

Warszawa, 21 września 1936 r.

URZĄD PATENTOWY



C 08h 3/00

RZECZYPOSPOLITEJ POLSKIEJ OPIS PATENTOWY

Nr 23440.

Dr. Alexander & Posnansky
(Berlin-Köpenick, Niemcy).

Kl. 39 b, 11.

39 b⁶ 3/00

Sposób przyłączania siarki do związków alifatycznych o wiązaniach podwójnych lub potrójnych.

Zgłoszono 25 marca 1935 r.

Udzielono 25 czerwca 1936 r.

Pierwszeństwo: 26 marca 1934 r. (Niemcy).

Przedmiotem niniejszego wynalazku jest sposób przyłączania siarki do związków alifatycznych o wiązaniach podwójnych lub potrójnych lub ułatwiania polimeryzacji takich związków w obecności siarki. Sposób według niniejszego wynalazku posiada w porównaniu ze znanymi sposobami liczne zalety i jest opisany najpierw w związku z wytwarzaniem siarkowanych olejów (faktisu).

Dotychczas wytwarza się faktis zwykle zapomocą obróbki roślinnych lub zwierzęcych olejów siarką na gorąco. Otrzymane produkty posiadają tę wadę, iż są silnie zabarwione (bronzowy faktis), co stanowi przeszkodę przy stosowaniu ich do jasnych

wyrobow kauczukowych. Inny sposób polega na tem, że materiały wyjściowe traktuje się na zimno chlorkiem siarki. Tworzą się przytem jasne produkty (biały faktis), zawierające jednakże chlor, co jest często niepożądane przy dalszej przeróbce.

Wady powyższe usuwa się w myśl niniejszego wynalazku w ten sposób, iż zamiast siarki lub chlorku siarki stosuje się jednocześnie siarkę i siarkowodór. W ten sposób udaje się uzyskać jasny faktis, niezawierający chloru. Dobrze jest stosować temperatury powyżej 100°C i ułatwiać reakcję przy pomocy katalizatorów. Jako katalizatorów używa się zasadowych lub innych substancyj, rozpuszczalnych nieco w

oleju i działających jako przenośnik siarki. Zasady nie powinny podczas reakcji działać na olej zmydlająco. Można stosować jako zasady np. amonjak, hydrazyny, aminy alifatyczne, aminy aromatyczne, aminy heterocykliczne, piperydyny, amidy kwasowe i t. d., ponadto znane środki, przyspieszające wulkanizację, jak guanidyny, dwu- albo trzykrotnie podstawione siarczki tiurazynowe, cykloheksyloetyloaminy i podobne związki. Katalizatory można stosować oddzielnie albo w mieszaninie, ewentualnie w obecności stałych lub ciekłych środków wypełniających lub olejów mineralnych.

Siarkowodór, potrzebny do reakcji, można stosować jako taki w dowolnej postaci, albo można stosować związki, wydzielające podczas reakcji siarkowodór, np. wodorosiarczki amonu. Sposób niniejszy nie ogranicza się tylko do wyrobu faktisu, lecz można go stosować ogólnie tam, gdzie chodzi o przyłączenie siarki do związków alifatycznych o wiązaniu podwójnym lub potrójnym lub też o polimeryzację takich związków w obecności siarki, np. przy przyłączaniu siarki do takich olejów roślinnych, zwierzęcych lub mineralnych, które służą do wyrobu mydeł lub środków impregnacyjnych albo do wyrobu produktów, stosowanych do wyrobu powłok, ponadto do mianasyconych alkoholi i estrów szeregu terpenowego, olejów eterycznych, octanu winylowego i podobnych związków. Produkty, poddawane siarkowaniu, można traktować jako takie albo w roztworze lub zawiesinie. Sposób według wynalazku niniejszego nadaje się zwłaszcza przy wytwarzaniu wyrobów gumowych z kauczuku oraz produktów wulkanizowanych z balaty lub gutaperki.

Siarkowanie kauczuku można skutecznie np. w ten sposób, iż warstewki kauczuku, zawierające potrzebne dodatki, jak siarkę, faktis i t. d., otrzymane z roztworów przez wyparowanie rozpuszczalnika

albo z mleka kauczukowego, ogrzewa się umiarkowanie w atmosferze siarkowodoru. Według panujących pojęć następuje przy wulkanizowaniu siarką lub chlorkiem siarki przyłączenie tych produktów przy wiązaniach podwójnych. Przy przeprowadzaniu sposobu według wynalazku niniejszego wulkanizacja polega prawdopodobnie na reakcji addycyjnej między podwójnymi wiązaniami i wytworzonemi (katalitycznie) wodorosiarczkami. Zamiast mieszaniny siarki i siarkowodoru do wyrobu jasnego faktisu można stosować również związki, które zawierają oba składniki, np. wodorosiarczki. Dobrze jest przy wytwarzaniu i stosowaniu wodorosiarczków używać substancji stabilizujących, zwłaszcza zwiększających napięcie powierzchniowe, których punkty wrzenia mogą ewentualnie znajdować się poniżej temperatury siarkowania, dzięki czemu przy reakcji siarkowania substancje te wyparowują. Jako środki tego rodzaju można stosować zwłaszcza chlorowcowęglowodory, np. czterochlorowcooctan, bromek metylenu, dwuchloroetylen, dwuchlorooctan i inne.

Przy stosowaniu wodorosiarczków do wyrobu faktisu następuje wydzielanie się siarki. Takim faktisem, zawierającym wolną, zdatną do reakcji siarkę, można bez dalszego dodatku siarki wulkanizować kauczuk, przyczem pobieranie siarki przez kauczuk zachodzi bez trudu.

Sposób według wynalazku niniejszego, dotyczący przyłączania siarki do związków alifatycznych o wiązaniach podwójnych lub potrójnych przez traktowanie siarką i siarkowodorem albo wodorosiarczkami, można stosować również do wytwarzania tylko częściowo siarkowanych olejów, które stosuje się jako takie, albo poddaje dalszej przeróbce znanymi sposobami (chlorkiem siarki) albo sposobem według wynalazku niniejszego. Jeśli np. do olejów dodać taką ilość siarki lub siarkowodoru albo wodorosiarczku, jaka wystar-

cza do wytworzenia stałych produktów, albo jeśli przerywa się zabieg siarkowania przedwcześnie, otrzymuje się gęsty, prawie niezabarwiony olej, z którego ewentualnie można odsączyć zawarty nadmiar siarki. Powyższy olej można stosować do wyrobu środków do wytwarzania powłok lub do impregnacji.

Sposób ten posiada tę zaletę, iż przyłączanie siarki można skuteczniać w niższych temperaturach, niż w dotychczas znanych sposobach, przez ogrzewanie z siarką, tak że w przypadkach, gdy produkty wyjściowe nie wytrzymują wyższych temperatur, możliwe jest siarkowanie tylko sposobem według wynalazku niniejszego. Temperatura oraz czas trwania reakcji są zależne od rodzaju poszczególnych produktów i można je oznaczyć łatwo w każdym przypadku.

Sposób według wynalazku niniejszego, w zastosowaniu do wytwarzania faktisu, posiada tę zaletę, że pozwala na otrzymywanie produktów jasnych, niezawierających chloru, i nadaje się do wytwarzania jasnych produktów kauczukowych, wulkanizowanych zarówno na zimno, jak na gorąco.

Okazało się ponadto, iż substancje, służące jako katalizatory, działają przyspieszająco na polimeryzację nawet w temperaturze zwykłej zarówno przy wytwarzaniu faktisu brązowego znanym sposobem, jak i przy wytwarzaniu jasnego faktisu sposobem według wynalazku niniejszego.

Przykład I. 100 kg oleju rycynowego, zmieszanego z 21 kg siarki i 1 kg katalizatora, np. dwusiarczku czterometyliura, traktuje się silnym strumieniem siarkowodoru w temperaturze 150°C. Po skrzepnięciu masy pozostawia się ją w temperaturze 130°C, aż polimeryzacja osiągnie pożądany stopień. Dalsza przeróbka jest taka sama, jak przy wytwarzaniu brązowego faktisu. Otrzymany produkt w grubej warstwie prześwieca czerwono,

po zmieleniu posiada barwę żółto-pomarańczową.

Przykład II. 100 kg oleju rzepakowego zadaje się powoli 35 kg mieszaniny, składającej się z 90% surowych wodorosiarczków i 10% chlorowanego węglowodoru alifatycznego, np. czterochlorooctanu, w temperaturze 150°C, silnie mieszając. Reakcja jest dość silnie egzotermiczna i w tej temperaturze szybko dochodzi do końca. Olej staje się stopniowo gęstszy, aż w końcu krzepnie stosunkowo szybko, tworząc słabożółtą elastyczną masę, która w zależności od stopnia czystości użytych wodorosiarczków zawiera zmienne ilości wolnej siarki. Dolna granica zawartości wolnej siarki wynosi około 8%. Dzięki regulowaniu szybkości dodawania wodorosiarczków można prowadzić reakcję tak, aby nie wydzielał się siarkowodor.

Przykład III. Obróbkę przeprowadza się w tych samych warunkach, jak podano w przykładzie II, lecz zamiast 35 kg stosuje się tylko 25 kg mieszaniny siarkującej. Otrzymuje się przytem przy ochładzaniu żółty, gęsty olej, z którego krystalizuje siarka. Produkt po odsączeniu od wykrystalizowanej siarki można ponownie ogrzać do 145°C i przerabiać z 10 — 15 kg mieszaniny siarkującej na faktis, w którym zawartość wolnej siarki spada do 3%. Temperaturę utrzymuje się na jednakowym poziomie przez chłodzenie, aż masa powoli zgęstnieje i następnie nagle skrzepnie. Reakcja dobiega do końca przy powolnym chłodzeniu produktu. Następnie masę przerabia się, jak zwykły faktis. Otrzymuje się produkt, który po zmieleniu jest prawie bezbarwny, a w grubej warstwie — jasnożółty, przeświecający, bez czerwonego odcienia.

Jeśli z gęstego oleju nie odsączy się siarki, lecz ogrzewa dłuższy czas, wówczas siarka zostaje związana i produkt przybiera barwę jasnobronzową. Otrzymuje się faktis jasnobronzowy. Jeśli natomiast dal-

sze ogrzewanie uskutecznia się w obecności siarkowodoru i katalizatorów, otrzymuje się bardzo jasny produkt.

Przykład IV. 1 kg estru etylowego kwasu cynamonowego zadaje się 100 g siarki i 5 g piperydiny, jako katalizatorem. Przy wprowadzaniu siarkowodoru reakcja zaczyna się w temperaturze 60°, podczas gdy przy znanem siarkowaniu siarką reakcja następuje powyżej 220°C.

W tych samych warunkach i w ten sam sposób reaguje np. styrol.

Zastrzeżenia patentowe.

1. Sposób przyłączania siarki do związków alifatycznych o wiązaniach podwójnych lub potrójnych, w zastosowaniu np. do wulkanizacji kauczuku, gutaperki lub balaty, albo do wyrobu stałego lub ciekłego faktisu jasnego, znamienny tem, że na związki te działa się równocześnie siarkowodorem i siarką.

2. Sposób według zastrz. 1, znamienny tem, że przyłączanie siarki uskutecznia się w obecności środków zasadowych lub innych, działających jako przenośniki siarki.

3. Sposób według zastrz. 1 i 2, znamienny tem, że jako przenośniki siarki stosuje się amonjak, hydrazyny, aminy alifatyczne (np. putrescynę), aminy aromatyczne (np. ester aminowy kwasu benzoowego), aminy heterocykliczne (np. aminopirydynę), piperydiny, amidy kwasowe, a również środki, znane jako środki, przyspieszające wulkanizację, np. dwu- albo trójpodstawione guanidyny, tiuram-

siarczki, cykloheksyloetyloaminy, oddzielnie albo zmieszane ze sobą.

4. Sposób według zastrz. 1 i 2, w zastosowaniu do wytwarzania faktisu, znamienny tem, że produkty wyjściowe poddaje się działaniu wodorosiarczków.

5. Sposób według zastrz. 4, znamienny tem, że działanie wodorosiarczkami przeprowadza się w obecności środków stabilizujących, stosowanych w ilości mniejszej niż ilość wodorosiarczków, np. w obecności środków, zwiększających napięcie powierzchniowe, np. chlorowanych węglowodorów alifatycznych.

6. Sposób według zastrz. 5, znamienny tem, że stosuje się środki stabilizujące o punkcie wrzenia, niższym od temperatury reakcji między produktami wyjściowymi i wodorosiarczkami.

7. Sposób według zastrz. 3 — 6, znamienny tem, że reakcję przeprowadza się w temperaturze powyżej 100°C.

8. Sposób według zastrz. 4 — 6, znamienny tem, że produkty wyjściowe traktuje się najpierw wodorosiarczkami a następnie wulkanizuje do końca zapomocą siarkowodoru ewentualnie z dodatkiem katalizatorów.

9. Sposób według zastrz. 1 — 8, znamienny tem, że siarkowanie uskutecznia się w obecności stałych lub ciekłych środków wypełniających lub olejów mineralnych.

Dr. Alexander & Posnansky.

Zastępca: Inż. F. Winnicki,
rzecznik patentowy.