

**Wirtschaftspatent**

Erteilt gemäß § 5 Absatz 1 des Änderungsgesetzes zum Patentgesetz

ISSN 0433-6461

(11)

0152 350Int.Cl.³

3(51) C 08 G 75/14

AMT FÜR ERFINDUNGS- UND PATENTWESEN

In der vom Anmelder eingereichten Fassung veröffentlicht

(21) WP C 08 G/ 223 148

(22) 06.08.80

(44) 25.11.81

(71) siehe (72)

(72) DIETZEL, REINHARD, DIPL.-CHEM., DD

(73) siehe (72)

(74) FALK, GUENTER, VEB CHEMIEWERK GREIZ-DOELAU/BFN, 6601 GREIZ-DOELAU, LIEBIGSTR. 7

(54) VERFAHREN ZUR HERSTELLUNG VON ORGANISCHEN POLYSULFIDPOLYMEREN

(57) Die Erfindung betrifft ein von Alkalipolysulfiden und organischen Dihalogeniden ausgehendes Polykondensationsverfahren zur Herstellung von organischen Polysulfidpolymeren, die vornehmlich zur Fertigung kautschukelastischer Massen verwendet werden. Ziel und Aufgabenstellung der Erfindung bestehen darin, durch Veränderung der Einsatzverhältnisse von wässrigen Alkalipolysulfidlösungen sowie durch Modifizierung des Waschprozesses die bei der Polysulfidpolymerherstellung auftretende Salzbelastung der Abwässer deutlich zu vermindern und gleichzeitig den Herstellungsprozess hinsichtlich Raum-Zeit-Ausbeute und Energieaufwand vorteilhaft zu gestalten. Erfindungsgemäß lassen sich organische Polysulfidpolymere entsprechend der Zielstellung herstellen, wenn die Alkalipolysulfide als konzentrierte Lösungen mit 3 bis 5 Mol Alkalipolysulfid/1 eingesetzt und die dadurch sich zwangsläufig bildenden festen anorganischen Nebenprodukte frühestens nach Zugabe der organischen Dihalogenide und spätestens vor Beginn des dekantierenden Waschprozesses abgetrennt werden.

Erfindungsanmeldung

Titel der Erfindung

Verfahren zur Herstellung von organischen Polysulfidpolymeren

Anwendungsgebiet der Erfindung

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von organischen Polysulfidpolymeren durch Polykondensation von Alkalipolysulfiden mit organischen Dihalogeniden.

Die so erhaltenen Produkte werden vornehmlich zur Fertigung von kautschukelastischen Massen, insbesondere zur Herstellung dauerelastischer Fugenabdichtmassen, verwendet.

Charakteristik der bekannten technischen Lösungen

Die Herstellung organischer Polysulfidpolymerer erfolgt bekanntlich durch Zugabe von organischen Dihalogeniden zu wässrigen Alkalipolysulfidlösungen.

In diesem Zusammenhang ist auch bekannt, zwecks Bildung der Latexteilchen den Alkalipolysulfidlösungen vor Zugabe der Dihalogenide lösliche Magnesiumsalze gemeinsam mit einem Netzmittel hinzuzusetzen, wobei das Netzmittel gleichzeitig noch lösungsvermittelnde Eigenschaften bezüglich der organischen Dihalogenide aufweist.

In Verbindung mit der eingesetzten Alkalipolysulfidlösung ist es ferner üblich, mit einer Molarität von ca. 2 Mol Alkalipolysulfid/l zu arbeiten, da bei derartigen Konzentrationen offenbar sowohl den vorteilhaften Bedingungen hin-

sichtlich Zeit-Ausbeute als auch den Anforderungen an eine hohe Erzeugnisqualität am besten Rechnung getragen wird. So vielseitig vorgenannte Molaritäten bzw. Konzentrationsverhältnisse auf Grund ihrer Bewährung in der Praxis auch beschrieben wurden (z.B. M.B.Berenbaum in: Polyethers, Part III, S. 66, Interscience Publishers, New York-London 1962), so wenig entsprechen sie den ständig zunehmenden Erfordernissen an den Umweltschutz. Geht man davon aus, daß der Herstellungsprozeß von organischen Polysulfidpolymeren ohnehin durch einen hohen Anfall von in wäßriger Lösung befindlichen Salzen, insbesondere Natriumchlorid und Natriumthiosulfat, gekennzeichnet ist, so muß zwangsläufig eine Verwendung von Ausgangskomponenten in relativ niedriger Konzentration und daher mit hohem Wasseranteil auf Grund der sehr guten Wasserlöslichkeit genannter Salze dem Umweltschutz entgegenwirken.

Andererseits beeinflussen hohe Wasseranteile die Raumausbeute negativ, abgesehen davon, daß sich zwangsläufig energetische Nachteile ergeben.

Ziel der Erfindung

Das Ziel der Erfindung besteht darin, die dem Stand der Technik anhaftenden Mängel, vornehmlich die hohe Salzbelastung der Abwässer, deutlich zu vermindern.

Darüber hinaus besteht eine weitere Zielstellung darin, organische Polysulfidpolymere in hoher Raum-Zeit-Ausbeute bei relativ geringem energetischen Aufwand herzustellen.

Darlegung des Wesens der Erfindung

Der Erfindung liegt die Aufgabenstellung zugrunde, durch Veränderung der Einsatzverhältnisse von wäßrigen Alkalipolysulfidlösungen sowie durch Modifizierung des Waschprozesses ein Verfahren zur Herstellung von organischen Polysulfidpolymeren entsprechend vorgenannter Zielstellung zu entwickeln.

Es wurde gefunden, daß sich organische Polysulfidpolymere bei niedriger Salzbelastung der Abwässer, in hoher Raum-

Zeit-Ausbeute sowie mit relativ geringem energetischen Aufwand herstellen lassen, wenn die Polykondensation von Alkalipolysulfiden mit organischen Dihalogeniden von solchen Alkalipolysulfiden ausgeht, die als konzentrierte Lösungen vorliegen.

In diesem Zusammenhang hat sich eine Konzentration von 3,5 bis 4,5 Mol Alkalipolysulfid/l als besonders vorteilhaft herausgestellt, aber auch ein Gehalt von 3 Mol/l führt noch zu guten Ergebnissen. Um einen schnellen Reaktionsablauf bzw. eine hohe Zeit-Ausbeute beizubehalten, sollte allerdings eine Konzentration von 5 Mol Alkalipolysulfid/l nicht überschritten werden.

Erfindungswesentlich ist ferner, daß die sich auf Grund des Einsatzes von konzentrierten Alkalipolysulfidlösungen zwangsläufig bildenden festen anorganischen Nebenprodukte, die vor allem als Natriumchlorid und Natriumthiosulfat in Erscheinung treten, aus dem System entfernt werden. Diese Abtrennung, die nach bekannten Methoden vorzunehmen ist, kann bereits nach Zugabe der organischen Dihalogenide erfolgen. Natürlich können die Nebenprodukte auch in einer eventuellen Nachbehandlungsphase entfernt werden, doch muß die Abtrennung vor Beginn der dekantierenden Waschoperation abgeschlossen sein. Infolgedessen kann auch die sich daran anschließende Weiterverarbeitung des Polykondensationsproduktes, wie z.B. die reduktive Kettenspaltung, in Abwesenheit von Nebenprodukten erfolgen.

Ausführungsbeispiele

1. 758 ml einer 3,96 molaren Na_2S_x -Lösung mit $x=2,7$ werden mit 8 g NaOH, 27,5 ml einer gesättigten MgCl_2 -Lösung und 1 g Netzmittel versetzt und auf 95°C aufgeheizt. Bei dieser Temperatur erfolgt innerhalb von 90 min die Zugabe von 433 g Dichlordiäthylformal, dem zuvor geringe Mengen eines Vernetzungsmittels zugegeben wurden. Nach einer Nachreaktionszeit von 60 min werden 54 g NaOH zugesetzt, und nach abgeschlossener Nachbehandlung wird das Rührwerk zwecks Sedimentation der festen anorganischen Nebenprodukte abgestellt. Betreffende Nebenprodukte, die sich am Boden des Reaktionsgefäßes absetzen, werden nach 30 min von der

Latex- und Mutterlaugenphase abgetrennt.

Die Menge an abgetrennten Nebenprodukten, die zu 90 % aus Natriumchlorid bestehen, beträgt 214 g.

Die Latex- und Mutterlaugenphase wird anschließend in bekannter Weise aufgearbeitet.

2. 632 ml einer 4,75 molaren Na_2S_x -Lösung mit $x=2,6$ werden nach Zugabe von 8 g NaOH, 27,5 g einer gesättigten MgCl_2 -Lösung und 1 g Netzmittel auf 95°C aufgeheizt. Innerhalb von 90 min werden 433 g Dichlordiäthylformal, das zuvor mit einer geringen Menge eines Vernetzungsmittels versetzt wurde, zugetropft. Nach einer Nachreaktionszeit von 15 min wird zur Sedimentation der festen anorganischen Nebenprodukte das Rührwerk abgestellt.

Die Menge, der nach 30 min abgetrennten Nebenprodukte, beträgt 240 g.

Die Latex- und Mutterlaugenphase wird anschließend in bekannter Weise aufgearbeitet.

Erfindungsansprüche

1. Verfahren zur Herstellung von organischen Polysulfidpolymeren durch Polykondensation von Alkalipolysulfiden mit organischen Dihalogeniden in Gegenwart von Magnesiumhydroxid und Netzmitteln, gekennzeichnet dadurch, daß die Alkalipolysulfide als konzentrierte Lösungen eingesetzt und die dadurch sich zwangsläufig bildenden festen anorganischen Nebenprodukte vor Weiterverarbeitung des Polykondensationsproduktes, wie in bekannter Weise durchzuführende Waschprozesse und gegebenenfalls reduktive Kettenspaltung, abgetrennt werden.
2. Verfahren nach Punkt 1, gekennzeichnet dadurch, daß die Alkalipolysulfide in einer Konzentration von 3 bis 5 Mol Alkalipolysulfid/l, vorzugsweise von 3,5 bis 4,5 Mol Alkalipolysulfid/l, eingesetzt werden.
3. Verfahren nach Punkt 1 und 2, gekennzeichnet dadurch, daß die gebildeten festen anorganischen Nebenprodukte frühestens nach Zugabe der organischen Dihalogenide und spätestens vor Beginn des dekantierenden Waschprozesses aus dem System entfernt werden.