

2

POLSKA
RZECZPOSPOLITA
LUDOWA



URZĄD
PATENTOWY
PRL

OPIS PATENTOWY

68 643

Patent dodatkowy
do patentu

Kl. 39b⁵,33/00

Zgłoszono: 17.VII.1965 (P 110 074)

Pierwszeństwo: 23.VII.1964 Francja

MKP C08g 33/00

Opublikowano: 15.IX.1973

UKD

Współtwórcy wynalazku: Jean-Baptiste Signouret, Bernard Audouze, Jean Barge

Właściciel patentu: Societe Nationale des Petroles d'Aquitaine, Paryż (Francja)

Sposób wytwarzania masy plastycznej z syntetycznej żywicy i siarki

1

Przedmiotem wynalazku jest sposób wytwarzania masy plastycznej z syntetycznej żywicy i siarki.

Znane są masy wytwarzane z syntetycznej żywicy i siarki, jednakże nie rozwiązany jest jeszcze sposób wytwarzania materiału dostatecznie odpornego na ścieranie oraz na wpływy chemiczne i atmosferyczne, który pod wpływem silnego nagrzania nie miękłby za bardzo, a z drugiej strony, aby również pod wpływem zimna i starzenia nie kruszał.

Znane są również masy plastyczne będące produktem kondensacji chloroepoksyalkanów, zwłaszcza epichlorydryny z wielosiarczkiem metali alkalicznych lub ziem alkalicznych. Te znane masy są jednak nierozpuszczalne w stopionej siarce.

Celem wynalazku jest opracowanie sposobu otrzymywania masy plastycznej, przez odpowiednie dozowanie siarki i syntetycznej żywicy, do wytwarzania bardziej lub mniej miękkiego, odpornego, zależnie od potrzeby, materiału powłokowego na przykład do pokrywania betonu, kamieni, asfaltu, zwłaszcza materiału na oznaczenia drogowe.

Cel ten został osiągnięty przez poddanie reakcji 98–20, korzystnie 90–50 części wagowych siarki, w temperaturze 120–250°C, korzystnie 140–160°C z 2–80, korzystnie 10–50 częściami wagowymi żywicy otrzymanej przez kondensację w temperaturze 50–100°C chlorowcoepoksyalkanów z wielosiarczkiem metali alkalicznych lub metalu ziem alkalicznych i z co najmniej 1 molem siarkowodoru na 1 mol wielosiarczku.

Żywicowy produkt kondensacji, który działa na siarkę jak prawdziwy zmiekcacz, można dodawać do niej we wszystkich stosunkach ilościowych. Zależnie od przewidzianego przeznaczenia gotowej masy można dodawać do

2

siarki bardzo różne ilości produktu kondensacji, na przykład w granicach 1–99% wagowych.

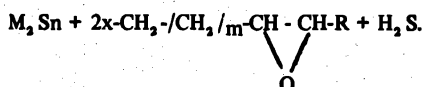
Roztwór wodny wielosiarczku metalu alkalicznego lub metalu ziem alkalicznych stosowanego do wytwarzania produktu kondensacji rozpuszczalnego w stopionej siarce powinien zawierać 1–7 lub korzystnie 3–4 moli wielosiarczku w 1 litrze wody. Dobre wyniki uzyskuje się stosując wielosiarczki, w którym na 1 równoważnik metalu przypada 1,5–3 atomów siarki, związanych z tym metalem.

10 Zależnie od warunków, w jakich wytwarza się produkt kondensacji, otrzymuje się po rozpuszczeniu tego produktu w stopionej siarce jednorodną, termoplastyczną masę, która staje się płynna w temperaturze 150°C.

Do wytwarzania masy termoplastycznej według wynalazku stosuje się jako żywicę produkt kondensacji chlorowco-epoksy-alkanu z wielosiarczkiem i siarkowodorem wytworzony w temperaturze 50–100°C, korzystnie w temperaturze 60–90°C i przy użyciu 1,5–2 moli chlorowco-epoksy-alkanu na 1 mol wielosiarczku, a zwłaszcza przy utrzymaniu wartości najbardziej zbliżonej do 2 moli. Produkt kondensacji, otrzymany w tych warunkach rozpuszcza się całkowicie w stopionej siarce w temperaturze 150°C. Powstały roztwór jest trwały, to znaczy, że w tej temperaturze nie została lub nie utwardza się albo nie wytrącają się z niego składniki po upływie kilku godzin, na przykład po upływie 6–10 godzin, nawet bez mieszania.

25 Szczególnie wartościowe masy termoplastyczne otrzymuje się z produktów kondensacji o ciężarze cząsteczkowym 600–3000, a korzystnie 650–2500, produkty te topnieją 30 w temperaturze 100°C lub w niższej.

Najkorzystniejsze stosunki ilościowe reagentów, służących do otrzymywania produktów kondensacji rozpuszczalnych w siarce, przedstawia schemat reakcji:



W tym schemacie M_n oznacza dwa jednowartościowe kationy, które można oczywiście zastąpić jednym dwuwartościowym kationem, na przykład wapniowym lub barowym. Średnia wartość x musi być większa od 1 i może przyjmować różne wartości, dochodzące na przykład do 8, korzystnie jednak powinna się mieścić w zakresie 1–3, a najlepiej powinna wynosić około 2. x oznacza jeden z czterech chlorowców: jod, brom, chlor lub fluor, w celu uproszczenia w dalszej części opisu wymienia się przeważnie chlor. Liczba m , określająca długość łańcucha węglowodorowego między grupą epoksydową, a końcową grupą chlorowcometylową może być bardzo zmienna, zależnie od rodzaju węglowodoru, od którego pochodzi epoksyd, wartość m wynosi jednak na ogół 0–17, a najczęściej 0–3 co odpowiada tlenkowi propylenu, butylenu, pentylenu lub heksylenu, gdy R oznacza atom wodoru. Symbol R nie musi jednak oznaczać tylko atomu wodoru, lecz może oznaczać także jakąkolwiek grupę alifatyczną z tym, że grupa ta nie może zawierać na ogół więcej niż 16 atomów węgla, a najczęściej zawiera 1–3 atomów węgla.

Można także stosować tlenki olefin, w których tlen związany jest z cząsteczką w innych położeniach niż alfa i beta, jednak to wiązanie epoksydowe spotyka się najczęściej w produktach, wytwarzanych na skalę techniczną. Ponadto grupa epoksydowa nie musi się znajdować na końcu łańcucha, gdyż jak wspomniano wyżej, R może oznaczać na przykład grupę alkilową. W większości zastosowań przemysłowych R oznacza jednak atom wodoru, a grupa epoksydowa znajduje się w końcowym położeniu.

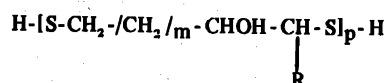
Położenie atomu chlorowca lub atomów chlorowców w alifatycznym łańcuchu epoksydowym nie jest także ograniczone tylko do pozycji alfa w stosunku do atomu węgla połączonego z tlenem, jednak pozycja ta spotykana jest najczęściej. Spośród najłatwiej dostępnych chlorowco-epoksy-alkanów, stosowanych do otrzymywania produktów kondensacji, należy wymienić: 1-chloro /a także 2,3-lub/i 4-chloro/-5,6-epoksy-heksan; 1-chloro /a także 2- lub/i 3-chloro/-4,5-epoksy-pentan; 1-chloro-3,4-epoksy-butan; 2-bromo-3,4-epoksy-butan; 1-chloro-2,4-epoksy-butan i 1-chloro-2,3-epoksy-propan. Ostatni z wymienionych związków, znany pod nazwą epichlorohydryny, jest popularnym produktem chemicznym, wytwarzanym w znacznych ilościach na skalę przemysłową; z tego względu przy wytwarzaniu mas według wynalazku użyto epichlorohydryny do otrzymywania większości produktów kondensacji.

Kondensacja żywicy stosowanej do wytwarzania masy, według wynalazku, przebiega zgodnie z ogólnie znanymi prawami tym szybciej, im wyższa jest temperatura reakcji. Gdy proces prowadzi się w temperaturze 50–100°C wówczas reakcja zakończona jest praktycznie po upływie od około 4 godzin do około 1/5 godziny. Jako empiryczną regułę można przyjąć, że w temperaturze 60°C kondensacja trwa około 3 godziny, a w temperaturze 85°C – około 1 godzinę.

Korzystnie, w sposobie według wynalazku, najpierw wytwarza się roztwór wielosiarczku o odpowiednim stężeniu, rozpuszczając siarkę w wodnym roztworze zasady, na przykład NaOH lub KOH i absorbując równocześnie w tym roztworze siarkowodór. Ilości reagentów oblicza się biorąc pod uwagę, że należy otrzymać wielosiarczek o wzorze ogólnym

$Me_n S_n$ ($Me=Na, K$), gdzie n ma wartość 1,5–3. Ten roztwór wielosiarczku ogrzewa się do temperatury 60–90°C i zadaje epichlorohydryną, użytą w ilości 2 moli na 1 mol $Me_n S_n$. Mieszaninę reakcyjną utrzymuje się w powdwyższonej temperaturze w ciągu 1–3 godzin (zależnie od temperatury), wprowadzając do niej w dalszym ciągu siarkowodór w takiej ilości, aby uzyskać stosunek ilości reagentów możliwie najbliższy do stosunku przedstawionego na schemacie reakcji: 1 $Me_n S_n$: dwuchlorowco-epoksyalkan : 1 $H_2 S$.

Powstały produkt kondensacji, który oddziela się od fazy wodnej, przemywa się następnie wodą, aż do zaniku jonów Cl i jonów M (Na, K i tym podobnych). Budowę chemiczną tego produktu można prawdopodobnie określić ogólnym wzorem:



w którym m i R mają wyżej podane znaczenia, a średnia wartość p wynosi 4–24. Zakres wynalazku nie jest jednak ograniczony tylko tym hipotetycznym wzorem.

Produkty kondensacji otrzymane z 1-chloro-2,3-epoksy-propanu i wielosiarczku metalu alkalicznego o wzorze ogólnym $Me_n S_n$, w którym $n = 1,5-3$, zawierają 40–55, a przeważnie 43–53% wagowych siarki, zawartość grup SH w tych produktach wynosi zwykle 3–16%, zależnie od ciężaru cząsteczkowego produktu. Budowę chemiczną tego produktu można prawdopodobnie określić wzorem ogólnym: $H-S-CH_2-CHOH-CH_2-S/p-H$, w którym średnia wartość p wynosi 4–24.

Wynalazek jest wyjaśniony bliżej za pomocą poniższych przykładów.

Przy opisanych tu badaniach, w celu ustalenia rozpuszczalności produktu kondensacji w siarce, przeprowadzono następującą próbę:

Zmieszano 15 g badanego produktu kondensacji z 85 g siarki w pojemniku szklanym i podgrzewano mieszaninę przy jednoczesnym mieszaniu przez 1 godzinę do temperatury 150°C. Gdy produkt całkowicie się rozpuścił bez pozostałości i tworzenia się w roztworze osadu, a następnie po wyłaniu w stanie ochłodzonym uzyska się jednorodną płytkę, to produkt zostaje określony jako rozpuszczalny w siarce. W przeciwnym przypadku uznawany jest za nierozpuszczalny.

P r z y k ł a d I. Mieszaninę sporządza się z 48 kg produktu kondensacji uzyskanego z wielosiarczku sodu, 1-chloro-2,3-epoksy-propanu i $H_2 S$ (ciężar cząsteczkowy: 660) i 52 g proszku siarki, następnie produkt dodaje się stale do stopionej siarki utrzymywanej w temperaturze 149 do 151°C. Po 40 minutach mieszania przy tej temperaturze otrzymuje się jednorodną lekko lejącą się masę. Masę nanosi się jako powłokę malarską na ściany betonowe. Uzyskana w ten sposób powłoka jest dobrze przyczepna i odporna na wpływy atmosferyczne i gazy wydzielane przez siarkę.

P r z y k ł a d II. 90 kg siarki w proszku miesza się z 10 kg produktu kondensacji wytworzonego z wielosiarczku sodu, epichlorohydryny i $H_2 S$ (ciężar cząsteczkowy 2500) i całość podgrzewa się przy jednoczesnym mieszaniu do temperatury 145°C. Po 70 minutach powstała całkowicie jednorodna masa, która nadaje się do wykonywania oznaczeń na drogach, bezpośrednio na warstwie bitumicznej. Znaki w postaci pasów dobrze przyczepiają się do bitumu. W czasie praktycznego wypróbowywania, po 13 miesiącach nie stwierdzono żadnych zmian w oznaczeniach.

P r z y k ł a d III. Do 8 kg stopionego produktu kondensacji o podobnym składzie jak w przykładzie I, dodane zostało 2 kg siarki i podgrzewano mieszaninę przy mieszaniu, do temperatury pomiędzy 125 a 135°C, aż do uzyskania całkowitej jednorodności. W ten sposób utworzoną masę zastosowano do impregnowania powierzchni muru z porowatej cegły. Mur chroniony przez tę impregnację okazał się odporny na wpływy atmosferyczne, na atmosferę zanieczyszczoną dwutlenkiem siarki i na wilgoć. Wytrzymałość powłoki na uderzenie znacznie wzrosła, gdy dodało się do niej włókno, zwłaszcza włókno szklane.

P r z y k ł a d IV. Do 9,5 kg stopionej siarki utrzymywanej w temperaturze 150°C, dodano przy mieszaniu w poszczególnych częściach 0,5 kg żywicy, tak jak w przykładzie I. Otrzymana jednorodna mieszanina została zmieszana z 2 kg suchego, drobno sproszkowanego betonitu. Mieszaninę wlewo do szczelin popękanej warstwy bitumicznej w celu naprawy jej i wyrównania. Po trzech miesiącach zimnej pogody w warstwie nie powstały żadne nowe pęknięcia. Ten sam wynik został uzyskany przy zastosowaniu podobnej masy, wytworzonej z żywicy z nadsiarczka sodu 1-chloro-2,3-epoksybutanu i H₂S.

P r z y k ł a d V. 90 kg płynnej siarki ogrzanej do temperatury 140°C zostało zmieszane z 10 kg produktu kondensacji zastosowanego w przykładzie I. Po 70 minutach dodano 1,75 kg siarczku kadmu i 0,050 kg organicznego żółtego barwnika. Mieszaninę tę utrzymywano w temperaturze 145°C przez 1 godzinę, następnie rozlano i pozostawiono do ostudzenia. Otrzymaną mieszaninę termoplastyczną po ponownym stopieniu i rozlaniu za pomocą specjalnej maszyny, można stosować do wykonywania oznakowań ulicznych bezpośrednio na powłoce bitumicznej. Po trzech miesiącach nie można było stwierdzić żadnych zmian znakowań.

P r z y k ł a d VI. Wyprodukowano taką samą masę termoplastyczną jak w przykładzie II. W celu zastosowania jej do oznakowań ulicznych, zmieszano płynną masę w ten sposób, że na 100 kg produktu dodano 5 kg zabarwionych na niebiesko kulek szklanych, a na powierzchni rozsypano jeszcze 2 kg kulek szklanych na 100 kg produktu. Uzyskano pas oznaczeniowy, którego zarówno siła odbicia jak i jego współczynnik tarcia wyraźnie się poprawiły.

P r z y k ł a d VII. Taka sama masa termoplastyczna jak w przykładzie II została ponownie stopiona i na krótko przed rozlaniem została zmieszana z 10 kg drobnego piasku na 100 kg rozmiękczonej siarki. Uzyskano pas oznaczeniowy o zwiększonym współczynniku tarcia.

P r z y k ł a d VIII. Taką samą masę termoplastyczną jak w przykładzie II zmieszano z 10 kg proszku kamienia bitumicznego na 100 kg materiału. Uzyskano masę plastyczną, która w odpowiedni sposób rozlewana, dała powłokę o zwiększonym współczynniku tarcia.

P r z y k ł a d IX. Mieszaninę 2 kg produktu kondensacji zastosowanego w przykładzie I z 98 kg płynnej siarki mieszało przez 1 godzinę przy temperaturze 145°C. W ten sposób utworzoną jednorodną masę użyto bezpośrednio jako masę do zalania porowatej cegły. Służyła ona równocześnie jako powłoka malarska dla tych cegieł.

P r z y k ł a d X. Mieszanina 2 kg produktu zastosowanego w przykładzie I została zmieszana z 98 kg płynnej siarki przy temperaturze 145°C. Do mieszaniny dodano 100 kg przesianego piasku, z którego 60% przechodziło przez sito o oczkach 0,074 mm. Uzyskano zaprawę siarkową. Przez rozlanie tego produktu na podłożu uzyskano powłokę odporną na różnice temperatur i na działanie odczynników.

P r z y k ł a d XI. Do 25 kg płynnej siarki o temperaturze 145°C dodawano powoli 75 kg żywicy zastosowanej w przykładzie I. Dodawanie było tak regulowane, że nigdy nie miano nadwyżki nierozpuszczonej żywicy. Proces trwał około 4 godzin. Utworzona jednorodna, gęsta ciecz była mieszana w specjalnym aparacie do mieszania ze 100 kg suchego piasku przez 2 godziny przy temperaturze 140°C. Zaprawa ta została następnie zmieszana z 50 kg suchego drobnego żwiru. Mieszanina ta została rozlana na podłożu i wyrównana za pomocą urządzenia do wyrównywania. W ten sposób uzyskana powłoka jest odporna na odczynniki, i przyjemnie podatna przy chodzeniu.

Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób wytwarzania masy plastycznej z syntetycznej żywicy i siarki, znamienny tym, że w temperaturze 120–250°C, korzystnie 140–160°C, poddaje się reakcji 98–20, korzystnie 90–50 części wagowych siarki z 2–80, korzystnie 10–50 częściami wagowymi żywicy otrzymanej przez kondensację w temperaturze 50–100°C chlorowcoepoksyalkanów z wielosiarczkiem metali alkalicznych lub metalu ziem alkalicznych i z co najmniej 1 molem siarkowodoru na 1 mol wielosiarczku.

2. Sposób według zastrz. 1, znamienny tym, że stosuje się żywicę o średnim ciężarze cząsteczkowym od 600 do 3000 i zawartości siarki od 40 do 55% wagowych.