



Patent dodatko-
wy do patentu: _____

Zgłoszono: 22. XII. 1962 (P 100 370)

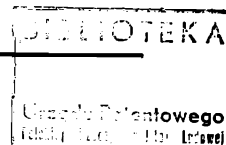
Pierwszeństwo: 30. XII. 1961 (Francja)

Opublikowano: 26. I. 1965

Kl. 12 o, 23/03

MKP C 07 c 149/12

UKD



Właściciel wynalazku: Progil, Paryż (Francja)

Sposób wytwarzania polisiarczków polichloro- lub polibromoarylowych

1

Wynalazek dotyczy sposobu wytwarzania polisiarczków chloro- lub bromoarylowych, zwłaszcza polichlorofenyli.

Dotychczas wyosobniono niewiele siarczków chloro- lub bromoarylowych i te, które są znane, występują w postaci krystalicznej i są nierozpuszczalne lub mało rozpuszczalne w większości węglowodorów, zwłaszcza w olejach smarnych. Znany jest np. trójsiarczek 2, 2', 4, 4', 5, 5' — heksachlorodwufenylu, krystaliczny, topniejący w temperaturze 163—164°C.

Dotychczasowe metody wytwarzania tych związków polegają na traktowaniu tróchlorobenzenu dwuchlorkiem dwusiarki w obecności katalizatora typu Friedel-Craftsa, w dużym nadmiarze w stosunku do S_2Cl_2 , w stosunkowo niskiej temperaturze, na ogół nie przekraczającej temperatury otoczenia. Nadmiar katalizatora jest niezbędny ażeby otrzymać dwusiarczek, w przeciwnym razie otrzymuje się monosiarczek.

Wynalazek dotyczy sposobu wytwarzania siarczków chloro- lub bromoarylowych, różniących się od znanych tym, że występują w postaci żywicy i są rozpuszczalne nawet na zimno w różnych węglowodorach aromatycznych i alifatycznych, szczególnie w ciężkich rozpuszczalnikach, zwłaszcza w rozpuszczalnikach naftenowych.

Związki te należą do polisiarczków poliarylowych, w których jeden lub kilka pierścieni aromatycznych są chlorowcowane. Pierścienie te mogą mieć przyłączone łańcuchy boczne, zawierające

2

ewentualnie również chlorowce lub inne podstawniki. Produktami szczególnie ważnymi z punktu widzenia przemysłowego są polisiarczki polifenyli, zwłaszcza polichlorofenyli, np. polisiarczki bis-tróchlorofenyli, bis-czterochlorofenyli i bis-pentachlorofenyli, o zawartości chloru 45—55% wagowych i siarki — 15—25%. Najważniejsze z tych związków otrzymywanych sposobem według wynalazku zawierają 46—51% Cl i 18—21% S.

W przeciwieństwie do dotychczas znanych związków, które są krystaliczne, o wyraźnej temperaturze topnienia, nierozpuszczalne lub mało rozpuszczalne, nowe związki dzięki ich rozpuszczalności i charakterystycznej budowie chemicznej, są odpowiednie do różnych zastosowań, np. jako środki owadobójcze, grzybobójcze, przyspieszacze w wulkanizacji, mieszaniny smarne, polimery, półprodukty do wytwarzania kwasów chlorotiofenolosiarczkowych lub chlorotiofenolosulfonowych, czynniki chlorujące itd. Dzięki wysokiej zawartości chloru i siarki, nowe związki mają zastosowanie w różnych przypadkach, gdy chodzi o wprowadzenie w postaci stałej chloru lub siarki do cząsteczki. Z punktu widzenia ekonomicznego są one bardzo korzystne, gdyż wytwarzanie ich jest niedrogie i wykorzystuje się jako surowce łatwo dostępne produkty.

Sposób według wynalazku wytwarzania nowych żywicznych polisiarczków poliarylowych polega na ogrzewaniu odpowiednich znanych lub dotychczas

nieznanych polisiarczków krystalicznych korzystnie w obecności katalizatora typu Friedel-Craftsa, aż do zaniku struktury krystalicznej.

W zależności od właściwości substancji poddawanej ogrzewaniu stosuje się temperaturę wyższą lub niższą i czas ogrzewania krótszy lub dłuższy, zwłaszcza stosuje się temperaturę 80—250°C, korzystnie 85—210°C podczas wielu godzin np. 1—12 godzin.

Jeżeli przygotowanie polisiarczku odbywa się w temperaturze poniżej 80°C uzyskany produkt należy wówczas jeszcze podgrzać do temperatury 80—250°C, zatem sposób według wynalazku korzystnie przeprowadza się przez ogrzewanie polisiarczku polichloro- lub bromoarylowego podczas jego wytwarzania. Można wówczas prowadzić proces w temperaturze umiarkowanej i łatwo kontrolować reakcję. W tym celu dwuchlorek dwusiarki S_2Cl_2 lub dwubromek dwusiarki wprowadza się w reakcję z chlorowcowanym lub polichlorowcowanym benzenem w nadmiarze, w obecności katalizatora Friedel-Craftsa, w temperaturze 10—150°C w ciągu czasu potrzebnego do kondensacji S_2Cl_2 z chloro- lub bromoarylem, co wynosi na ogół od 1 godziny do kilku godzin.

Proces więc można prowadzić w temperaturze wyższej niż w znanym sposobie i nie jest niezbędna tak duża ilość katalizatora. Według wynalazku stosuje się katalizator np. $AlCl_3$ w ilości 0,5—150% w stosunku do użytego S_2Cl_2 .

Według wynalazku wytwarzanie polisiarczków polichloro- lub bromoarylowych prowadzi się w temperaturze 20—50°C, lecz przed wyosobnieniem otrzymanego produktu z środowiska reakcyjnego, ogrzewa się mieszaninę reakcyjną do temperatury wyższej, korzystnie od 85°C—210°C na ogół w ciągu kilku godzin, po czym traktuje się wodą w celu rozłożenia katalizatora, zobojętnia fazę organiczną i destyluje nadmiar nieprzereagowanych polichloroaryli.

To uzupełniające ogrzewanie powyżej 85°C zapobiega tworzeniu się z czasem osadów w roztworach polisiarczków w rozpuszczalnikach aromatycznych lub w olejach wskutek zwiększenia trwałości roztworów polisiarczków w rozpuszczalnikach.

W szczególnym przypadku wytwarzania sposobem według wynalazku nowych żywcowatych polisiarczków bis — trójchlorofenylów, można stosować różne katalizatory typu Friedel-Craftsa takie jak $ZnCl_2$, $FeCl_3$, $AlCl_3$ itd. Szczególnie jednak korzystny jest chlorek glinu, który stosuje się w ilości 0,5—150% w stosunku do ciężaru S_2Cl_2 , lecz najlepsze wyniki osiąga się stosując 0,5—30%, najkorzystniej 2—20% $AlCl_3$ w stosunku do S_2Cl_2 . Granice korzystnej temperatury w pierwszej fazie procesu wynoszą 40—110°C i stosuje się temperaturę tym wyższą im mniejsza jest ilość katalizatora. Mieszaninę reakcyjną utrzymuje się w ciągu 1—10, korzystnie 2—5 godzin w temperaturze wyższej to znaczy 80—180°C. Otrzymane w tych warunkach produkty są bardziej rozpuszczalne od produktów otrzymywanych w niższych temperaturach.

Otrzymany sposobem według wynalazku surowy produkt po przeprowadzeniu katalizatora do fazy wodnej, poddaje się destylacji w celu oddzielenia

chlorowcoarylów, zwłaszcza nadmiaru polichlorofenylu. Destylację prowadzi się pod zmniejszonym ciśnieniem, ażeby temperatura końcowa wynosiła 90°C, korzystnie 110°, najkorzystniej 210°C.

W przypadku wytwarzania produktów szczególnie bogatych w siarkę, polisiarczek otrzymany sposobem wyżej podanym po wyosobnieniu ogrzewa się z dodatkową ilością siarki lub w trakcie jednej z faz operacyjnych, zwłaszcza w fazie ogrzewania do temperatury 85°C, lub destylacji nadmiaru polichlorowcoarylu. Ogrzewanie końcowego produktu z siarką zachodzi korzystnie w temperaturze 150—200°C w ciągu 1—10 godzin, najkorzystniej 2—4 godzin.

Według korzystnej postaci wynalazku wytwarza się polisiarczki wychodząc z trójchlorowcoaryli, zwłaszcza trójchlorobenzenów, z dodatkiem cztero- i (lub) pięciochlorowcoaryli, zwłaszcza cztero- i (lub) pięciochlorobenzeny. Otrzymane polisiarczki zawierają znaczną ilość chloru, np. do 55% Cl i ich roztwory w różnych olejach są trwalsze od roztworów związków trójchlorowcowych.

Szczególnie korzystne wyniki, otrzymuje się gdy trójchlorobenzen, stosowany do wytwarzania żywcowych polisiarczków, zawiera izomer 1, 2, 3 w ilości bliskiej, korzystnie równej, ilości związku — 1, 2, 4.

Produkty otrzymywane sposobem według wynalazku można również wytwarzać wychodząc z krystalicznych chlorowcoaryli przez ogrzewanie tych ostatnich w nieobecności katalizatora, ewentualnie w cieczy takiej jak olej lub inny ciężki rozpuszczalnik, w którym rozpuszcza się żywcowaty produkt. W tym celu należy produkt ogrzewać do temperatury 85—230°C w ciągu czasu tym dłuższego im niższa jest temperatura. Stwierdzono, że na ogół w tych warunkach otrzymuje się żywicę mniej rozpuszczalną od otrzymanej w obecności katalizatora, a przede wszystkim przez kondensację.

Jeżeli żywica otrzymana którymkolwiek z opisanych sposobów nie jest dostatecznie rozpuszczalna i (albo) trwała można polepszyć te właściwości przez ogrzewanie z katalizatorem lub bez. Można tę operację prowadzić w obecności rozpuszczalnika dla produktu; chlorowcoaryle są szczególnie odpowiednie do tego celu.

Na ogół stężone roztwory żywicy z polisiarczków otrzymywanych sposobem według wynalazku można sporządzać mając na względzie różne ich zastosowanie przez ugniatanie, ewentualnie na gorąco, produktu posiadającego w mniejszym lub większym stopniu właściwości żywicy, z różnymi cieczami, rozpuszczającymi żywice takimi jak olej skalny, zwłaszcza oleje smarne, oleje naftenowe, dwufenyl, tlenek dwufenylu, trójchlorobenzeny lub ich mieszaniny z czterochlorobenzenami, chlorowane dwufenyle, dodecylobenzeny, wyższe alkilobenzeny, terfenyle, dekalina itd.

Jakkolwiek stosując korzystną postać wynalazku można otrzymywać produkty, których roztwory w różnych rozpuszczalnikach odznaczają się dobrą trwałością, tę samą trwałość mniej trwałych roztworów można otrzymać przez dodanie do tych roztworów amin. Korzystnie stosuje się aminy nie-
zbyt lotne, np. aminy alifatyczne, takie jak trój-

etyloamina, etanoloaminy, np. trójetanoloamina, aniliny jak anilina dwumetylowa, lub dwuetylowa, cykloheksyloamina itd.

Następujące przykłady wyjaśniają wynalazek, nie ograniczając jego zakresu. W przykładach tych stosuje się skrót TCB dla oznaczenia tróchlorobenzenu. W przykładach występuje ten związek, ale rozumie się, że wynalazek można realizować stosując inne chlorowcowane związki aromatyczne, przy czym ilość atomów chloru w cząsteczkach aromatycznych może być różna. Związki chlorowe mogą być zastąpione zwłaszcza przez związki bromowe. Można zastąpić część lub całą ilość benzenu przez jeden lub wiele homologów węglowodorowych, takich jak toluen, ksylen, mono- lub polietylo-, propylo-, butylo-, izobutylo-, fenilo-, dodecylo-, itd. benzeny. Rdzenie naftalenowe, indenowe, antracenenowe, lub inne mogą również zastąpić częściowo lub całkowicie rdzeń benzenowy. Z drugiej strony produkty mieszane otrzymuje się wychodząc z mieszanin wielu mono- i polichlorowcoaryli. Można zwłaszcza poddawać reakcji z S_2Cl_2 lub S_2Br_2 mieszaninę mono-, dwu-, trój-, i czterochlorowcobenzenu. Można również wyjść z mieszaniny wielu różnych pochodnych chlorowcowanych związków aromatycznych np. chlorowcobenzenów z chlorowanymi etylobenzenami, chlorowanymi dwufenylami lub polifenylami itd. Można także stosować mieszaninę pochodnych chlorowcowanych związków aromatycznych i niechlorowcowanych np. chlorobenzenów z dwufenylem itd. Dwuchlorek lub dwubromek dwusiarki można ewentualnie zastąpić związkami zdolnymi do uwalniania dwuchlorku lub dwubromku in statu nascendi lub roztworami wolnej siarki w odpowiednim dwuchlorku lub dwubromku lub innym odpowiednim zdolnym do reakcji związkiem.

Chociaż budowa chemiczna związków otrzymywanych sposobem według wynalazku nie jest jeszcze dokładnie określona, prawdopodobnie można ją przedstawić, co najmniej w przybliżeniu wzorem ogólnym 1, w którym x oznacza co najmniej jeden atom chlorowca, m i p są liczbami całkowitymi 1 — 5, najczęściej odpowiadającymi 3 lub 4, m może być równe p , ewentualnie jeden z tych symboli może się równać zeru, co oznaczałoby, że w rdzeniu nie ma chlorowca jako podstawnika. Ilość n atomów S może być różna lecz na ogół wynosi 3.

Tytułem przykładu polisiarczki otrzymane z tróchlorobenzenów mogą zawierać związki o wzorach 2 i 3.

Przykład I. Do 1089 g (6 moli) technicznego TCB i 36 g $AlCl_3$ ogrzewanych do temperatury $45^\circ C$ podczas mieszania dodaje się po trochu w ciągu 2 godzin 206 g S_2Cl_2 wstępnie rozcieńczono 726 g (4 mole) TCB. Stosowany TCB zawiera wagowo

- 30% 1, 2, 3-tróchlorobenzenu
- 65% 1, 2, 4-tróchlorobenzenu
- 5% 1, 2, 4, 5- i 1, 2, 3, 4-czterochlorobenzenów.

Po zakończeniu dodawania dwuchlorku dwusiarki utrzymuje się jeszcze mieszaninę w ciągu 1 godziny w temperaturze $45^\circ C$, po czym mieszaninę wylewa na potłuczony drobno lód w celu uniknię-

cia gwałtownej reakcji bezwodnego $AlCl_3$ i S_2Cl_2 z wodą, następnie przemywa się wielokrotnie wodą aż do całkowitego rozłożenia katalizatora. Utworzoną warstwę organiczną dekantuje się, po czym destyluje pod zmniejszonym ciśnieniem 11 mm Hg, aż do osiągnięcia temperatury wrzenia $195-200^\circ C$. Odstępuje się 1280 g nadmiaru TCB. Pozostałość składa się z 547 g polisiarczku chlorofenyloвого w postaci żywicy, zawierającego 47,9% chloru i 18,4% siarki. Produkt ten jest związkiem pośrednim w wytwarzaniu dwu- i trójsiarczków bis-tróchlorofenyli. Otrzymana żywica rozpuszcza się w różnych rozpuszczalnikach, szczególnie w węglowodorach parafinowych, zwłaszcza w oleju skalnym.

Przykład II. Do 817 g (4,5 mole) technicznego TCB jak w przykładzie I, dodaje się w trakcie mieszania 20 g $AlCl_3$ i ogrzewa do temperatury $45^\circ C$. Do mieszaniny dodaje się stopniowo w ciągu około 2 godzin 405 g S_2Cl_2 uprzednio rozcieńczono 363 g (2 mole) TCB. Po zakończeniu reakcji mieszaninę ogrzewa się do temperatury $80^\circ C$, którą utrzymuje się w ciągu 2 godzin. Odpędza się gazy za pomocą azotu i oziębia, po czym rozkłada większą część katalizatora przez przemywanie lodowatą wodą. Pozostałe ślady katalizatora usuwa się przez przemywanie 5% HCl , a następnie traktuje wodnym 5%-owym roztworem Na_2CO_3 . Otrzymany produkt przemywa się wodą. Wszystkie te przemywania prowadzi się w temperaturze $40-50^\circ C$. Część organiczną dekantuje się, pozostały TCB oddestylowuje pod zmniejszonym ciśnieniem $10-12$ mm Hg — aż do osiągnięcia temperatury wrzenia $200^\circ C$. Odstępuje się w ten sposób 327 g TCB. Pozostaje 1007 g polisiarczków w postaci żywicy, zawierających 49,6% Cl i 19,2% S .

Żywica rozpuszcza się tworząc nawet bardzo stężone roztwory w różnych rozpuszczalnikach aromatycznych i alifatycznych, alicyklicznych nasyconych i nienasyconych i w naftenowych, zwłaszcza w oleju skalnym stosowanym jako środek smarny. Roztwory pozostają długo trwałe.

Przykład III. Prowadząc operację jak w przykładzie I otrzymaną żywicę ogrzewa się do temperatury $200-210^\circ C$ pod zmniejszonym ciśnieniem 13 mm Hg w ciągu 1 godziny. Otrzymuje się 542 g żywicy, zawierającej 46,4% chloru i 18,9% siarki. Roztwory tej żywicy w różnych rozpuszczalnikach, a zwłaszcza w olejach stosowanych przy skrawaniu metali mają trwałość lepszą od roztworów żywicy otrzymanej jak w przykładzie I.

Przykład IV. Postępuje się jak w przykładzie II lecz stosuje TCB zawierający:

- 29,7% 1, 2, 3-tróchlorobenzenu
- 64,3% 1, 2, 4-tróchlorobenzenu
- 6,0% dwuchlorobenzenu.

Przykład V. Postępuje się jak w przykładzie II lecz wychodzi z:

- 26,8% 1, 2, 3-tróchlorobenzenu
- 58,2% 1, 2, 4-tróchlorobenzenu
- 15,0% czterochlorobenzenu

Przykład VI. Mieszaninę:

- 500 części wagowych 1, 2, 3-TCB
- 500 „ „ 1, 2, 4-TCB
- 94 „ „ 1, 2, 3, 4-czterochlorobenzenu

rzy roztwory trwalsze od roztworów produktu z przykładu I, nie poddawanych dodatkowemu ogrzewaniu.

Przykład XIII. Do 65 części oleju smarnego, znanego w handlu pod nazwą „Progilin” dodaje się 35 części żywicy polisiarczkowej, otrzymanej jak w przykładzie VI i ogrzewa 5 godzin do temperatury 120°C. Powstaje lepka ciecz, łatwo rozcieńczająca się nadmiarem oleju i dająca trwałe roztwory.

Przykład XIV. Postępuje się jak w przykładzie VI, stosując mieszaninę wyjściową tylko z TCB bez cztero- i bez pięciochlorobenzenu. Otrzymuje się żywicę zawierającą 47,1% Cl, o trwałości w roztworach olejowych pośredniej między trwałością roztworów produktu III i IV z przykładów VIII i IX.

Przykład XV. Postępuje się jak w przykładzie VI, stosując trój- i czterochlorotoluen zamiast polichlorobenzenów. Otrzymuje się produkty analogiczne do otrzymywanych według przykładu VI o składzie pośrednim pomiędzy dwusiarczkiem i trójsiarczkiem sześciochlorodwutolilu.

Przykład XVI. Postępując jak w przykładzie I zastępuje się polichlorobenzeny odpowiednimi polibromobenzenami. Otrzymuje się produkty żywcowe, rozpuszczalne w olejach. Jednakże produkt ten jest znacznie droższy z powodu różnicy w cenie między chlorem i bromem.

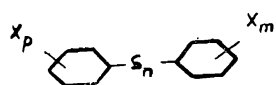
Przykład XVII. Postępując jak w przykładzie VI, stosuje się tylko 1,5% $AlCl_3$ w stosunku do S_2Cl_2 . Wprowadzenie chlorku siarki odbywa się w temperaturze 70°C w ciągu dwóch godzin, po czym temperaturę się podnosi i utrzymuje na wysokości 100° w ciągu dwóch godzin. Następnie ponownie podnosi się temperaturę i utrzymuje na wysokości 120°C w ciągu czterech godzin, mieszaninę reakcyjną przemywa się i zobojętnia w zwykły sposób.

Zamiast destylacji podanej w przykładzie VI, suszy się otrzymany produkt, stanowiący roztwór o około 74% polisiarczku chlorowcofenylowego w wyjściowych chlorowcoarylach. Ta mieszanina ma zdolność mieszania się w każdym stosunku

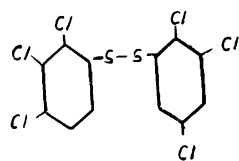
z olejami, zwłaszcza olejami naftowymi, w szczególności wymienionymi w przykładzie VIII.

Zastrzeżenia patentowe

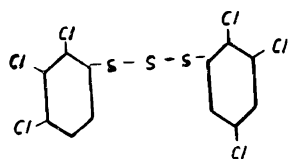
1. Sposób wytwarzania polisiarczków polichloro- lub polibromoarylowych w postaci żywicy, rozpuszczalnych w olejach, znamienny tym, że krystaliczny polisiarczek polichloro- lub polibromoarylowy ogrzewa się do temperatury przynajmniej 80°C, aż do zaniku struktury krystalicznej.
2. Sposób według zastrz. 1, znamienny tym, że ogrzewanie prowadzi się w temperaturze 80—250°C, korzystnie 85—210°C w ciągu 1—12 godzin.
3. Sposób według zastrz. 1 i 2, znamienny tym, że ogrzewanie prowadzi się w obecności katalizatora typu Friedel-Crafts'a stosując korzystnie bezwodny $AlCl_3$.
4. Sposób według zastrz. 1—3, znamienny tym, że stosuje się polisiarczek polichloro- lub polibromoarylowy uzyskany przez reakcję polichloro- lub polibromoarylu z S_2Cl_2 albo z S_2Br_2 w obecności katalizatora typu Friedel-Crafts'a w temperaturze 10—150°C najkorzystniej 20—50°C.
5. Sposób według zastrz. 4, znamienny tym, że jako polichloroaryl stosuje się trójklorobenzen.
6. Sposób według zastrz. 5, znamienny tym, że stosuje się trójklorobenzen składający się głównie z izomerów 1, 2, 3 i 1, 2, 4 w ilościach zbliżonych lub równych.
7. Sposób według zastrz. 5 lub 6, znamienny tym, że stosuje się trójklorobenzen z czterochlorobenzenem i/lub pięciochlorobenzenem w ilości takiej, ażeby zawartość chloru w otrzymanym polisiarczku wynosiła 47—55%.
8. Sposób według zastrz. 1—7, znamienny tym, że stosuje się polisiarczek polichloro- lub polibromoarylu wzbogacony w siarkę przez dodanie siarki przed ogrzewaniem.
9. Sposób według zastrz. 1—8, znamienny tym, że ogrzewanie prowadzi się w ciężkim rozpuszczalniku zwłaszcza takim jak olej smarny.



Wzór 1



Wzór 2



Wzór 3