

Wydano 13 października 1941

URZĄD PATENTOWY
w WARSZAWIE C08d, 3/14
OPIS PATENTOWY

Nr 30093

Kl. 39 b, 4/03

Silesia, Verein chemischer Fabriken, Saarau

396³, 3/14

**Sposób wytwarzania produktów kondensacji
o dużym ciężarze cząsteczkowym, zawierających siarkę**

Zgłoszono 20 stycznia 1939

Udzielono 1 października 1941

Pierwszeństwo: 1 lutego 1938 (Niemcy)

Produkty kondensacji posiadające właściwości kauczuku dają się wytwarzać, jak wiadomo, przez działanie wielosiarczków potasowców, amonu lub wapniowców na organiczne związki dwuchlorowcowe lub takie ciała organiczne, które reagują z wielosiarczkami w dwóch lub większej liczbie wiązań. Proponowano więc stosować alifatyczne dwuchlorowcowęgłowodory, mieszane aromatyczne węglowodory o co najmniej 2 atomach chlorowca w łańcuchu bocznym, dwuchlorowcoeter, kwas etylo-dwutiosiarkowy, dwumerkaptany etylu lub aldehydy.

Produkty kondensacji, otrzymane w ten sposób, odznaczają się między innymi dużą odpornością na działanie oleju i najróż-

niejszych rozpuszczalników organicznych, które działają silnie nagryzająco na kauczuk naturalny. Z tego względu te produkty kondensacji znalazły w technice wielostronne zastosowanie.

Wiadomo również, że produkty te wytwarza się w postaci silnie rozdrobnionej, np. w postaci zawiesiny wodnej, przy czym reakcje powyższe przeprowadza się np. w obecności środków rozszczepiających i koloïdów ochronnych. Wytworzona przy tym zawiesina zostaje zazwyczaj wymyta i skoagulowana kwasem. Skrzep walcuje się dalej na błamy i przerabia podobnie do naturalnego kauczuku.

W ten sposób otrzymuje się w ogólności plastyczne i elastyczne produkty końcowe,

podobne pod względem swych właściwości do kauczuku. Zmiana właściwości tych produktów była dotąd możliwa tylko w ograniczonym stopniu przez zmianę sposobu pracy, ponieważ należało się starać o to, by nie zachodził niższy stopień kondensacji, który daje częściowo oleiste, żywiczne lub maziste produkty, lecz by zachodziła kondensacja wyższego stopnia, przy której wytwarzają się produkty plastyczne i elastyczne. Wskutek tego właściwości tych produktów końcowych zależały od stopnia kondensacji. Okazało się przy tym, że te produkty końcowe odpowiadają wymaganiom pod względem ich plastyczności i elastyczności, jednak wielokrotnie nie odpowiadają innym wymaganiom, które mają również duże znaczenie przy stosowaniu tych produktów do najrozmaitszych celów technicznych. Do tych właściwości należy np. zdolność klejenia, która obniżała się zasadniczo w tym stopniu, w jakim właściwości plastyczne, a zwłaszcza elastyczne, polepszały się przy kondensacji wyższego stopnia.

Wymienione związki siarki o dużym ciężarze cząsteczkowym wytwarza się też według znanych sposobów pod postacią wodnych zawiesin, podobnych pod pewnym względem z wyglądu do mleka kauczukowego. Samo przez się zdawało się, że zawiesiny te, podobne do mleka kauczukowego, dadzą się zastosować w podobny sposób jak mleko kauczukowe do powlekania, impregnowania itd. Okazało się to jednak niemożliwe, gdyż nie udało się uzyskać w prosty sposób, jedynie przez wysuszenie zawiesin, swoistych warstw materiału. Tworzyły się bowiem łuski, nieśpoiste i pokryte rysami masy, które do wymienionych celów zupełnie się nie nadawały. Przypadek ten występuje szczególnie przy użyciu wielosiarczku etylenu, wytworzonego z dwuchloroetanu przez podstawienie go rozpuszczalnemu w wodzie czterosiarczkiem metalu. Produkt ten jest znany w technice pod nazwą handlową „Thiokolu A”

i jest najbardziej wartościowy ze wszystkich produktów tej grupy pod względem odporności na działanie rozpuszczalników, ponieważ nie rozpuszcza się w żadnym z rozpuszczalników organicznych. Produkt ten mógłby znaleźć specjalne zastosowanie do różnych celów pod postacią wodnych zawiesin w sposób podany i jedynie możliwy, gdyby nie zachodziła wymieniona powyżej wada tworzenia się rys podczas suszenia. Również i wodne zawiesiny innych ciał tej grupy wykazują tę samą wadę.

Obecnie wykryto, że produkty kondensacji o dużym ciężarze cząsteczkowym i o dowolnej zdolności klejenia można wytwarzać w sposób następujący. Działa się na dwuchlorowcowe związki organiczne lub inne ciała organiczne, które posiadają co najmniej dwa wiązania wchodzące w reakcję z nieorganicznym wielosiarczkiem, roztworami wielosiarczków w obecności małych ilości takich związków organicznych, których rodniki są podstawione tylko w jednym wiązaniu podstawnikiem ujemnym, a mogą ewentualnie zawierać inne nieujemne podstawniki. We wszystkich tych ciałach podstawnik ujemny jest powiązany zawsze jednym wiązaniem z rodnikiem organicznym. Te rodniki organiczne mogą więc reagować z wielosiarczkiem w tym jednym wiązaniu, a reakcja ta, w przeciwieństwie do przypadku użycia ciał podstawionych ujemnymi podstawnikami w dwóch lub większej liczbie wiązań, nie prowadzi do wytworzenia produktów kondensacji o dużym ciężarze cząsteczkowym.

Związkami takimi są np. jednochlorowcowe gwałtowniki, jak chlorek etylu, chlorek alylu, bromek etylu, chlorek benzylu; dalej chlorki kwasów, np. chlorek acetylu lub chlorek benzoylu; bezwodniki kwasowe, jak np. bezwodnik kwasu octowego; łatwo reagujące estry, np. siarczan metylu; kwasy organiczne, np. kwas octowy, jak również i związki, które zawierają grupę merkapt-

nową lub grupę kwasu tiosiarkowego.

Wykryto dalej, że stosując wodne zawiesiny wytworzonych w opisany sposób produktów kondensacji o dużym ciężarze cząsteczkowym, zawierających siarkę, można nimi powlekać, impregnować lub sklejać z doskonałym skutkiem przedmioty i materiały wszelkiego rodzaju.

Wpływ stosowanych w myśl wynalazku dodatków na przebieg reakcji i na właściwość produktu końcowego objawia się w tym, że otrzymane produkty są bardziej miękkie i bardziej spoiste. To też wodna zawiesina tych produktów kondensacji wysychając bezpośrednio tworzy spoiste, ciągliwe i elastyczne warstwy, posiadające dużą przyczepność do innych materiałów, jak również i dużą wytrzymałość dzięki własnej spoistości.

Nie było to do przewidzenia w obecnym stanie wiedzy, ponieważ mleko kauczukowe i podobne do niego zawiesiny wymienionej grupy ciał poza zewnętrznym podobieństwem różnią się zasadniczo od siebie o tyle, o ile poszczególne cząsteczki produktów kondensacji, zawierających siarkę, są znacznie większe od cząsteczek kauczukowych w mleku kauczukowym. Jest to już częściowo uwarunkowane przez sam nieorganiczny środek zawiesiny, który wpływać musi na rozdrobnienie w wodzie.

Przez odpowiednie dobranie ilości tych dodatków daje się uzyskać produkty o dowolnym stopniu miękkości, a zwłaszcza o dowolnej sile klejenia.

Jeżeli poddaje się reakcji np. chlorek etylenu w obecności 5% bromku etylu z roztworem czterosiarczku sodu, to otrzymuje się zawiesinę produktu kondensacji, z której po koagulacji wytwarza się miękka kleista żywica. Przy zawartości od $\frac{1}{2}$ — 1% bromku etylu powstaje zawiesina, której skrzep posiada tak samo wyraźną kleistość, jednak mniejszą znacznie miękkość. Przy zmniejszeniu zawartości bromku ety-

lu poniżej $\frac{1}{2}$ % zmniejsza się jeszcze bardziej siła klejenia i miękkość i wytworzone produkty są podobne pod względem swych właściwości do znanych produktów wytworzonych bez dodatku bromku etylu.

Produkty, wytworzone w opisany sposób, nadają się specjalnie jako masy klejące lub jako składniki mas klejących. Mogą one być stosowane same, jako takie, albo z dodatkiem ciał wypełniających, jak tlenku cynku, lub z dodatkiem innych odpowiednich ciał. W ten sposób wytworzone masy w rodzaju kitu po nałożeniu na kitowane powierzchnie itd. mogą być poddane korzystnie działaniu ciepła, pod którego działaniem twardnieją.

Masa taka nadaje się między innymi do klejenia przedmiotów wytworzonych ze znanych elastycznych produktów kondensacji o dużym ciężarze cząsteczkowym, zawierających siarkę, przed zastosowaniem działania ciepła. Za pomocą tej masy do klejenia dają się spajać bez ogrzewania przedmioty z takich produktów, które mogą być poddane później dodatkowo działaniu ciepła pod ciśnieniem. Za pomocą masy klejącej można kitować również np. szpary w murach, zwłaszcza o ile jest pożądana odporność na działanie ciał organicznych.

W celu nałożenia na powierzchnię dowolnego materiału powłoki odpornej na działanie rozpuszczalników pokrywa się tę powierzchnię raz lub kilka razy przez malowanie wymienioną zawiesiną, która w krótkim czasie wysycha na podłożu w zwykłej lub podwyższonej temperaturze na jednolitą błonę, dobrze przylegającą do podłoża, bez względu na to, czy podłoże to jest wykonane z cementu, metalu, drzewa, czy też z innego materiału.

Można również pokrywać np. materiały tkane, papier, lub tekturę tymi zawiesinami o dowolnym stężeniu za pomocą odpowiednich urządzeń do malowania lub nakładania, uzyskując nie tylko nieprzepuszczające związków organicznych powłoki, ale

np. i tkaniny całkowicie przesycone zawieszoną.

Do wytwarzania mas klejących można stosować zawiesziny albo bezpośrednio, albo w mieszaninie z wypełniaczami, zarówno takimi, jakie same wiążą, jak np. z cementem lub podobnymi ciałami, jak i takimi, jakie same nie wiążą. A więc np. zawieszina o wilgotności 50%, wytworzona z 1 mola dwuchloroetanu i 1 mola wielosiarczku z dodatkiem 0,01 mola bromku etylu, zmieszana z 10%, licząc na substancję suchą, kredy, kaolinu lub cementu, daje kit, nadający się do łączenia ze sobą kamieni, płyt cementowych, a także drzewa, tektury itd., i bardzo odporny na działanie rozpuszczalników organicznych. Powłoki, impregnacje i masy klejące mogą być wytwarzane w zwykłej temperaturze, a także mogą być poddawane obróbce cieplnej. Zawiesziny te można stosować zarówno same, jak i w mieszaninie z najróżnorodniejszymi materiałami.

Powłoki i impregnacje, wytworzone z samych tylko zawieszin bez stosowania zwiększonej temperatury, posiadają na powierzchni częściowo pewną lepkość, która w pewnych przypadkach nie jest pożądana. Można ją usunąć dodając do zawiesziny ciała wypełniających, np. sadzy, kaolinu itd. W ten sposób przez zwykłe wysuszenie zawiesziny na podłożu uzyskuje się jednorodną, silnie trzymającą się podłoża powłokę, nie lepłą się na powierzchni. Zamiast sadzy i kaolinu można stosować też czerwień żelazną (tlenek żelaza), minię, proszek glinowy i inne ciała, używane w technice lakierniczej i malarskiej. Uzyskuje się wtedy powłoki suche, szczególnie dobrze nadające się do ochrony metali, zwłaszcza żelaza. Mieszanina wymienionych już wyżej zawieszin np. z 10 częściami czerwieni żelaznej lub minii, obliczonymi w stosunku do suchej substancji zawiesziny, daje bardzo dobre i odporne na wszelkie działania powłoki ochronne części żelaznych lub powło-

ki wewnętrzne zbiorników żelaznych, odporne na działanie rozpuszczające benzenu, benzyny itd., które dzięki temu nie ulegają szkodliwemu działaniu zawartych w nich cieczy organicznych.

Mieszaniny przytoczonych zawieszin z wypełniaczami, np. z sadzami, kredą, kaolinem, przyspieszaczami wulkanizacyjnymi itd., z małą domieszką tlenku cynku mogą być utwardzane przez ogrzewanie do wyższych temperatur, np. do temperatury 140°C przez 30 minut; po takiej obróbce nie lepią się na powierzchni, a mimo to trzymają się materiału, na który zostają nałożone, z niemniejszą siłą, nie wykazują porowatości, o ile ogrzewanie było przeprowadzone bez stosowania zewnętrznego ciśnienia.

Materiały tkane, taśmy papierowe itd., powleczone lub impregnowane wymienionymi środkami odpornymi na działanie rozpuszczalników, dają się ze sobą sklejać w podwyższonej temperaturze, np. po ogrzaniu do 70 — 80°C, i przy zastosowaniu niewielkiego tylko ciśnienia. Podobnie mocne połączenie daje się osiągnąć również w ten sposób, że przedmioty świeżo pokryte zawieszinami suszy się w zetknięciu ze sobą.

Zawiesziny te zarówno z wypełniaczami, jak i bez nich, dają się nakładać przez rozprowadzanie, natryskiwanie lub malowanie pędzlem. Można też w nich zanurzać przedmioty przeznaczone do pokrycia. Materiały, które mają być impregnowane, można też mieszać w odpowiednich urządzeniach z zawieszinami, a następnie nadawać im kształt i suszyć. W każdym przypadku uzyskuje się powłoki, impregnacje i sklejenia odporne na działanie wielu materiałów organicznych, wykazujące poza tym dużą odporność na działanie wilgoci, wpływów atmosferycznych i ozonu oraz nieprzepuszczające wszelkiego rodzaju gazów, ponieważ materiał ten tworzy jednorodne masy lub błony pozbawione porów i rys. Można nakładać jedna na drugą dowolną liczbę

warstw tego samego materiału lub też można suszyć warstwy zawieszin z wypełniającami lub bez nich kolejno jedną po drugiej, łącząc je ściśle ze sobą, a także można zestawiać te materiały z warstwami innych materiałów, jak np. warstwy z elastycznych produktów kondensacji o dużym ciężarze cząsteczkowym, zawierających siarkę, ze sztucznym lub naturalnym kauczukiem itd. Odpowiednio do dodatków można wytwarzać powłoki przejrzyste lub nieprzejrzyste, a także dowolnie zabarwione. Takie powłoki nadają się również do takich ciał, jakie same nie są czułe na działanie względnie nie przepuszczają organicznych ciał zarówno stałych, ciekłych, par lub gazów, jak np. kauczuk lub wytworzone z niego przedmioty. Przyczepność powłok do przedmiotów kauczukowych jest tak samo dobra.

Powłoki, impregnacje i sklejenia przytoczonych rodzajów umożliwiają wytwarzanie wszelkiego rodzaju artykułów bardzo odpornych na działanie ciał organicznych, np. powłok ochronnych i ubrań ochronnych, osłon ochronnych, materiałów uszczelniających itd., oraz pokrywanie i wykładanie dowolnie dużych płaszczyzn, ciał lub pomieszczeń, wykonanych z dowolnych materiałów.

Przykład I. Poddaje się reakcji 1 kg chlorku etylu, zmieszanego z 3,2 gr chlorku etylu lub z 5,45 gr bromku etylu, z wodnym roztworem 1,740 kg czterosiarczku sodu o ciężarze właściwym około 1,2 — 1,3 w obecności 60 gr świeżo strąconego wodorotlenku magnezu; powstałą zawiesinę wymywa się. Koagulacja, przeprowadzona w znany sposób za pomocą kwasów, daje produkt o dobrej sile klejenia. Przez bezpośrednie powleczenie wodną zawiesiną przedmiotu (powierzchni metalowej, tkaniny, drzewa, papieru itd.) i wysuszenie uzyskuje się spoistą powłokę w rodzaju kauczuku, silnie przywierającą do podłoża.

Przykład II. Działa się 1 kg chlorku etylenu z 11 gr bromku etylu na 1,740 kg

czterosiarczku sodu w roztworze wodnym, w obecności 60 g wodorotlenku magnezu. Powstałą zawiesinę wymywa się. Produkt kondensacji, otrzymany przez koagulację pod działaniem kwasu, posiada dobre właściwości klejenia, przywiera mocno do przedmiotów z dowolnego materiału, na które zostaje nałożony w dowolny sposób. Sama zawiesina wodna, nałożona na podłoże, tworzy spoistą i lepką błonę, nie dającą się zdjąć z podłoża.

Przykład III. 1 kg chlorku etylenu i 12,6 gr chlorku benzylu poddaje się reakcji z 1,740 kg czterosiarczku sodu w roztworze wodnym w obecności wodorotlenku magnezu. Właściwości produktu, wydzielonego z powstałej zawiesiny przez koagulację, są zbliżone do właściwości produktu opisanego w przykładzie I. Wodna zawiesina produktu kondensacji może być też stosowana bezpośrednio do sklejania przedmiotów (z drzewa, papieru itd.). Sklejone przedmioty poddaje się najlepiej cieplnej obróbce (30 minut w temperaturze 140°C), ażeby uzyskać większą spoistość.

Przykład IV. 1 kg chlorku etylenu, do którego dodano 12,6 g siarczanu metylowego, po przereagowaniu z 1,740 kg czterosiarczku sodu w wodnym roztworze w obecności wodorotlenku magnezu daje produkt podobny pod względem swych właściwości do produktu opisanego w przykładzie II. Wodna zawiesina tego produktu kondensacji bez dalszych dodatków może być nakładana na paski papieru lub podobnego materiału. W ten sposób powstają po wysuszeniu błony mocno związane z podłożem, pozbawione porów i posiadające wymienione właściwości pod względem działania na nie ciał organicznych.

Przykład V. 1 kg chlorku etylenu z domieszką 10,2 g bezwodnika kwasu octowego lub 10,4 g chlorku benzoylu po przereagowaniu z 1,740 kg czterosiarczku sodowego w roztworze wodnym w obecności wodorotlenku magnezu daje produkt podobny

do opisanego w przykładzie II. Jeżeli wodną zawiesinę zmiesza się z 5 częściami sadzy i 5 częściami kaolinu w stosunku do 100 części suchej substancji zawiesiny produktu kondensacji i mieszaniną tą pokryje dowolne podłoże, np. tkaninę, papier lub podobny materiał, to uzyskuje się po wysuszeniu powłokę nieprzenikliwą i nie lepłą się na powierzchni.

Przykład VI. 1 kg chlorku etylenu, do którego dodano 50 g lodowego kwasu octowego, po przereagowaniu z 1,740 kg czterosiarczku sodowego w roztworze wodnym w obecności wodorotlenku magnezu daje produkt podobny do opisanego w przykładzie I. Wodną zawiesinę można też mieszać w stosunku 100 części suchej substancji produktu kondensacji z 10 częściami sadzy, 10 częściami tlenku cynku, 0,3 części dwusiarczku dwubenzenotioazolyłu i 0,15 części dwusiarczku czterometyloxiomocznika, mieszaniną tą pokrywać dowolne podłoże lub powierzchnie i ogrzewać w ciągu 30 minut do 140°C. Otrzymuje się w ten sposób powłokę lub impregnację mocno połączoną z podłożem, nieprzenikliwą i nie lepłą się na powierzchni. Jeżeli mieszanina ta nie zawiera sadzy, to przy pokrywaniu nią cienkich tkanin uzyskuje się przejrzystą, bardzo gładką i miękką błonę.

Przykład VII. Zawiesinę chlorku etylenu i wielosiarczku sodu, produktu kondensacji, znanego pod nazwą handlową

„Thiokol A“, która sama po wysuszeniu nie tworzy spójnej powłoki, miesza się z równą, w stosunku do suchej substancji zawiesiny, ilością produktu kondensacji według niniejszego opisu. Mieszanina taka po wysuszeniu na podłożu np. z tkaniny lub z metalu tworzy powłokę spójną i mocno przylegającą do podłoża. Taka sama powłoka może być wytworzona z mieszaniny obydwóch zawiesin, do której dodano ciał wypełniających, wymienionych w przykładach poprzednich.

Z a s t r z e ż e n i e p a t e n t o w e .

Sposób wytwarzania produktów kondensacji o dużym ciężarze cząsteczkowym, zawierających siarkę, przez reakcję nieorganicznych rozpuszczalnych w wodzie wielosiarczków ze związkami organicznymi, zawierającymi co najmniej w dwóch wiązaniach reszty ujemne, znamienny tym, że reakcję przeprowadza się w obecności takich związków organicznych, których rodniki są podstawione ujemnym podstawnikiem tylko w jednym wiązaniu, a ewentualnie mogą posiadać inne nie ujemne podstawniki.

Silesia,
Verein chemischer Fabriken
Zastępca: inż. Cz. Raczyński
rzecznik patentowy