

Wydano 23 października 1941

URZĄD PATENTOWY w WARSZAWIE OPIS PATENTOWY

398³, 3/14

Nr 30101

Kl. 39 b, 4/03

Silesia, Verein chemischer Fabriken, Saarau

C08d 3/14

Sposób wytwarzania produktów kondensacji zawierających siarkę

Zgłoszono 10 marca 1939

Udzielono 3 października 1941

Pierwszeństwo: 26 marca 1938 (Niemcy)

Wiadomo, iż wielosiarczki potasowców lub wapniowców w wyniku reakcji z takimi związkami organicznymi o cząsteczce, posiadającej w dwóch wiązaniach reszty ujemne, które mogą być wymienione przez grupy siarkowe lub wielosiarkowe wielosiarczaków lub mogą wiązać atomy siarki, tworzą wysokocząsteczkowe produkty kondensacji, podobne do kauczuku. Takimi związkami organicznymi są np. dwuchlorowcówęgłowodory, dwuchlorowcoetery lub estry, kwasy alkylodwutiosiarkowe, alkylodwumerkaptany lub aldehydy, zwłaszcza aldehyd mrówkowy.

Jak już wspomniano, wytworzone produkty kondensacji o dużym ciężarze cząsteczkowym mają właściwości, podobne do właściwości kauczuku.

Odznaczają się one, jak wiadomo, tym, że w zależności od stopnia kondensacji są mniej lub bardziej odporne na działanie węglowodorów, podobnych do benzyny lub benzenu, oraz innych ciał organicznych, działających na kauczuk rozmiękczająco lub rozpuszczająco. Aczkolwiek produkty te okazały się pod tym względem lepsze od kauczuku, to jednak z uwagi na właściwości mechaniczne produktów z nich wytworzonych, np. wytrzymałość, ciągliwość, miękkość, pozostawiają jeszcze dużo do życzenia w porównaniu z kauczukiem. Usiłowania idą zatem w kierunku polepszenia tych wielosiarczkowych produktów kondensacji ze względu na wymienione właściwości, a każdy wynik dodatni w tej dziedzinie oznacza dalszy postęp na drodze za-

stąpienia kauczuku naturalnego przez produkty syntetyczne.

Obecnie znaleziono, że ulepszenie wartościowych pod względem technicznym właściwości wielosiarczkowych produktów kondensacji wyżej wymienionych materiałów wyjściowych daje się osiągnąć przez to, że reakcję kondensacji przeprowadza się w obecności takich związków organicznych, których cząsteczka może reagować w więcej niż dwóch wiązaniach z wielosiarczkami wiążąc grupę siarczkową lub wielosiarczkową.

Jako takie dodatki można stosować np. wielochlorowcowęgłowodory, jak pięciobromopentan, wielochlorowaną lub bromowaną benzynę lub parafinę, kauczuk chlorowany lub bromowany.

Można również stosować wielochlorowane etery, estry, acetale, alkohole, hydroaromatyczne lub mieszane związki aromatyczne o więcej niż dwóch atomach chlorowca w łańcuchu bocznym, wreszcie takie związki, które zamiast chlorowca posiadają grupy, mogące reagować w więcej niż dwóch wiązaniach w cząsteczce z nieorganicznymi grupami wielosiarczków, np. węglowodory, podstawione większą liczbą grup kwasu tiosiarkowego lub grup merkaptanowych.

Okazało się, że już niezmiernie małe ilości takich dodatków związków podstawionych wieloma podstawnikami ujemnymi np. 1/10 — 1 części wagowych na 100 części wagowych materiału wyjściowego, podstawionego w dwóch wiązaniach podstawnikami ujemnymi, mogą spowodować znaczne polepszenie właściwości wytwarzanego produktu kondensacji.

Sama reakcja może przebiegać w znany sposób w roztworze wodnym z dodatkiem innych środków rozpuszczających lub bez takich dodatków, jak również z dodatkiem środków rozszczepiających i koloidów ochronnych lub bez nich. Wytworzony i ewentualnie wymyty produkt może być wy-

walcowany na płyty, przerobiony i zwulkanizowany w stanie surowym lub z dodatkiem ciał zmiękczających, tlenku cynku, kauczuku i ciał wypełniających.

Przykład I. 10 kg chlorku etylenu o zawartości 0,1 % wagowych bromoparafiny, wytworzonej z oleju parafinowego i 12-krotnej ilości wagowej bromu w obecności żelaza, poddaje się reakcji z 17,4 kg czterosiarczku sodu w roztworze wodnym ($D = 1,3$) w obecności 0,6 kg wodorotlenku magnezu.

Zawiesina, wymyta i wydzielona kwasem solnym, daje się rozwałcować na płytę, która w porównaniu z produktem, wytworzonym bez dodatku bromoparafiny, wykazuje znaczne zwiększenie wytrzymałości i elastyczności. Wytworzona z tego produktu mieszanina według poniżej podanego składu wykazuje w stosunku do mieszaniny, wytworzonej w tych samych warunkach z produktu bez bromoparafiny, polepszenie wytrzymałości o 35%, jak to wynika z poniżej umieszczonej tabeli.

Przykład II. 10 kg chlorku etylenu, który zawiera 1% wagowy chloroparafiny o zawartości 50% chloru poddaje się reakcji z 17,4 kg czterosiarczku sodu w obecności wodorotlenku magnezu. Wytworzoną zawiesinę wymywa się i wydziela kwasem solnym. Otrzymany produkt ma dużo lepsze mechaniczne właściwości w porównaniu z właściwościami produktu, wytworzonego bez chloroparafiny.

Przykład III. 10 kg chlorku etylenu, do którego domieszano 2% wagowych pięciobromopentanu, poddaje się reakcji z 17,4 kg czterosiarczku sodu w obecności wodorotlenku magnezu. Powstaje przy tym zawiesina, która wymyta i wydzielona kwasem pozwala wytworzyć mieszaninę o prawie 35% większej wytrzymałości w stosunku do mieszaniny, wytworzonej bez dodatku pięciobromopentanu.

Przykład IV. 230 części wagowych

50/0-owego roztworu kauczuku w chlorku etylenu poddaje się działaniu 1,6 części bromu i po dodaniu 230 części chlorku etylenu poddaje się reakcji z 820 częściami czterosiarczku sodu w roztworze wodnym w obecności wodorotlenku magnezu. Następne zmieszanie wymytego i wydzielonego kwasem produktu daje również zwiększenie wytrzymałości.

Skład mieszanin powyżej wymienionych produktów i odpowiednia mieszanina (A) produktów kondensacji wytworzonych w tych samych warunkach z czystego chlorku etylenu był następujący:

100	części	produktu kondensacji
0,25	części	DPG
0,25	„	merkaptobenzotiazolu
20	„	Smoked Sheets
10	„	tlenku cynku
5	„	sadzy elastycznej
0,75	„	siarki
0,5	„	kwasu stearynowego
0,5	„	parafiny.

Mieszaniny te, utrzymywane przez 30 minut w temperaturze 140°, okazały następujące wartości.

Mieszanina	Wytrzymałość kg/cm ²	Wydłużenie %	Twardość w stopniach Shore
A	60,2	666	64
Przykład I	81,6	590	62
Przykład II	79,9	653	62
Przykład III	81,2	553	60
Przykład IV	67,8	497	67

Z a s t r z e ż e n i e p a t e n t o w e .

Sposób wytwarzania produktów kondensacji zawierających siarkę, powstających w wyniku reakcji organicznych związków dwupodstawionych ujemnymi podstawnikami z wielosiarczками nieorganicznymi, znamienny tym, że reakcję przeprowadza się w obecności takich związków or-

ganicznych, które są zdolne do reakcji z wielosiarczками więcej niż w dwóch wiązaniach.

Silesia, Verein chemischer
F a b r i k e n

Zastępca: inż. Cz. Raczyński
rzecznik patentowy