



Patent dodatkowy
do patentu nr _____

Zgłoszono: 18.11.1971 (P. 151645)

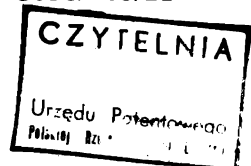
Pierwszeństwo: 20.11.1970 Francja

Zgłoszenie ogłoszono: 30.05.1973

Opis patentowy opublikowano: 30.06.1976

MKP C07c 149/12
C08g 23/00

Int. Cl.²
C07C 149/12
C08G 75/14



Twórca wynalazku: _____

Uprawniony z patentu: Société Nationale des Pétroles d'Aquitaine,
Courbevoie (Francja)

Sposób wytwarzania dwutioli wielosiarczków organicznych

1

Przedmiotem wynalazku jest sposób wytwarzania dwutioli wielosiarczków organicznych o ogólnym wzorze $HS-(R-S_x)_nR-SH$, w którym x oznacza wartość liczbowa 2—6, R oznacza rodnik alkilowy o 1—12 atomach węgla ewentualnie podstawiony atomem tlenowców, takim jak tlen i/lub siarka, a symbol n oznacza wartość liczbowa 3—20 i mających ciężar cząsteczkowy 500—10 000.

Znany jest sposób wytwarzania dwutioli wielosiarczków przez reakcję dwuhalogenopochodnej organicznej z wielosiarczkami.

Sposób ten opisany jest w opisie patentowym. St. Zjedn. Am. nr 2 466 963; jest to mianowicie sposób wytwarzania dwutioli wielosiarczków z dwuchlorometylometylu i tróchloropropanu, polegający na tym, że wielosiarczek sodu, rzędu 2,25 atomów siarki w cząsteczce poddaje się reakcji z mieszaniną dwuchlorodwumetylometyla i tróchloropropanu i uzyskuje polimer o wysokim ciężarze cząsteczkowym, powyżej 20 000, zawierający w większości jednostki powtarzające się $-SCH_2-CH_2-OCH_2-OCH_2-CH_2S-$, przy czym w większości tych polimerów pierwsze i ostatnie jednostki są zakończone grupami SH, jednakże występują również jednostki zakończone grupą OH. Są to związki znane jako lateksy, to jest związki tworzące w wodzie zawieszinę stałych cząstek o właściwościach kauczuku. Taki lateks przemycia się wodą aż do całkowitego zobojętnienia, po czym poddaje ponownie reakcji z 2N roztworem wodnym wielo-

2

siarczku sodu, o zawartości około 2 atomów siarki w cząsteczce, w temperaturze 100°C w ciągu 1 godziny, powodując zwiększenie ciężaru cząsteczkowego produktu oraz wyeliminowanie łańcuchów zakończonych grupą OH. Otrzymany związek przemycia się ponownie i poddaje działaniu mieszaniny czystego NaHS i Na_2SO_3 w temperaturze około 85°C w ciągu 1—2 godzin, po czym ciekły produkt reakcji zobojętnia się kwasem octowym, następnie przemycia i suszy. Otrzymuje się ciekły produkt znany pod nazwą Thiokol LP, o ciężarze cząsteczkowym 1000 i zawartości około 7% SH, co odpowiada dwutiolowi wielosiarczku o strukturze łańcuchowej i 6 jednostkach o wzorze $-S(CH_2)_2OCH_2O(CH_2)_2S-$.

Wyżej opisany sposób jest bardzo czasochłonny, przy czym w pierwszym etapie procesu nie otrzymuje się bezpośrednio ciekłego dwutiolu wielosiarczku, lecz wielosiarczek stały, który wymaga dalszej obróbki prowadzącej do rozbicia łańcuchów. Ponadto wieloetapowe zobojętnianie i przemycanie jest uciążliwe i nieekonomiczne.

Stwierdzono, że można uniknąć tych niedogodności i uzyskać dwutiole wielosiarczków bezpośrednio w jednoetapowej reakcji w postaci ciekłej w temperaturze około 100°C, o ciężarze cząsteczkowym 500—10 000, przy czym otrzymane ciekłe produkty nadają się do bezpośredniego stosowania.

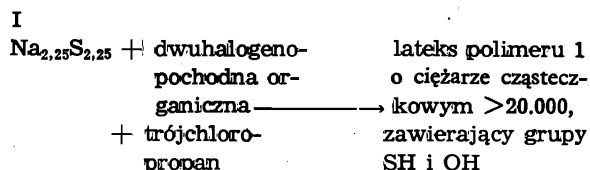
Sposób według wynalazku polega na tym, że do wodnego roztworu wielosiarczku metalu alkalicznego

3

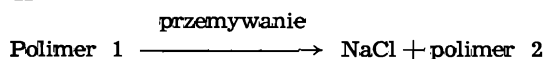
go wprowadza się jednocześnie dwuhalogenopochodną organiczną oraz siarkowodór, przy czym reakcję prowadzi się w temperaturze 80—120°C.

Sposób według wynalazku stanowi rozwiązanie znacznie prostsze niż znany sposób przedstawiony w opisie patentowym St. Zjedn. Am. nr 2 466 963.

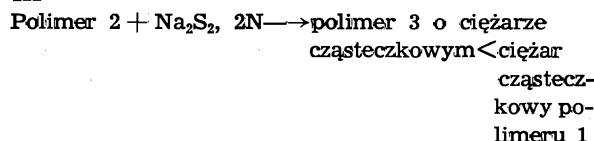
Wymieniony znany sposób obejmuje następujące etapy postępowania:



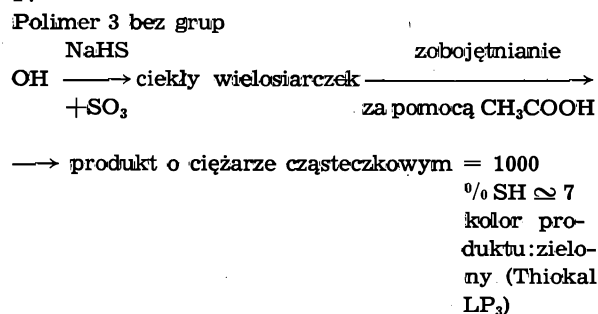
II



III

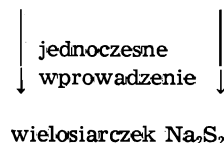


IV



W odróżnieniu od powyższego, sposób według wynalazku obejmuje wyłącznie jeden etap polegający na tym, że do wielosiarczku jednocześnie wprowadza się dwuhalogenopochodną i siarkowodór, co można schematycznie przedstawić następująco:

dwuhalogenopochodna + siarkowodór



ciekły wielosiarczek o ciężarze cząsteczkowym 1700 oraz % SH ≈ 4
kolor produktu: czerwony

Jak wynika z powyższego, sposób według wynalazku stanowi nowe i znacznie efektywniejsze rozwiązanie niż znany sposób.

Wprowadzenie siarkowodoru do reakcji stanowi zupełnie nowy element w stosunku do znanego sposobu i pozwala na wyeliminowanie konieczności

4

stosowania dalszych etapów, niezbędnych w znanym sposobie.

Sposobem według wynalazku już w pierwszym etapie tj. w bezpośrednim wyniku reakcji, uzyskuje się produkt o niskim ciężarze cząsteczkowym i pożądanej zawartości grup SH.

Jako dwuhalogenopochodną organiczną stosuje się związek o wzorze X—R—X, w którym R ma wyżej podane znaczenie, a X oznacza atom chlorowca, korzystnie atom chloru.

Szczególnie korzystne związki otrzymuje się, stosując jako dwuhalogenopochodną organiczną dwuchloropochodną, zwłaszcza zawierającą jeden lub kilka atomów tlenu i/lub siarki, taką, jak dwuchlorodwuetylometylal, dwuchlorodwupropylometylal, dwuchlorodwubutylometylal, siarczek dwuchlorodwupropylowy.

Wielosiarczki organiczne wywodzące się z tych związków wyjściowych reagują z siarką i tworzą siarkę plastyczną, to jest produkt, w którym nadmiar siarki występuje w postaci niezwiązanej i temperatura zeszklenia otrzymanego produktu wynosi poniżej —40°C. Cecha ta zapewnia wytrzymałość na uduchność plastycznej siarki, przy czym im niższa jest temperatura zeszklenia tym bardziej wartościowa jest siarka. Można również uzyskać polimery wielosiarczki, to jest produkty, w których nie występuje siarka w postaci niezwiązanej.

Jako roztwory wielosiarczki metali alkalicznych stosuje się roztwory wodne wielosiarczku sodu, potasu lub amonu, korzystnie roztwór wodny wielosiarczku sodu o stężeniu 1—6 moli wielosiarczku w litrze, przy czym stosuje się wielosiarczek metalu alkalicznego o zawartości 1,5—4 atomów siarki w cząsteczce, korzystnie 1,5—2,5. W korzystnej postaci sposobu według wynalazku, dla uzyskania wielosiarczku o masie cząsteczkowej stosunkowo niskiej, to jest o cząsteczce zawierającej 1—10 jednostek powtarzalnych o wzorze —R—S_x—, stosuje się wielosiarczek sodu o średniej zawartości 2—2,25 atomów siarki w cząsteczce. Wielosiarczek taki wytwarza się przez poddanie reakcji siarki z roztworem siarczku sodu, następnie nasycenie otrzymanego roztworu siarkowodorem lub przez jednoczesną reakcję wodnego roztworu wodorotlenku sodu, H₂S i siarki w taki sposób, aby uzyskać wodny roztwór wielosiarczku nasycony siarkowodorem.

W celu uzyskania wielosiarczku o średniej zawartości 2 atomów siarki w cząsteczce stosuje się 2 mole wodorotlenku sodu na 1 mol siarki.

Dwutiol wielosiarczku otrzymuje się przez poddanie reakcji dwuhalogenopochodnej z roztworem wielosiarczku alkalicznego.

W tym celu pochodną dwuhalogenową wprowadza się do roztworu wielosiarczku alkalicznego, w ciągu 0,5—5 godzin, korzystnie 1—3 godzin energicznie mieszając i utrzymując temperaturę reakcji 80—120°C, zazwyczaj około 100°C.

Zgodnie ze szczególną cechą sposobu według wynalazku siarkowodór wprowadza się do roztworu wielosiarczku metalu alkalicznego jednocześnie z pochodną dwuhalogenową i w ten sposób ogranicza się ciężar cząsteczkowy żywicy wielosiarczkowej, uzyskując produkt w postaci ciekłej. H₂S wprowadza się w proporcji co najmniej 1 mola na

5

1 mol wielosiarczku alkalicznego, korzystnie 1,2—1,6 mola na 1 mol wielosiarczku. Po wprowadzeniu pochodnej halogenowej mieszaninę reakcyjną pozostawia się w ciągu około 1 godziny w temperaturze 80—105°C w celu zakończenia reakcji. Mieszaninę poreakcyjną chłodzi się do temperatury otoczenia, po czym dekantuje warstwę wodną — wielosiarek dwutiłowy i przemywa go zimną wodą do odczynu obojętnego.

Otrzymaną ciekłą żywicę ewentualnie suszy się pod zmniejszonym ciśnieniem.

Dwusiarek metalu alkalicznego oraz pochodną dwuhalogenową organiczną można stosować w proporcji stechiometrycznej, korzystniej jednak dwusiarek metalu alkalicznego stosuje się w małym nadmiarze w stosunku do halogenopochodnej, w celu całkowitego wyeliminowania chlorowca w postaci halogenku metalu alkalicznego. Na ogół dwusiarek metalu alkalicznego stosuje się w nadmiarze 0,1—0,5 mola na 1 mol pochodnej dwuhalogenowej.

W przypadku stosowania jako związku wyjściowego pochodnej dwuchlorodwuetylometylalu otrzymuje się w postaci ciekłej żywicy dwutił wielosiarczku o ciężarze cząsteczkowym 1700, zawierający 4% SH. Otrzymana żywica różni się od produktu znanego pod nazwą Thiokol LP₃, stanowiącego żywicę stosunkowo płynną, o zabarwieniu czerwonym, ciężarze cząsteczkowym około 1000 oraz zawierającą około 7% SH i 28% siarki niezwiązanej.

Dwutił wielosiarczku wytworzony sposobem według wynalazku z dwuchlorodwuetylometylalu jest cieczą o zabarwieniu zielonym i średnim ciężarze cząsteczkowym 1600, o większej lepkości niż Thiokol LP₃ oraz zawierającą około 4% SH i 41% siarki niezwiązanej.

Związki otrzymane sposobem według wynalazku mają szerokie zastosowanie w przemyśle, np. jako doskonały środek do plastyfikowania siarki lub do wytwarzania polimerycznych wielosiarczów, stosowanych między innymi do modyfikacji bitumów. Siarkowe masy plastyczne, uzyskane przez poddanie reakcji stopionej siarki z dwutiłami wielosiarczów, znajdują zastosowanie w wielu dziedzinach przemysłu, przy czym proporcja siarki do dwutiłi wielosiarczów może wahać się w szerokich granicach, np. w zakresie 99—1% wagowych i w zależności od proporcji tych składników otrzymuje się bądź siarkę plastifikowaną, stanowiącą mieszaninę zawierającą siarkę niezwiązaną, bądź wielosiarek niezawierający wolnej siarki, o wyższym ciężarze cząsteczkowym od wyjściowego dwutiłu wielosiarczku. Uzyskane związki znajdują zastosowanie jako tworzywo wiążące, zwłaszcza do betonów, cegły, nawierzchni asfaltowych, bitumicznych lub innych, a także do budowy dróg oraz do powłok gruntowych, ewentualnie w mieszaninie z piaskiem i/lub żwirem, z którymi tworzą twardą, cementową masę. Produkty te również mają zastosowanie jako szczelne spoiwo, środek wiążący, a także w budownictwie.

Otrzymany związek siarkowy może być modyfikowany różnymi środkami w znany sposób w celu nadania mu lepszej przyczepności i niepalności. Do

6

siarki plastyfikowanej, zwłaszcza do pokrywania dróg można wprowadzić ziarnisty materiał syntetyczny, kauczuk lub szkło oraz odpowiednie barwniki. Powyższe masy plastyczne można także stosować jako dodatki lub jako środki wiążące do zapraw, asfaltu, bitumu lub innych materiałów podobnych, jako środek modyfikujący. Związki siarkowe lub same dwutił wielosiarczów uzyskane sposobem według wynalazku są modyfikatorami oleju, a poza tym mogą być użyte do wszelkich celów, gdzie mają zastosowanie merkaptany.

Niżej podane przykłady bliżej wyjaśniają wynalazek, nie ograniczając jego zakresu.

Przykład I. Do reaktora o pojemności 10 l, wyposażonego w mieszadło, doprowadzenie gazu oraz termometr wprowadzono roztwór 800 g czystego wodorotlenku sodu w 4200 g wody, po czym doprowadzane jednocześnie 320 g siarki elementarnej i 340 g H₂S. Otrzymano wielosiarek o wzorze Na₂S₂, do którego, utrzymując temperaturę 98—100°C i energicznie mieszając, wprowadzono stopniowo w ciągu 1,5 godziny 1650 g dwuchlorodwuetylometylalu i 540 g siarkowodoru. Po wprowadzeniu H₂S mieszaninę reakcyjną utrzymywano w tej samej temperaturze w ciągu dalszej 1 godziny, następnie mieszaninę poreakcyjną ochłodzono i wydzielono ciekłą żywicę przez dekantację. Wytworzoną żywicę zobojętniono przez przemycie wodą, wysuszono i otrzymano 1600 g ciekłej żywicy o średnim ciężarze cząsteczkowym 1600, zawierającej 40,5% siarki niezwiązanej i 4% SH. Część otrzymanej żywicy poddano reakcji z siarką w proporcji 10% wagowych żywicy w stosunku do użytej siarki, mieszając w temperaturze 170°C w ciągu 1 godziny i otrzymano siarkę plastyczną o temperaturze zeszklenia T_g — 42°C.

Przykład II. Do reaktora, jak opisano w przykładzie I, wprowadzono roztwór 800 g wodorotlenku sodu w 4200 g wody oraz 320 g siarki i energicznie mieszając ogrzano do temperatury 95°C, po czym otrzymany roztwór wielosiarczku sodu o wzorze Na₂S₂ wysycono strumieniem H₂S, a następnie poddano reakcji z 1650 g dwuchlorodwuetylometylalu i 540 g H₂S w sposób jak opisano w przykładzie I. Otrzymano 1620 g żywicy o średnim ciężarze cząsteczkowym 1600, zawierającej 41% siarki związanej i 4% SH. Część otrzymanej żywicy poddano reakcji z siarką w proporcji 10% wagowych żywicy w stosunku do użytej siarki, w temperaturze 170°C w ciągu 1 godziny i otrzymano siarkę plastyczną o temperaturze zeszklenia T_g — 43°C.

Przykład III. Proces prowadzono w sposób, jak opisano w przykładzie II z tą różnicą, że użyto wielosiarczku o średniej zawartości 2,25 gramatomów siarki w gramocząsteczce wielosiarczku wytworzonego przez zmieszanie 800 g wodorotlenku sodu, 4200 g wody i 400 g siarki i nasycenie otrzymanego wielosiarczku H₂S w temperaturze 95°C. Do otrzymanego roztworu mieszając, wprowadzono stopniowo 1650 g metylalu dwuchlorodwuetylu i 540 g H₂S, po czym proces prowadzono w sposób, jak opisano w przykładzie II. Otrzymano 1680 g ciekłej żywicy o średniej masie cząsteczkowej 3300, zawierającej 41,6% siarki i 2%

SH. Część otrzymanej żywicy poddano reakcji z siarką w proporcji 10% żywicy w stosunku do siarki, w temperaturze 170°C w ciągu 1 godziny i otrzymano siarkę plastyczną o temperaturze zeszklenia Tg —43°C.

Przykład IV. Proces prowadzono w sposób, jak opisano w przykładzie II z tą różnicą, że zamiast dwuchlorodwuetylometylalu użyto 2000 g dwuchlorodwubutylometylalu. Otrzymaną żywicę wyekstrahowano toluenem, przemyto wodą do odczynu obojętnego, po czym toluen odparowano pod zmniejszonym ciśnieniem i wysuszono. Otrzymano 1900 g żywicy o średnim ciężarze cząsteczkowym 2200, zawierającej 71% siarki i 3% SH. Część otrzymanej żywicy poddano reakcji z siarką w proporcji 10% wagowych żywicy w stosunku do użytej siarki w temperaturze 170°C w ciągu 1 godziny i otrzymano siarkę plastyczną o temperaturze zeszklenia Tg —60°C.

Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób wytwarzania dwutioli wielosiarczoków organicznych o ogólnym wzorze $HS-(R-S_x)_n R-SH$, w którym X oznacza wartość liczbowa 2—6, R oznacza rodnik alkilowy o 1—12 atomach węgla ewentualnie podstawiony atomem tlenowców takim, jak tlen i/lub siarka, a symbol n oznacza wartość liczbowa 3—20 i mających ciężar cząsteczkowy 500—10 000, na drodze reakcji dwuhalogenopochodnej organicznej z wielosiarczkiem, **znamienny tym**, że do wodnego roztworu wielosiarczku metalu alkalicznego wprowadza się jednocześnie dwuhalogenopochodną organiczną oraz siarkowodór, przy czym reakcję prowadzi się w temperaturze 80—120°C.

2. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że jako dwuhalogenopochodną organiczną stosuje się związek o ogólnym wzorze $X-R-X$, w którym R ma znaczenie jak w zastrz. 1, a X oznacza atom chlorowca.

3. Sposób według zastrz. 2, **znamienny tym**, że jako dwuhalogenopochodną stosuje się dwuchloropochodną alifatyczną zawierającą jeden lub kilka atomów tlenu w cząsteczce taką, jak dwuchlorodwuetilo-, dwuchlorodwupropylo- lub dwuchlorodwubutylometylal.

4. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że siarkowodór stosuje się w proporcji molowej co najmniej 1:1, zwłaszcza 1,2—1,6:1, w stosunku do wielosiarczku metalu alkalicznego.

5. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że dwusiarek metalu alkalicznego stosuje się w proporcji molowej co najmniej 1:1, zwłaszcza 1,1—1,5:1, w stosunku do związku dwuhalogenowego.

6. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że stosuje się roztwór wielosiarczku metalu alkalicznego, uzyskany w wyniku reakcji siarki z roztworem siarczku sodu i następnie wysycenie produktu reakcji siarkowodorem.

7. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że stosuje się roztwór wielosiarczku metalu alkalicznego, uzyskany w wyniku jednoczesnej reakcji siarki i siarkowodoru z roztworem wodnym wodorotlenku sodu.

8. Sposób według zastrz. 6 albo 7, **znamienny tym**, że stosuje się wielosiarek metalu alkalicznego o średniej zawartości 1,5—4, zwłaszcza 2—2,25 atomów siarki w cząsteczce.

9. Sposób według zastrz. 6 albo 7, **znamienny tym**, że stosuje się roztwór wielosiarczku metalu alkalicznego o stężeniu 1—6 moli/l.