides appropriés comprennent, mais  
10 de façon non limitative, l'acide sulfurique, l'acide chlorhydrique, l'acide nitrique, l'acide phosphorique, l'acide formique, l'acide acétique, l'acide trifluoroacétique, l'acide citrique, l'acide trichloroacétique, l'acide p-toluènesulfonique, l'acide méthanesulfonique, les acides partiellement neutralisés où un ou plusieurs protons ont été remplacés par exemple  
15 par un métal, et des combinaisons de deux d'entre eux ou plus. Des exemples d'acides partiellement neutralisés comprennent, mais de façon non limitative, le bisulfate de sodium, le dihydrogénophosphate de sodium, l'hydrogénotartrate de potassium et leurs combinaisons.

Le composé polysulfuré organique traité à l'acide ou stable peut  
20 être encore traité comme par purification, séparation, récupération ou combinaisons de deux d'entre eux ou plus, par des procédés quelconques connus de l'homme du métier tels que, par exemple, la distillation. Ensuite on peut augmenter si nécessaire la stabilité du produit polysulfuré organique en utilisant un quelconque procédé connu, tels que  
25 par exemple ceux décrits dans les US-A-5 206 439 et US-A-5 218 147, auxquels on se référera pour de plus amples détails.

Le processus de l'invention peut être également mis en oeuvre de façon continue. Par exemple, on peut opérer la mise en contact des mercaptans avec le soufre élémentaire dans le processus de l'invention  
30 en employant des réacteurs à caisson à agitation continue montés en série, des tours ou des colonnes à garnissage dans lesquelles le catalyseur de l'invention est porté sur un support solide et d'autres flux continus qui sont à la portée immédiate de l'homme du métier.

Les composés polysulfurés organiques peuvent être purifiés et/ou  
35 récupérés par des procédés quelconques connus de l'homme du métier,

tels que la distillation.

Les exemples ci-après sont donnés pour illustrer plus avant la mise en oeuvre de l'invention et ne sauraient en aucun cas en limiter la portée.

5

### Exemple I

Cet exemple illustre la préparation du trisulfure de di-t-butyle.

On a ajouté 0,15 g de NaOH aqueuse à 50 %, 1,06 g d'alcool éthoxylé Tergitol 15-S-7 (disponible commercialement auprès d'Union Carbide Corporation) et 30,0 g de soufre élémentaire (fleur de soufre) à un  
10 ballon à trois cols de 500 ml équipé d'un puits thermométrique, d'une barre d'agitation magnétique, d'une cheminée d'ajout à égalisation de pression et d'un condenseur avec un tube de sortie au sommet relié à un tube évasé. On a ajouté 135,3 g de t-butyl mercaptan par la chemi-  
15 née d'addition. Le mercaptan a été ajouté par fractions au ballon de réaction et, lorsqu'il y avait suffisamment de liquide dans le ballon, on a agité et chauffé à 50 °C. Du sulfure d'hydrogène s'est dégagé. Après addition de la totalité du mercaptan, le mélange réactionnel a été chauffé à 60 °C et y a été maintenu pendant 45 minutes. Une analyse  
20 en chromatographie gazeuse (colonne OV-101 20 pouces x 1/8 à 2 %, initialement 50 °C puis 15 °C/minute, température de l'orifice d'injection 150 °C, détecteur à ionisation de flamme) à ce stade a montré que le mélange réactionnel était formé de 69,3 de trisulfure de di-t-butyle, 1,6 % de disulfure, 3,8 % de tétrasulfure, 0,1 % de pentasulfure et  
25 24,7 % de t-butyl mercaptan. Pour le produire polysulfuré seul sans mercaptan, ceci correspond à 92,0 % de trisulfure, 2,1 % de disulfure, 5,1 % de tétrasulfure et 0,1 % de pentasulfure.

Après refroidissement à une température proche de l'ambiance, on a ajouté 0,27 g de solution d'acide sulfurique (préparée à partir d'une  
30 part en poids de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> concentré et de deux parts d'eau) et l'on a agité le mélange réactionnel. Cette quantité de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> a été juste suffisante pour neutraliser NaOH utilisée dans la procédure. On a retiré la cheminée d'ajout et le condenseur. Le ballon de réaction a été relié à une pompe à vide pour la distillation sous vide et la pression a été réduite à  
35 400 torrs (53 000 Pa). Le mélange réactionnel a été chauffé à 140 °C et

maintenu à 140 °C pendant 2 heures à 400 torrs (53 000 Pa). Le t-butyl mercaptan n'ayant pas réagi a été recueilli dans un piège pour recyclage. Ensuite, la pression a été ramenée à la pression atmosphérique et l'on a fait barboter le mélange réactionnel avec de l'azote pour retirer  
5 la faible quantité de t-butyl mercaptan qui n'avait pas été éliminée à la distillation sous vide. La température pendant le barbotage de l'azote était initialement 120 à 130 °C (1 heure) et ensuite 100 °C (1,5 heure). Après refroidissement, le mélange réactionnel a été filtré pour donner  
10 89,5 g d'un liquide clair jaune. Une analyse en chromatographie gazeuse, de la manière décrite plus haut, a montré que le liquide était formé de 92,1 % de trisulfure de di-t-butyle, 2,1 % de disulfure, 5,4 % de tétrasulfure, 0,1 % de pentasulfure et seulement des traces de t-butyl mercaptan (0,017 %).

La comparaison de ces résultats de chromatographie avec ceux  
15 donnés au-dessus montre que, après addition de  $H_2SO_4$  et distillation sous vide et barbotage, il n'y avait pas de modification du produit mise à part la perte en t-butyl mercaptan. Un essai de corrosion du cuivre utilisant une solution à 5 % du produit dans de l'huile minérale à 100 °C pendant 3 heures a donné un classement 1b qui montrait que le  
20 produit n'était pas corrosif (procédé d'essai ASTM D130).

### Exemple II

Cet exemple illustre le processus de l'invention avec utilisation de  
25 quantités différentes du constituant catalyseur et de soufre.

L'essai a été mené de la même manière que décrit à l'exemple I, sauf que la quantité de Tergitol 15-S-7 a été réduite de 1,06 g à 0,80 g et le soufre a été réduit de 30,0 g à 27,0 g. Le produit final était formé de 84,2 g d'un liquide clair jaune. L'analyse en chromatographie gazeuse  
30 a montré que le produit final était formé de 91,0 % de trisulfure de di-t-butyle, 2,6 % de disulfure de di-t-butyle, 5,7 % de tétrasulfure de di-t-butyle et 0,1 % de pentasulfure. Les résultats étaient en substance semblables à ceux de l'exemple I. Cependant, l'exemple II laisse penser que l'utilisation d'une plus grande quantité de Tergitol 15-S-7 que dans  
35 l'exemple I donne des résultats légèrement meilleurs.

**Exemple III**

Cet exemple est un exemple comparatif illustrant la production d'un polysulfure organique sans utilisation d'un acide.

5 L'essai a été mené de la même manière que décrit à l'exemple I, sauf que l'on a utilisé 33,0 g de soufre et, après chauffage à 60 °C pendant 0,5 heure, la solution de  $H_2SO_4$  n'a pas été ajoutée avant distillation sous vide. La distillation sous vide a été menée à 60 °C et 25 torrs (3300 Pa). Une analyse en chromatographie gazeuse a été effectuée  
10 chaque heure. Les analyses de chromatographie gazeuse sont illustrées dans le Tableau I qui suit.

Tableau I

15

Heures de distillation sous vide	% en poids par chromatographie en phase gazeuse				
	disulfure	trisulfure	tétrasulf.	pentasulf.	mercaptan
20 0	1,6	61,0	6,1	0,1	30,8
1	6,7	85,1	5,3	0,2	2,4
2	8,5	82,9	6,3	0,3	1,6
3	8,7	82,3	6,5	0,3	0,6

25

Les résultats du Tableau I montrent que le mélange obtenu se modifie avec le temps, et que le mélange final contenait, par rapport aux résultats donnés à l'exemple I, moins de trisulfure et plus de disulfure lorsque l'on n'utilisait pas  $H_2SO_4$  pour neutraliser NaOH. Ces résultats  
30 montrent également que le trisulfure de t-butyle obtenu sans traitement par  $H_2SO_4$  était susceptible de décomposition pendant la distillation même à des températures inférieures (60 °C à l'exemple II et 140 °C à l'exemple I).

35

**Exemple IV**

Il s'agit d'un exemple comparatif.

L'essai a été mené de la même manière que décrit à l'exemple I, sauf que l'on a utilisé 33,0 g de soufre et que l'on n'a pas ajouté  $H_2SO_4$  après chauffage à 70 °C pendant 1 heure, avant distillation sous vide. La distillation sous vide a été menée à 70 °C et 100 torrs (13300 Pa) et des analyses par chromatographie en phase gazeuse ont été effectuées à chaque heure. Les résultats sont donnés dans le Tableau II.

10

Tableau II

Heures de distillation sous vide	% en poids par chromatographie en phase gazeuse				
	disulfure	trisulfure	tétrasulf.	pentasulf.	mercaptan
0	1,4	66,1	5,9	0,1	26,0
1	5,0	84,0	5,7	0,1	4,6
2	7,3	82,6	6,7	0,1	2,9
3	9,5	78,7	8,9	0,2	1,5

Comme pour les résultats donnés dans le Tableau I, lorsque  $H_2SO_4$  n'était pas utilisé pour neutraliser NaOH le pourcentage pondéral de trisulfure diminuait avec le temps et était bien moindre que celui obtenu à partir des essais selon l'invention des exemples I et II.

Les résultats donnés dans les exemples ci-dessus montrent clairement que la présente invention convient bien pour atteindre les buts et obtenir les avantages mentionnés, qui lui sont inhérents.

L'invention couvre également les diverses modifications qui pourraient y être apportées par l'homme du métier.

### Revendications

1. Un processus comprenant la mise en contact, en présence d'un catalyseur, d'un mercaptan avec du soufre élémentaire dans des conditions suffisantes pour produire un milieu réactionnel contenant un polysulfure organique brut et, ensuite, la mise en contact de ce milieu réactionnel avec un acide, caractérisé en ce que la quantité dudit acide varie d'environ 0,9 à environ 1,1 équivalent dudit catalyseur, le catalyseur est une base et en ce que le mercaptan, le soufre et le catalyseur sont présents chacune en une quantité efficace permettant d'obtenir un polysulfure organique brut.

2. Un processus selon la revendication 1, dans lequel polysulfure est de formule  $R-S_q-R$  où les R sont chacun un radical hydrocarbyle ayant de 1 à environ 30 atomes de carbone par molécule du polysulfure et q est un nombre compris entre 2 et environ 10.

3. Un processus selon la revendication 2, dans lequel le radical hydrocarbyle possède de 2 à 15 atomes de carbone par molécule de polysulfure et q est un nombre compris entre 3 et 5.

4. Un processus selon la revendication 1, dans lequel le polysulfure organique est un polysulfure tertiaire.

5. Un processus selon la revendication 1, dans lequel le polysulfure organique est le trisulfure de t-butyle.

6. Un processus selon la revendication 1, dans lequel le catalyseur est choisi dans le groupe formé des bases minérales, des bases organiques et des combinaisons de deux d'entre elles ou plus.

7. Un processus selon la revendication 1, dans lequel le catalyseurs est choisi dans le groupe formé par l'hydroxyde de tétraméthylammonium, l'hydroxyde de tétraéthylammonium, l'hydroxyde de tétrapropylammonium, le bisulfure de tétraméthylammonium, le bisulfure de tétraéthylammonium, l'hydroxyde de lithium, l'hydroxyde de sodium, le bisulfure de sodium, l'hydroxyde de potassium, le bisulfure de potassium, l'hydroxyde de calcium, l'hydroxyde de magnésium, le bicarbonate de sodium, le carbonate de sodium, le sulfure de sodium, l'oxyde de sodium, l'oxyde de magnésium, l'oxyde de calcium, le carbonate de calcium, le

phénoxyde de sodium, le phénoxyde de baryum, le phénoxyde de calcium, R<sup>1</sup>Ona, R<sup>1</sup>Sna et des combinaisons de deux d'entre eux ou plus, R<sup>1</sup> étant un radical alkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>18</sub>, ou des combinaisons de deux d'entre eux ou plus.

5           8. Un processus selon la revendication 1, dans lequel le catalyseur est l'hydroxyde de sodium.

          9. Un processus selon la revendication 1, dans lequel le catalyseur comprend un composé alcoxylé choisi parmi les mercaptans alcoxylés, les alcools alcoxylés et les combinaisons de deux ou plus d'entre  
10 eux.

          10. Un processus selon la revendication 9, dans lequel le composé alcoxylé est de formule R<sup>2</sup>O(CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>O)<sub>7</sub>H où R<sup>2</sup> est un radical alkyle secondaire ayant de 11 à 15 atomes de carbone et 7 est le nombre moyen des unités d'oxyde d'éthylène.

15           11. Un processus selon la revendication 1, dans lequel l'acide est choisi dans le groupe formé par l'acide sulfurique, l'acide chlorhydrique, l'acide nitrique, l'acide phosphorique, l'acide formique, l'acide acétique, l'acide trifluoracétique, l'acide citrique, l'acide trichloracétique, l'acide p-toluènesulfonique, l'acide méthanesulfonique, les acides partiellement  
20 neutralisés et les combinaisons de deux d'entre eux.

          12. Un processus selon la revendication 1, dans lequel l'acide est l'acide sulfurique.

          13. Un processus selon la revendication 1, dans lequel la quantité d'acide est égale à un équivalent du catalyseur.

25           14. Un processus pour produire un polysulfure organique comprenant la mise en contact, en présence d'un catalyseur, d'un mercaptan avec du soufre élémentaire pour produire un milieu réactionnel qui comprend le polysulfure organique et ensuite la mise en contact de ce milieu réactionnel contenant le polysulfure organique avec un acide  
30 pour produire un polysulfure organique traité à l'acide, caractérisé en ce que :

- le polysulfure organique est de formule R-S<sub>q</sub>-R;
- le catalyseur n'est pas une alkylamine et il est choisi dans le groupe formé par les bases minérales et les bases organiques et

les combinaisons de deux d'entre elle ou plus;

le mercaptan est de formule RSH; et

- l'acide est choisi dans le groupe formé par l'acide sulfurique, l'acide chlorhydrique, l'acide nitrique, l'acide phosphorique, l'acide formique, l'acide acétique, l'acide trifluoracétique, l'acide citrique, l'acide trichloracétique, l'acide p-toluènesulfonique, l'acide méthanesulfonique, les acides partiellement neutralisés et les combinaisons de deux d'entre eux ou plus et la quantité dudit acide varie d'environ 0,9 à environ 1,1 équivalent dudit catalyseur;
- 5
- 10 - chaque R est un radical hydrocarbyle ayant de 1 à environ 30 atomes de carbone; et
- q est un nombre compris entre 2 et environ 10.

15. Un processus selon la revendication 14, dans lequel :

- 15 - le catalyseur est choisi dans le groupe formé par l'hydroxyde de tétraméthylammonium, l'hydroxyde de tétraéthylammonium, l'hydroxyde de tétrapropylammonium, le bisulfure de tétraméthylammonium, le bisulfure de tétraéthylammonium, l'hydroxyde de lithium, l'hydroxyde de sodium, l'hydroxyde de potassium, l'hydroxyde de calcium, l'hydroxyde de magnésium, le bicarbonate de sodium, le carbonate de sodium, l'oxyde de sodium, l'oxyde de magnésium, l'oxyde de calcium, le carbonate de calcium, le phénoxyde de sodium, le phénoxyde de baryum, le phénoxyde de calcium, R<sup>1</sup>ONa, R<sup>1</sup>SNa et des combinaisons de deux d'entre eux ou plus, R<sup>1</sup> étant un radical alkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>18</sub>, ou des combinaisons de deux
- 20
- 25 d'entre eux ou plus;
- le mercaptan est un mercaptan tertiaire;
- l'acide est l'acide sulfurique;
- chaque R est un radical hydrocarbyle ayant de 1 à environ 20 atomes de carbone; et
- 30 - q est un nombre compris entre 2 et 8.

16. Le processus de la revendication 14, dans lequel le catalyseur comprend en outre un alcool hydroxylé.

17. Un processus selon la revendication 15, dans lequel le catalyseur est un mélange d'hydroxyde de sodium et d'un alcool éthoxylé de formule  $R^2O(CH_2CH_2O)_7H$  où  $R^2$  est un radical alkyle secondaire ayant de 11 à 15 atomes de carbone et 7 est le nombre moyen des unités d'oxyde d'éthylène; chaque R est un radical hydrocarbyle ayant de 2 à 15 atomes de carbone; et q est un nombre compris entre 3 et 5.

18. Un processus selon la revendication 17, dans lequel le polysulfure organique est le trisulfure de t-butyle.

19. Un processus pour produire du trisulfure de t-butyle, comprenant la mise en contact, en présence d'un mélange d'hydroxyde de sodium et d'un alcool éthoxylé de formule  $R^2O(CH_2CH_2O)_7H$  où  $R^2$  est un radical alkyle secondaire ayant de 11 à 15 atomes de carbone et 7 est le nombre moyen des unités d'oxyde d'éthylène, du t-butylmercaptan avec du soufre élémentaire pour produire un milieu réactionnel contenant le trisulfure de t-butyle, et la mise en contact de ce milieu réactionnel avec de l'acide sulfurique pour produire un trisulfure de t-butyle traité à l'acide.

20. Un processus selon la revendication 19, comprenant en outre la récupération du trisulfure de butyle traité à l'acide.



Office européen  
des brevets

**RAPPORT DE RECHERCHE**  
établi en vertu de l'article 21 § 1 et 2  
de la loi belge sur les brevets d'invention  
du 28 mars 1984

Numero de la demande  
nationale

BO 5917  
BE 9600055

DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS			
Catégorie	Citation du document avec indication, en cas de besoin, des parties pertinentes	Revendication concernée	CLASSEMENT DE LA DEMANDE (Int.Cl.6)
X	US 5 155 275 A (J.E. SHAW) 13 Octobre 1992 * le document en entier * ---	1-4,6, 12,13,22	C07B45/06 C07C319/26 C07C321/14
A	FR 1 544 560 A (CROWN ZELLERBACH) * le document en entier * ---	1	
D,A	US 5 232 623 A (J.E. SHAW) * le document en entier * ---	1	
D,A	US 5 218 147 A (J.E. SHAW) * le document en entier * ---	1	
D,A	US 5 206 439 A (J.E. SHAW) * le document en entier * -----	1	
			<b>DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHES (Int.Cl.6)</b>
			C07B C07C
Date d'achèvement de la recherche		Examineur	
26 Février 1997		English, R	
<p><b>CATEGORIE DES DOCUMENTS CITES</b></p> <p>X : particulièrement pertinent à lui seul  Y : particulièrement pertinent en combinaison avec un autre document de la même catégorie  A : arriere-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 antérieur, mais publié à la date de dépôt ou après cette date  D : cité dans la demande  L : cité pour d'autres raisons  .....  &amp; : membre de la même famille, document correspondant</p>			

1

EPO FORM 1503 03.82 (P/MC48)

**ANNEXE AU RAPPORT DE RECHERCHE  
RELATIF A LA DEMANDE DE BREVET BELGE NO.**

**B0 5917  
BE 9600055**

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

Lesdits membres sont contenus au fichier informatique de l'Office européen des brevets à la date du

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

26-02-1997

Document brevet cité au rapport de recherche	Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
US 5155275 A	13-10-92	AUCUN	
FR 1544560 A		SE 361310 B US 3452100 A	29-10-73 24-06-69
US 5232623 A	03-08-93	EP 0583768 A	23-02-94
US 5218147 A	08-06-93	EP 0555809 A JP 5271413 A	18-08-93 19-10-93
US 5206439 A	27-04-93	BR 9300234 A EP 0553797 A JP 5255235 A	24-08-93 04-08-93 05-10-93