



Patent dodatkowy
do patentu nr _____

Zgłoszono: 20.11.74 (P. 175806)

Pierwszeństwo: 22.11.73 Francja

Zgłoszenie ogłoszono: 22.05.76

Opis patentowy opublikowano: 16.10.1978

MKP CO8g 17/14

Int. Cl.²
CO8G 63/46

CZYTELNIA

Urząd Patentowy
Państwa Polskiej

Twórca wynalazku _____

Uprawniony z patentu: Société Nationale Elf Aquitaine (Production),
Courbevoie (Francja)

Sposób wytwarzania nowych poliestrów politiolowych ewentualnie w postaci odpowiednich polisiarczków

1

Przedmiotem wynalazku jest sposób wytwarzania nowych poliestrów zawierających siarkę, a zwłaszcza nowych poliestrów politiolowych i nowych polisiarczków organicznych pochodzących od tych estrów, zawierających grupę -SH lub siarkę w reszcie alkoholowej grupy estrowej. Otrzymane produkty wchodzi w skład kompozycji na bazie bitumów, asfaltów, smół lub innych podobnych ciężkich substancji i węglowodorowych zawierających te nowe związki.

Znane były rozmaite polisiarczki organiczne, jak również pewne dwuestry dwutiolowe oraz ich zastosowanie jako mas plastycznych lub plastyfikatorów np. z francuskiego patentu Nr 1 409 242. Jednakże znane sposoby nie podają reakcji estryfikacji środowisku tworzącym z wodą mieszaninę azeotropową.

Sposobem według wynalazku wytworzono nowe, poliestry politiole lub ich odpowiednie polisiarczki, pochodne alifatycznych wielokwasów. Produkty otrzymane sposobem według wynalazku dodane do kompozycji bitumicznych nadają im zwiększoną przyczepność do rozmaitych materiałów, a w szczególności do żwiru, przy czym adhezja ta wzrasta w obecności siarki w cząsteczce poliestru omawianych kwasów. Takie polepszenie adhezji zaznacza się szczególnie w bitumie, do którego dodano poliestry zawierający siarkę, otrzymany sposobem według wynalazku.

2

Sposobem według wynalazku wytwarza się poliestry politiolowe, pochodne wielokwasów alifatycznych przez estryfikację tych kwasów przy pomocy tioalkoholi.

5 Wytwarza się tym sposobem poliestry, których reszta alkoholowa estru funkcyjnego zawiera grupę -SH. Sposób według wynalazku obejmuje również wytwarzanie odpowiednich polisiarczków, to znaczy poliestrów, których reszta alkoholowa
10 estru funkcyjnego zawiera atomy siarki.

Kwasy mogące tworzyć nowe siarkowe poliestry stanowią nasycone lub nienasycone kwasy alifatyczne, zawierające co najmniej dwie grupy funkcyjne karboksylowe, zwłaszcza 2-5 grup -COOH,
15 przy czym ogólna liczba atomów węgla w wielokwasie wynosi co najmniej 15. Najkorzystniejsze są kwasy C₁₅-C₆₆. Mogą to być kwasy o długich łańcuchach otrzymane przez kontrolowane utlenienie parafin i/lub olefin. Można również np. zasto-
20 sować kwasy dwu- lub czterokarboksylowe tetradekanu, dwu-, trzy- lub czterokarboksylowe kwasy heksadekanu, dwu-, trzy-, cztero-, czy pięciokarboksylowe pochodzące od oktadekanów, eikozanów, trój-akonitanów, nonadekanodwukarboksylowe,
25 dwu-, trój-, cztero- i/lub pięciokarboksylowe kwasy tetrakozanu, heksadekanodwukarboksylowe, oktadekadieno-dwukarboksylowe, oktadekatrieno-trójkarboksylowe itd.

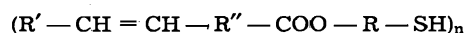
Jeden z możliwych typów kwasów stanowią oli-
30 gomery nienasyconych kwasów alifatycznych, po-

3

chodzące od różnych monomerów kwasów etylenowych; mogą one zawierać do 30 atomów węgla lub więcej.

Praktycznie najkorzystniejsze są poliestry politolowe na bazie oligomerów kwasów tłuszczowych, nienasyconych o liczbie atomów węgla C_6-C_{24} , zwłaszcza $C_{11}-C_{18}$. Monomery kwasowe wchodzące w skład tych poliestrów politolowych powinny zawierać co najmniej jedno podwójne wiązanie, albo więcej, np. w przypadku kwasów linolowego (oktadekadienokarboksylowego) lub linolenowego (oktadekatrienokarboksylowego). Z drugiej strony kwasy te mogą być podstawione również innymi grupami, takimi jak nitrylową, sulfonową itd., a zwłaszcza grupą $-OH$, np. kwas rycynolowy.

Nowe nienasycone poliestry politolowe wytwarzane sposobem według wynalazku, przedstawione są następującym wzorem ogólnym 1:

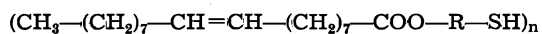


w którym R oznacza rodnik alkilenowy, zwłaszcza zawierający C_1-C_{12} , a najkorzystniej C_2-C_6 . R' oznacza atom wodoru lub węglowodorowy łańcuch alifatyczny, ewentualnie zawierający jedno lub więcej podwójnych wiązań i ewentualnie podstawniki typu sulfonowego, nitrylowego, hydroksylowego itd. R'' oznacza łańcuch alkenylový, zawierający ewentualnie tak jak R' podwójne wiązania i/lub podstawniki, albo R'' oznacza wiązanie bezpośrednie między dwoma sąsiednimi atomami węgla. Stopień polimeryzacji n jest na ogół niewielki, nie przekraczający 10, a korzystnie 6, zwłaszcza n oznacza 2 lub 3, co oznacza, że poliestr politolowy jest dimerem lub trimerem pojedynczego estru tiolowego, zawartego w nawiasie wzoru 1.

Łańcuchy węglowodorowe R'' i/lub R'' mogą tworzyć pierścienie w cząsteczce oligomeru, jak to przyjmuje się obecnie na przykład dla dimeru kwasu linolowego (Journ. Amer. Org. Chem. Soc. — grudzień 1962, t. 39, s. 535).

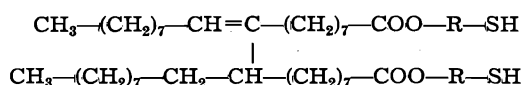
Jak wspomniano wyżej, pojedyncza grupa kwasowa $R' - CH = CH - R'' - COO$, we wzorze 1 zawiera na ogół do 30 atomów węgla, najczęściej 6—24, korzystnie 11—18.

Szczególnie korzystne oraz łatwo dostępne produkty otrzymywane sposobem według wynalazku są pochodnymi rozmaitych naturalnych kwasów tłuszczowych, przede wszystkim C_{18} , zwłaszcza kwasu oleinowego, elaidynowego, linolowego, linolenowego, rycynolowego itd. Na przykład dla kwasu oleinowego, to znaczy kwasu oktadeceno-8-karboksylowego-1, R'' stanowi grupę $CH_3-(CH_2)_7-$, a wzór ogólny 1 przybiera postać wzoru ogólnego 2:



w którym R ma wyżej podane znaczenie.

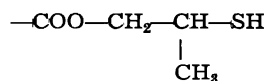
W przypadku dimeru ($n=2$) budowa odpowiedniego dwustru dwutiolowego ($-SH$) przedstawiona jest wzorem ogólnym 3:



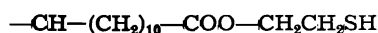
w którym R ma wyżej podane znaczenie.

4

Grupa węglowodorowa R, łącząca grupę karboksylową z grupą tiolową ($-SH$), może być liniową lub rozgałęzioną, np. może oznaczać rodnik etylenowy, propylenowy, izo-propylenowy, butylenowy, izobutylenowy, heksylenowy, oktylenowy izooktylenowy itd. Tak więc grupy końcowe oligomerów otrzymywanych sposobem według wynalazku, mogą być wyrażone następującymi wzorami:



Budowa poliestrów politolowych otrzymywanych z monomerycznych wielokwasów jest analogiczna do budowy oligomerów, np. wyrażona wzorem 4:



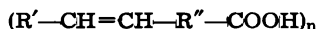
w przypadku trójstru etylenotolu kwasu heptadekanotrójkarboksylowego.

Wytwarzane sposobem według wynalazku poliestry politolowe łączą się łatwo z siarką elementarną tworząc odpowiednie polisiarczki stosowane jako plastyfikatory rozmaitych substancji, a szczególnie bitumu, w którym poprawiają kohezję i adhezję do wypełniaczy mineralnych, a szczególnie żwiru. Polisiarczki te stanowią również nowe związki. Charakteryzują się one składem podobnym do poliestrów politolowych opisanych powyżej, w których wodór z grupy $-SH$ przereagował z dodaną siarką tworząc H_2S i grupy polisiarczkowe, według dobrze znanej reakcji tworzenia tych ostatnich. Otrzymane polisiarczki mają zróżnicowaną strukturę zależnie od temperatury, w której przebiega reakcja i od ilości dodanej siarki. Zawartość siarki w tych nowych polisiarczках wynosi 1—10 atomów S na grupę karboksylową $-COO$ zawartą w cząsteczce, co odpowiada 2—20 atomów S w polisiarczku. Najczęściej produkty zawierają 2—6 atomów S na grupę karboksylową.

Sposób według wynalazku wytwarzania poliestrów politolowych polega na estryfikacji przy pomocy merkptoalkanoli wybranego alifatycznego polikwasu. Reakcję prowadzić należy w cieczy, takiej jak na przykład benzen, lub toluen tworzącej mieszaninę azeotropową z wodą powstającą podczas estryfikacji. Wodę usuwa się następnie przez destylację w miarę jak tworzy się poliester.

Zgodnie z właściwościami wielokwasów i stosowanych merkptoalkanoli, temperatura estryfikacji może być różna, ale na ogół jest ona rzędu 50—150°C. korzystnie 70—100°C. Podobnie jak w przypadku innych estryfikacji, korzystne jest dodanie kwasowego katalizatora, zwłaszcza kwasu arylosulfonowego.

Różne oligomery stosowanych kwasów można opisać ogólnym wzorem 5:



w którym R' i R'' mają te same znaczenia jak we wzorze 1.

Dostępne oligomery — zasadniczo dimery lub trimery — nienasyconych kwasów tłuszczowych, zwłaszcza C₁₈, są bardzo odpowiednie jako substraty do zrealizowania sposobu według wynalazku. Są to na przykład wielokwasy pod nazwą „EMPOL” firmy Société Unilever — Emery N.V. de Gouda (Holandia). Takie oligomery nienasyconych kwasów tłuszczowych zostały również opisane przez Normana O.V. Sonntaga w „Interscience”, tom 5, pod tytułem „Fatty Acids” na stronach 3572—3580.

Jako merkaptto-alkanole, można stosować różne związki typu HO—R—SH, w których grupa R ma znaczenie podane przy wzorze 1 i przy wzorze 3. Wielokwasy nienasycone można również estryfikować za pomocą merkaptto-metanolu, merkaptto-propanolu (lub izopropanolu), merkaptto-butanolu (lub izobutanolu), merkaptto-oktanoli itd. Szczególnie interesujący jest merkapttoetanol.

Można zresztą stosować wiele różnych merkaptto-alkanoli łącznie, dla otrzymania mieszaniny nienasyconych poliestrów politiolowych. Może być również interesujące zastosowanie tych koiligomerów rozmaitych kwasów monomerycznych, jak w przypadku kodimeru oleinowo-linolowego opisanego przez J.C. Cowana w Journ. Am. Org. Chem. Soc. t. 39, 12 (1962) s. 537.

Sposób według wynalazku wytwarzania poliestrów polisiarczkowych (lub mieszanych poliestrów tiolowych i polisiarczkowych) polega na tym, że odpowiedni poliester politiolowy ogrzewa się z siarką elementarną. Reakcję tę można prowadzić w dość szerokim zakresie temperatur 50°C—250°C, ale najkorzystniej prowadzi się ją powyżej punktu topnienia siarki, mianowicie między 120°C a 200°C.

Ponieważ poliestry politiolowe pochodzą od nienasyconych kwasów tłuszczowych o liczbie atomów węgla C₁₁—C₂₄, a najczęściej C₁₈, reakcja z siarką przebiega najkorzystniej pomiędzy 150°C a 200°C. Jak w przypadku innych reakcji związków organicznych z siarką, korzystne jest dodawanie do mieszaniny reagującej odpowiedniego katalizatora. Takimi znanymi katalizatorami są na przykład pochodne guanidyny, a szczególnie dwufenyloguanidyna, lub inne. Korzystna ilość dodanej siarki odpowiada 1/2—10 atomów S na każdą grupę karboksylową w cząsteczce.

Nowe związki otrzymane sposobem według wynalazku znajdują zastosowanie do otrzymywania kompozycji na bazie węglowodorów typu asfaltu, smoły, paku, bitumu itd. Kompozycje te, stosuje się jako pokrycia, szpachlówki, spoiwa itp. Nawet niewielkie dodatki tych poliestrów np. 0,2—7% wag., pozwalają na znaczne polepszenie właściwości reologicznych, mechanicznych i cieplnych tych kompozycji. Jako składniki tych kompozycji stosuje się przede wszystkim poliestry polisiarczkowe opisane powyżej, a zwłaszcza otrzymane przy użyciu dimerów i trimerów nienasyconych

kwasów tłuszczowych o nazwie „Empol”, które szczególnie dobrze nadają się jako środki pomocnicze do kompozycji bitumicznych. Mają one własności elastyczne dzięki trimerom zawartym w tych kwasach, grającym rolę środka sieciującego. Taka mieszanina kwasowych dimerów i trimerów, łatwo dostępna w handlu, jest szczególnie interesująca, ponieważ nie trzeba dodawać środka sieciującego do masy bitumicznej.

Omawiane poliestry polisiarczkowe nadają bitumowi dużą giętkość, umożliwiającą jego gięcie bez pęknięcia w —50°C, jednocześnie polepszają one kohezję, odporność na udar i przyczepność. Produkty te są również korzystne dlatego, iż nie krystalizują wewnątrz kompozycji bitumicznych. Jak już podano, same poliestry politiolowe mogą służyć jako składniki pomocnicze w kompozycjach bitumicznych, zasadniczo służą jednak jako materiały wyjściowe do otrzymywania odpowiednich polisiarczków.

Wynalazek ilustrują następujące przykłady.

Przykład I. Wytwarzanie nienasyconego oligomeru poliestrowo-politolowego.

Jako substrat stosuje się mieszaninę oligomerów kwasów tłuszczowych o liczbie atomów węgla C₁₈, znaną w handlu pod nazwą EMPOL 1024 (Société UNILEVER — EMERY N.V.). Produkt ten zawiera wagowo 81% dimeru kwasu alifatycznego nienasyconego o 18 atomach węgla, dimer ma więc C₃₆, a 19%-owa reszta składa się z odpowiedniego trimery (C₅₄); występują tylko ślady kwasu monomerycznego i liczba kwasowa wynosi 195, a średni ciężar cząsteczkowy 620.

1140 g tych oligomerów (1,83 mole) miesza się z 312 g merkapttoetanolu (4 mole) w 1500 ml benzenu zawierającego 10 g kwasu benzenosulfonowego jak katalizatora estryfikacji. Mieszaninę umieszcza się w 4-litrowym reaktorze, zaopatrzonym w mieszadło i chłodnicę odprowadzającą dla oddestylowania mieszaniny azeotropowej jaką tworzy benzen z wodą powstającą podczas estryfikacji. Zawartość kolby ogrzewa się przez 6 godzin, oddestylowując mieszaninę azeotropową benzen/woda w miarę jej powstawania. Odbiera się w ten sposób 72 g wody (4 mole).

Pozostający w reaktorze produkt przemywa się dwukrotnie 1 litrem wody, po czym pozostały benzen usuwa przez destylację. Otrzymuje się w ten sposób 1280 g oligomeru poliestru politiolowego, nienasyconego, o następujących właściwościach:

liczba kwasowa	16	SH%	7,9
liczba jodowa	91	S%	8,7
liczba zmydlania			202

Analiza wykazuje, że 88,5% ogólnej ilości siarki znajduje się w postaci grup tiolowych (—SH).

Przykład II. Wytwarzanie nienasyconego poliestru polisiarczkowego.

Do 1000 g nienasyconego poliestru politiolowego otrzymanego w sposób opisany w przykładzie I, dodaje się 150 g kwiatu siarczanowego i mieszaninę ogrzewa mieszając do 180°C, dopóki nie przestanie wydzielać się H₂S, bądź podczas 2 godzin. Otrzymuje się 1110 g produktu.

Uzyskana w ten sposób masa elastyczna charakteryzuje się następującymi własnościami:

SH% około 0
S% 17,0

lub też 1,97 atomu S na grupę -COO
temperatura zeszklenia —60°C.

Przykład III. Otrzymywanie koncentratu polisiarczku w bitumie.

Otrzymywanie w sposób podobny do podanego w przykładzie II, prowadzi się w pewnej masie bitumu dla uzyskania koncentratu polisiarczku w bitumie przeznaczonym na nawierzchnie dróg. W tym celu 300 g nienasyconego poliestru politolowego z przykładu I wraz z 50 g siarki wprowadza się do 650 g bitumu o penetracji 80/100. Dodaje się jeszcze 1 g dwufenyloguanidyny — przyspieszcza reakcji z siarką. Całość ogrzewa się do $180 \pm 5^\circ\text{C}$ przez 2 godziny, mieszając. Gdy wydzielanie H_2 zmniejszy się znacznie, ochładza się produkt do temperatury otoczenia; wygląda on jak masa lepkosprężysta, rozpuszczalna w bitumie, smole oraz w chlorowanych rozpuszczalnikach aromatycznych. Masę tę tworzy roztwór poliestru polisiarczku w bitumie zawierający wagowo 34% polisiarczku i 66% bitumu, a ma ona temperaturę zeszklenia T_g —58°C.

Stabilność cieplną tego produktu oznacza się przez ogrzewanie do 200°C przez 3 godziny: spowodowana tymi warunkami strata ciężaru jest niezauważalna. Uzyskuje się więc stabilność nawet lepszą niż z dodatkiem dobrych środków pomocniczych na bazie polisiarczków opisanych we francuskich opisach patentowych nr 69 10935 i nr 70 41788.

Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób wytwarzania poliestrów politolowych przez działanie merkaptto-alkanolu na odpowiedni wielokwas, **znamienny tym**, że estryfikacja przebiega w środowisku cieczy, szczególnie benzenu lub toluenu, tworzącej z wodą mieszaninę azeotropową,

w obecności kwasowego katalizatora, w temperaturze rzędu 50°C do 150°C , a korzystnie 70°C do 100°C .

2. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że stosuje się wielokwas alifatyczny, nasycony lub nienasycony, zawierający co najmniej 15 atomów węgla w cząsteczce, korzystnie 15 do 66 atomów węgla, o liczbie grup karboksylowych 2 do 5.

3. Sposób według zastrz. 2, **znamienny tym**, że stosuje się wielokwas będący oligomerem kwasu nienasyconego o zawartości atomów węgla od C_6 do C_{22} , a szczególnie od C_{11} do C_{18} , przy czym stopień polimeryzacji tego kwasu jako monomeru nie przekracza 10, a na ogół wynosi 2 lub 3.

4. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że stosuje się merkaptto-alkanol, w którym reszta alkoholowa jest grupą węglowodorową, alifatyczną, liniową lub rozgałęzioną, związaną z jednej strony z grupą karboksylową kwasu a z drugiej z funkcyjną grupą tiolową lub grupą zawierającą co najmniej dwa atomy siarki, przy czym omawiana grupa węglowodorowa powinna być najlepiej alkenem o ilości atomów od C_1 do C_8 , a szczególnie etylenem.

5. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że stosuje się wielokwas będący dimerem i/lub trimerem nienasyconego kwasu tłuszczowego, szczególnie oleinowego, elaidynowego, linolowego, linoleinowego lub rycynolowego.

6. Sposób wytwarzania poliestrów politolowych w postaci odpowiednich polisiarczków przez działanie merkaptto-alkanolu na odpowiedni wielokwas, **znamienny tym**, że estryfikacja przebiega w środowisku cieczy, szczególnie benzenu lub toluenu, tworzącej z wodą mieszaninę azeotropową, w obecności kwasowego katalizatora, w temperaturze rzędu 50°C do 150°C , a korzystnie 70°C do 100°C i że otrzymany produkt przekształca się w poliestropolisiarczek przez ogrzewanie z siarką od 50°C do 250°C , korzystnie 120°C do 200°C w obecności katalizatora siarkowania, korzystnie pochodnej guanidyny, przy czym korzystna ilość siarki wynosi 1/2 atomu do 10 atomów na każdą obecną grupę karboksylową.