

POLSKA
RZECZPOSPOLITA
LUDOWA



URZĄD
PATENTOWY
PRL

OPIS PATENTOWY PATENTU TYMCZASOWEGO

81369

Patent tymczasowy dodatkowy
do patentu _____

Zgłoszono: 04.04.1972 (P. 154527)

Pierwszeństwo: _____

Zgłoszenie ogłoszono: 31.05.1973

Opis patentowy opublikowano: 15.10.1975

Kl. 39b⁴, 25/00

MKP C08f 25/00

CZYTELNIA

Urzędu Patentowego
ul. 11 Stycznia 11, 00-910 Warszawa

Twórcy wynalazku: Jerzy Ruciński, Ludomir Ślusarski, Wojciech Przybył

Uprawniony z patentu tymczasowego: Politechnika Łódzka, Łódź (Polska)

Sposób otrzymywania kopolimerów siarki ze styrenem

Przedmiotem wynalazku jest sposób otrzymywania kopolimerów siarki ze styrenem.

Znany sposób wytwarzania kopolimerów siarki ze styrenem polega na reakcji styrenu z siarką w temperaturze 110–135°C, w czasie 5–30 godzin, przy jednoczesnym przepuszczaniu przez mieszaninę reakcyjną azotu, a następnie na ochłodzeniu mieszaniny do temperatury pokojowej w czasie 10–15 godzin. Wadą tego sposobu jest niska jakość otrzymanego produktu, długi czas reakcji otrzymywania kopolimerów i długi czas chłodzenia mieszaniny poreakcyjnej.

Celem wynalazku jest sposób otrzymywania kopolimerów siarki ze styrenem pozbawiony wad znanego sposobu. Cel ten zgodnie z wynalazkiem osiągnięto w ten sposób, że reakcję siarki ze styrenem prowadzi się w temperaturze 150–220°C, w ciągu 0,5–1,5 godziny, w obecności lub bez inicjatorów reakcji wolnorodnikowych lub jonowych, jak dwusiarczek benzotiazolilu, merkaptobenzotiazol, dwusiarczek czterometylotiuamu, dwufenyloguanidyna, N-cykloheksylobenzotiazylsulfenamid oraz z dodatkiem lub bez dwuwinylobenzenu. Otrzymaną mieszaninę reakcyjną chłodzi się następnie w ciągu 10–30 minut do temperatury 120–80°C, po czym szybko oziębia do temperatury pokojowej, na przykład przez wprowadzenie do zimnej wody, utrzymywanej w ciągłym ruchu za pomocą mieszadła. Otrzymany produkt jest plastyczną żółtą masą, zawierającą 70–90% wagowych siarki.

W sposobie według wynalazku używa się na 100 części wagowych siarki 11–45 części wagowych styrenu oraz 0–3 części wagowych inicjatorów i 0–4 części wagowych dwuwinylobenzenu. Reakcja według wynalazku zachodzi także przy zastosowaniu pochodnych alkilowych styrenu, na przykład metylo etylo, propylo, izopropylo oraz butyloestyrenu. Dodawanie styrenu lub jego pochodnych poniżej 11 części wagowych powoduje otrzymanie kopolimeru w postaci kruchej, zaś powyżej 45 części wagowych – w postaci ciekłej. Prowadzenie reakcji siarki ze styrenem w temperaturze wyższej od temperatury wrzenia styrenu lub jego pochodnych eliminuje przepuszczanie gazu obojętnego, na przykład azotu przez mieszaninę reakcyjną w czasie reakcji. Dodatek dwuwinylobenzenu w sposobie według wynalazku powoduje zwiększenie masy cząsteczkowej produktu wraz z jednoczesną jego dezodoryzacją.

Sposób według wynalazku daje znaczne skrócenie czasu kopolimeryzacji siarki ze styrenem i czasu chłodzenia mieszaniny reakcyjnej. Otrzymane produkty mają różne zastosowania, na przykład przy produkcji klejów, kitów i wyrobów gumowych. W mieszankach gumowych kopolimery siarki ze styrenem służą jako środki wulkanizujące, łatwo mieszające się z kauczukami i zwiększające wytrzymałość mechaniczną wyrobów z nich otrzymywanych. Prócz tego z kauczuków zwulkanizowanych za pomocą kopolimerów siarki ze styrenem nie wykłwita siarka.

Sposób według wynalazku wyjaśniają bliżej przykłady nie ograniczając jego zakresu.

Przykład I. W kolbie zaopatrzonej w termometr, mieszadło mechaniczne, chłodnicę zwrotną i wkraplacz, ogrzano 200 części wagowych siarki do temperatury 165°C , włączono mieszadło i wkroplono 40,6 części wagowych styrenu w czasie 15 minut. W czasie wkraplania styrenu nastąpił wzrost temperatury do 175°C . Następnie ogrzewano mieszaninę reakcyjną do temperatury 185°C w czasie 15 minut. Po tym czasie mieszanina stała się ciemnobrunatna i przestała wrzeć. Wówczas schłodzono mieszaninę do 120°C i wprowadzono do płaskiego naczynia z wodą i mieszano kopolimer w wyniku czego otrzymano jednolitą żółtą masę plastyczną kopolimeru siarki ze styrenem.

Przykład II. 100 części wagowych siarki ogrzano do temperatury 150°C , po czym dodano 40,6 części wagowych styrenu oraz 0,5 części wagowych dwusiarczku benzotiazolilu i 0,5 części wagowych dwufenyloguanidyny. Składniki te wprowadzono do siarki w czasie 15 minut, przy czym nastąpił wzrost temperatury do 175°C . Następnie mieszaninę ogrzewano do 180°C w ciągu 10 minut, po czym ochłodzono ją do temperatury 100°C i wprowadzono do naczynia z zimną wodą, mieszając aż do uzyskania żółtego plastycznego kopolimeru.

Przykład III. Do 200 części wagowych siarki podgrzanej jak w przykładzie I wkroplono 30,4 części wagowych styrenu z 4,0 częściami wagowymi dwuwinylobenzenu. Kopolimeryzację prowadzono analogicznie jak w przykładzie I. W wyniku otrzymano jednolitą żółtą, plastyczną masę kopolimeru o zmniejszonym zapachu.

Przykład IV. Do 350 części wagowych siarki podgrzanej do temperatury 160°C wkroplono w ciągu 15 minut mieszaninę 40 części wagowych styrenu, 2 części wagowych dwuwinylobenzenu i 0,1 części wagowej merkaptobenzotiazolu, przy czym temperatura wzrosła do 170°C . Mieszaninę reakcyjną podgrzano następnie do temperatury 190°C w ciągu 10 minut, po czym ochłodzono do temperatury 90°C i wprowadzono do zimnej wody ciągle mieszając. Otrzymano żółty, plastyczny kopolimer.

Przykład V. 100 części wagowych siarki ogrzano do temperatury 180°C po czym dodano 30 części wagowych α -metylostyrenu w ciągu 1,5 godziny aż do otrzymania jednolitej brunatnej masy, a następnie ogrzano do temperatury 220°C w ciągu 5 minut, po czym schłodzono do temperatury 100°C i wylano do naczynia z zimną wodą. Masę po ochłodzeniu mieszano aż do otrzymania pomarańczowo-żółtego plastycznego produktu.

Zastrzeżenie patentowe

Sposób otrzymywania kopolimerów siarki ze styrenem drogą ich bezpośredniej reakcji, znamienny tym, że 100 części wagowych siarki ogrzewa się z 11–45 częściami wagowymi styrenu lub jego alkilowymi pochodnymi w temperaturze 150 – 220°C w ciągu 0,5–1,5 godziny, przy czym reakcję siarki ze styrenem prowadzi się w obecności lub bez inicjatorów reakcji wolnorodnikowych lub jonowych, jak dwusiarczek benzotiazolilu, merkaptobenzotiazol, dwusiarczek czterometylotiuamu, dwufenyloguanidyna, N-cykloheksylobenzotiazylsulfenamid i inne użytych w ilości 0–3 części wagowych oraz z dodatkiem lub bez dwuwinylobenzenu w ilości 0–4 części wagowych, następnie chłodzi się mieszaninę reakcyjną do temperatury pokojowej i miesza aż do otrzymania jednolitej żółtej masy.

