

URZĄD PATENTOWY w WARSZAWIE OPIS PATENTOWY

Nr 29382.

Kl. 12 o, 23/03.

Carl Blank K.-G. Verbandpflasterfabrik, Bonn n. Renem.

COŻc, 149/12
11

Sposób wytwarzania wielosiarczków zasad organicznych oraz ich roztworów.

Zgłoszono 6 kwietnia 1938 r.

Udzielono 12 listopada 1940 r.

Pierwszeństwo: 28 czerwca 1937 r. (Niemcy).

Do różnych celów w technice i medycynie ważne jest wprowadzanie siarki w warstwę powierzchniową zwierzęcych i roślinnych tkanek i innych materiałów. Zwłaszcza stosuje się od dawna do leczenia pewnych chorób skórnych, np. grzybicy lub wyprysku łojotokowego (leczenia seborrhoicum), siarkę w postaci maści siarkowych, mydeł siarkowych, mieszanin siarkowych otrzymywanych przez wstrząsanie itd. Aby siarka działała, musi ona być wprowadzona możliwie w jak najdokładniejsze zetknięcie ze skórą, a jej działanie jest tym skuteczniejsze, im głębiej siarka działa w skórze. Jest jednak rzeczą jasną, że cząstki siarki, zawarte w maściach i mydlach, jak również w zawiesinach koloidalnych, wytwarzanych ze strą-

canej siarki, nie mogą wnikać w skórę. Aby to osiągnąć, należy siarkę wprowadzać w stanie rozpuszczonym, to znaczy w postaci rozproszonej, w zetknięcie ze skórą, przy czym stosowany rozpuszczalnik musi mieć tę właściwość, że łatwo wnika wraz z rozpuszczoną siarką w skórę. Oczywiście rozpuszczalnik musi być nieszkodliwy i dać się wymywać wodą. Ponieważ dla siarki pierwiastkowej nie znaleziono rozpuszczalnika, posiadającego takie właściwości i rozpuszczającego siarkę w dostatecznej ilości, starano się od dłuższego czasu wytworzyć związki siarkowe, rozpuszczalne w odpowiednich rozpuszczalnikach i wywierające działanie wolnej siarki. Trudności polegają jednak na tym, że takie związki albo są słabo rozpuszczal-

ne w stosowanych rozpuszczalnikach, albo też siarka tworzy taki związek, że nie może wywierać właściwego działania.

Związkami, posiadającymi żądane właściwości, są wielosiarczki amonowe, otrzymywane w wodnym roztworze, gdy siarkę rozpuszcza się w roztworze siarczku amonowego. Przy tym jedna cząsteczka siarczku pobiera do czterech atomów siarki, które zostają znowu wydzielone przy rozcieńczeniu wodą lub przez utlenienie tlenem z powietrza albo za pomocą słabych kwasów. Przy zetknięciu ze skórą wnika ten roztwór wielosiarczku w skórę, a siarka wydziela się w skórze wskutek jej kwasnej reakcji oraz pod działaniem powietrza i wody. Stosowaniu środka tego w praktyce przeszkadza jednak niestałość roztworu, wstrętny zapach i działanie niszczące włosy.

W celu osiągnięcia trwałego preparatu wielosiarczkowego zmydlano tłuszcze wielosiarczkiem sodu. Otrzymywane stałe mydła zawierają wielosiarczek sodu. Pożądany cel nie był jednak osiągnięty, ponieważ mydło, zanim zetknie się z skórą, musi być rozpuszczone w wodzie, przy czym siarka w postaci wielosiarczku wydziela się już w postaci koloidalnej. Z skórą nie styka się więc właściwy roztwór siarki lub związku siarkowego, lecz tylko zawiesina koloidalna, której cząsteczki siarki w ogóle nie wchodzi w dokładne zetknięcie z skórą i z tego powodu nie mogą nigdy wnikać w skórę.

Aby mimo wszystko wyzyskać doskonałe działanie wielosiarczków, powstało dążenie wytworzenia wielosiarczków, z których można by uzyskać trwałe roztwory, a w których

1) wielosiarczek byłby zawarty w stanie nie rozłożonym,

2) jego zapach nie uniemożliwiałby używania roztworu,

3) stopień zasadowości roztworu nie przekraczałby znacznie wartości $p_H = 9$,

4) które nie wywierałyby działania niszczącego włosy,

5) w których rozpuszczalnik byłby nieszkodliwy, dobrze był pochłaniany przez skórę, dawałby się mieszać z wodą i wymywać za pomocą wody.

Łatwo można wytwarzać wielosiarczki różnych alkyloamin. Mają one jednak w porównaniu z wielosiarczkiem amonu jeszcze wstrętniejszy zapach i większy stopień zasadowości. Zasadowość innych pochodnych amonu, np. glikokolu, aniliny, dwumetyloaniliny albo pirydyny, jest tak znikoma, że nie tworzą one w ogóle wielosiarczków. Okazało się jednak, że z oksyalkyloamin, a zwłaszcza z trójoksyetyloaminy, stanowiącej główny składnik trójetanolaminy technicznej, w pewnych warunkach można wytwarzać wielosiarczki, posiadające wszystkie wymagane właściwości. Można również wytwarzać także trwałe roztwory za pomocą rozpuszczalników, np. wody, alkoholu, gliceryny, i środków rozcieńczających, nadających się do tego celu.

Wytwarzaniu wielosiarczku z trójetanolaminy przez traktowanie jej siarką i siarkowodorem przeszkadza duża gęstość trójetanolaminy. Przeszkadza ona również w mieszaniu wytwarzanego preparatu, przy czym mieszanina reakcyjna staje się coraz gęstsza, aż do zestalenia się. Trudność ta może być według wynalazku usunięta w dwojaki sposób.

1) W razie podniesienia temperatury, w której przeprowadza się reakcję, do 60 — 80°C gęstość masy reakcyjnej zmniejsza się tak, iż reakcja ma szybki przebieg, a poza tym nie następuje w tej temperaturze rozkład lub inna szkodliwa reakcja uboczna. Następnie wytwarza się wielosiarczek trójetanolaminowy. przez zawieszenie w trójetanolaminie potrzebnej ilości drobnorozdzielonej siarki i doprowadza w temperaturze około 70°C siarkowodór, aż do rozpuszczenia siarki. Nad-

miar siarkowodoru, dostrzegalny za pomocą powonienia, może być usunięty przez odsysanie. Zależnie od ilości dodanej siarki otrzymuje się wielosiarczki o mniejszej lub większej zawartości siarki, a przy nadmiarze trójetanoloaminy — mniej lub bardziej rozcieńczony roztwór.

2) Opisany proces można przeprowadzać także w temperaturze pokojowej, jeśli gęstość masy reakcyjnej zmniejszy się przez dodanie wody. Przy tym należy dbać o to, aby woda działała hydrolizująco. Zbyt duża ilość wody uniemożliwia tworzenie się wielosiarczkwów względnie rozkłada wytworzony wielosiareczek z wydzieleniem siarki. Można jednak dodać określoną ilość wody, która nie będzie przeszkadzać tworzeniu się wielosiarczku w potrzebnym stężeniu, a będzie jednocześnie zmniejszać dostatecznie gęstość. Najodpowiedniejsze okazało się rozcieńczanie jednego mola trójetanoloaminy dwoma molami wody. Przez doprowadzenie siarkowodoru zostaje w temperaturze pokojowej przy takim dodatku wody łatwo rozpuszczony 1 gram atom siarki na 1 mol trójetanoloaminy. Przy większym rozcieńczeniu zostaje ta ilość siarki całkowicie rozpuszczona tylko w podwyższonej temperaturze, lecz część wytrąca się z powrotem przy ochładzaniu.

Zamiast wody lub trójetanoloaminy można do rozcieńczenia stosować z dobrym wynikiem także ciekłe mydło, najlepiej mydło trójetanoloaminowe. Nadaje się do tego celu także półciekłe mydło ciastowate. Można również stosować do rozcieńczania alkohol etylowy, metylowy i glicerynę z jednoczesnym dodatkiem wody.

Próby z jednoetanoloaminą, dwuetanoloaminą oraz mieszanymi oksyalkyloaminami i alkylooksyalkyloaminami wykazały, że zachowują się one w zastosowaniu do wspomnianego celu podobnie jak trójetanoloamina, jednakże za pomocą jednoetanoloaminy można bez wprowadzania siarkowodoru na ciepło rozpuszczać siar-

kę, przy czym wytwarza się siarkowodór in statu nascendi, a także w zwykłej temperaturze można wytwarzać trwałe roztwory.

Roztwory wielosiarczkwów oksyalkyloaminowych, zwłaszcza wielosiarczku trójetanoloaminowego w trójetanoloaminie, wodzie lub ciekłym mydle, wytworzone według opisanego sposobu, tworzą przezroczyste, trwałe czerwonobrazowe ciecze o bardzo słabym zapachu, nie działające niszcząco na włosy i o wartości p_H odpowiadającej łagodnemu mydłu toaletowemu. Za pomocą wody, powietrza lub słabych kwasów, np. kwaśnej reakcji skóry, zostaje natychmiast wydzielona wielosiarczkowa siarka.

W celu nadania roztworom trwałości i przechowywania ich przy dostępie powietrza można dodawać siarczynów oraz siarczynu amonowego lub oksyalkyloamonowego, najlepiej siarczynu trójetanoloaminowego, otrzymywanego przez wprowadzanie dwutlenku siarki do trójetanoloaminy.

Przykład I. Z 32 g kwiatu siarczanego wytwarza się zawiesinę w 150 g technicznej trójetanoloaminy. W temperaturze około 70°C wprowadza się siarkowodór. Otrzymuje się przezroczystą czerwonobrazową ciecz, składającą się głównie z roztworu wielosiarczku oksyalkyloaminowego w nadmiarze trójetanoloaminy.

Przykład II. Do zawiesiny wytworzonej z 32 g kwiatu siarczanego w 150 g trójetanoloaminy dodaje się 36 g wody. W temperaturze pokojowej doprowadza się siarkowodór, aż do zupełnego rozpuszczenia siarki. Ewentualny nadmiar siarkowodoru, dostrzegalny przez zapach, usuwa się przez odsysanie. Wytworzony produkt stanowi stężony roztwór wielosiarczkwów oksyalkyloaminowych w mieszaninie trójetanoloaminy i wody.

Przykład III. 15 g roztworu wielosiarczku, wytworzonego według przykładu I, miesza się z 15 g trójetanoloaminy.

Do mieszaniny tej dodaje się 100 g mydła trójetanoloaminowego. Wytworzony produkt stanowi roztwór wielosiarczków oksyalkyloaminowych rozcieńczony za pomocą trójetanoloaminy i ciekłego mydła trójetanoloaminowego.

Przykład IV. Sposób przeprowadza się jak w przykładzie III, z tą różnicą, że zamiast 15 g produktu, otrzymywanego według przykładu I, stosuje się 17 g roztworu otrzymywanego według przykładu II. Otrzymany produkt odpowiada produktowi otrzymywanemu według przykładu III, lecz zawiera więcej wody.

Przykład V. Sposób przeprowadza się jak w przykładzie III i IV, z tą różnicą, że trójetanoloaminę zastępuje się taką samą ilością siarczynu trójetanoloaminowego, otrzymywanego przez zubożenie trójetanoloaminy dwutlenkiem siarki.

Zastrzeżenia patentowe.

1. Sposób wytwarzania wielosiarcz-
ków zasad organicznych oraz ich roztwo-
rów, znamienny tym, że oksyalkyloaminy

lub ich mieszaniny traktuje się siarką i siarkowodorem, ewentualnie po uprzednim lub późniejszym dodaniu odpowiedniego rozpuszczalnika, np. wody, alkoholu, gliceryny.

2. Sposób według zastrz. 1, znamienny tym, że trójetanoloaminę techniczną traktuje się siarką i siarkowodorem w temperaturach 50 — 100°C.

3. Sposób według zastrz. 1 i 2, znamienny tym, że w celu osiągnięcia żadanego rozcieńczenia dodaje się wody (około 2 moli).

4. Sposób według zastrz. 1 — 3, znamienny tym, że zamiast wody lub trójetanoloaminy stosuje się do rozcieńczenia ciekłe mydło, zwłaszcza mydło trójetanoloaminowe.

5. Sposób według zastrz. 1 — 4, znamienny tym, że dodaje się siarczynu trójetanoloaminowego.

Carl Blank K.-G.
Verbandpflasterfabrik.
Zastępca: inż. F. Winnicki,
rzecznik patentowy.