

AÑO 1957

Expediente núm.

234626



REGISTRO DE LA PROPIEDAD INDUSTRIAL

PATENTE DE **INTRODUCCIÓN**

MEMORIA DESCRIPTIVA

que se acompaña a la solicitud de

una **PATENTE DE** introducción por 10 años, en España

a favor de

la firma **GEBR. BORCHERS AKTIENGESELLSCHAFT**, de nacionalidad

..... **a l e m a n a** domiciliado en **GOSLAR/HARZ (Alemania)**

calle de **Im Schleeke** núm. **78/84**

por:

**"PROCEDIMIENTO PARA LA PRODUCCIÓN DE UNA SOLUCIÓN DE COM-
PUESTO DE POLISULFURO"**



234626

P A T E N T E
D E
I N T R O D U C C I Ó N

por "PROCEDIMIENTO PARA LA PRODUCCIÓN DE UNA SOLUCIÓN DE COM-
PUESTO DE POLISULFURO", a favor de la firma alemana GEBR. BOR-
CHERS AKTIENGESELLSCHAFT, domiciliada en GOSLAR/HARZ (Alema-
nia), Im Schleeke 78/84.

- / -

MEMORIA DESCRIPTIVA

Esta invención se refiere a la producción de compues-
tos de polisulfuro de bases nitrogenadas.

Se ha encontrado que los compuestos de polisulfuro
del amoníaco, de una amina primaria libre de hetero átomos
5. otros que el nitrógeno o de un alcaloide, pueden ser produci-
dos haciendo reaccionar azufre con una solución de dichas ba-
ses nitrogenadas a presión sobreatmosférica y temperatura
sobreatmosférica; este procedimiento proporciona mejores re-
sultados desde el punto de vista técnico que los procedimien-
10. tos conocidos hasta la fecha para la producción de compuestos
similares.



234000

5. Así, de acuerdo con la invención, un procedimiento para la producción de una solución de compuesto de polisulfuro comprende el hacer reaccionar una solución de amoníaco, de una amina libre de hetero átomos otros que el nitrógeno o de un alcaloide, con azufre a una presión sobreatmosférica y a una temperatura elevada, siendo la presión de 3-60 at. superior a la atmosférica y la temperatura de 100-300°C.

10. Preferiblemente, el procedimiento de acuerdo con la invención es efectuado en presencia de un catalizador capaz de acelerar la reacción, tal como sulfuros metálicos, sulfuros de halógeno y halógenos; como catalizadores específicos se puede mencionar sulfuro de bario, sulfuro cálcico y monocloruro de azufre (S_2Cl_2).

15. La reacción del azufre con dicha base nitrogenada es efectuada en solución, disolventes específicos que pueden ser mencionados a título de ejemplo, son: agua, alcoholes, éter, benceno, clorobenceno, cloruro de metileno y tricloroetileno. La selección del disolvente dependerá, como es natural, de la naturaleza de dicha base nitrogenada utilizada para efectuar el proceso de acuerdo con el invento.

20. Cuando se utiliza un catalizador en el procedimiento de acuerdo con la invención, la adición de azufre de polisulfuro al componente de sulfuro es favorecida. Además, el empleo de un catalizador favorece la solubilidad del azufre en la solución. El rendimiento del compuesto de polisulfuro en el procedimiento de acuerdo con la invención depende de la base nitrogenada mencionada anteriormente que se utilice, del catalizador y del disolvente utilizados, si es que se los emplea, y de las condiciones de presión y temperatura.

25. Las condiciones de temperatura y presión utilizadas en cada caso específico dependerán, inter alia, de la base



234328

nitrogenada mencionada anteriormente que se utilice, del producto final que se desee obtener y del tipo de catalizador utilizado (si es que se emplea catalizador); el valor óptimo para estas condiciones puede ser determinado fácilmente de modo experimental por cualquier experto en el arte.

5.

Los siguientes ejemplos ilustran la invención sin limitarla en ningún modo, por ejemplo, aunque se cita a título de ejemplo solamente el empleo de una amina secundaria (Ejemplo 2) y una amina terciaria (Ejemplo 3), se puede utilizar una amina primaria tal como etilamina.

10.

EJEMPLO 1.

Se agita 1000 kg de azufre con 2280 kg de amoníaco acuoso que contiene 25% en peso de NH_3 (igual a 2500 litros de amoníaco acuoso) con la adición de 5 kg de un sulfonato de alcohol graso como agente humectante, en un autoclave. Entonces el autoclave es cerrado herméticamente y se inyecta en su interior 180-200 kg de amoníaco gas. Por calentamiento simultáneo del líquido mediante un serpentín de vapor incorporado en el autoclave, y agitación por medio de un dispositivo agitador, la temperatura del líquido es aumentada a 135°C y la presión a 5 at. de presión excedente. Después de alcanzado este estado, la reacción es continuada durante 10-12 horas. Entonces el vapor es cerrado y la presión es dejada disminuir hasta una atmósfera de presión excedente mientras se agita. Luego se elimina toda la presión excedente desvaporizando NH_3 que es recuperado por absorción en agua.

15.

20.

25.

Se obtiene una solución rojo-marrón oscura que tiene un volumen de 2500 litros. 100 cc de esta solución contienen:

30.

- 26.7 g de NH_3
- 6.64 g de azufre de sulfuro, y
- 33.2 g de azufre de polisulfuro.



234022

La relación entre los dos tipos de azufre muestra que también está presente polisulfuro de amonio $(\text{NH}_4)_2 \cdot \text{S} \cdot \text{S}_5$, así como amoníaco.

E J E M P L O 2.

5. Se suspende 1000 kg de azufre finamente molido en 2500 litros de agua en un autoclave mientras se agita. El autoclave es cerrado herméticamente y luego se inyecta en su interior 200 kg de dimetilamina, y la temperatura es aumentada por calentamiento a 135°C mediante un serpentín de vapor.
10. Cuando se ha alcanzado una presión excedente de 6 at. a 135°C , se deja proceder la reacción durante 10-12 horas a esta presión y temperatura. Luego se interrumpe el calentamiento cortando el vapor, la temperatura es reducida a temperatura ambiente por medio de un serpentín refrigerador alimentado con agua de enfriamiento y el autoclave es abierto.
- 15.

Se encuentra que el aparato contiene aproximadamente 2500 litros de solución de polisulfuro de dimetilamonio. El contenido en azufre del polisulfuro de dimetilamonio resulta ser según sigue:

20. Azufre de sulfuro $7.5 \text{ g}/100 \text{ cm}^3 = 188 \text{ kg}$.
Azufre de polisulfuro $32 \text{ g}/100 \text{ cm}^3 = 800 \text{ kg}$.

25. En la solución está presente una mezcla de azufre de tetrapolisulfuro, $[(\text{CH}_3)_2 \cdot \text{NH}_2]_2 \text{S} \cdot \text{S}_4$, y azufre de pentapolisulfuro, $[(\text{CH}_3)_2 \cdot \text{NH}_2]_2 \text{S} \cdot \text{S}_5$, en forma de la sal de dimetilamonio; los dos compuestos son identificados por determinación del contenido en azufre y dimetilamina respectivamente.

E J E M P L O 3.

30. En una marcha de ensayo se suspende 1000 g de azufre finamente molido en 2.5 litros de agua en un autoclave. Se disuelve 200 g de trietanolamina en el agua. Después de ce-



234626

5. rrar herméticamente el autoclave, el contenido del mismo es calentado a 250°C mientras se agita, obteniéndose una presión excedente de 10 at. La reacción es dejada proceder durante 12 horas a esta temperatura y presión. Después de enfriar se obtiene una solución rojo-marrón que aún contiene azufre sin reaccionar; al filtrar se separa 27 g de azufre que no ha reaccionado. La solución contiene trisulfuro de sulfuro de trietanolamonio. Rendimiento: 2450 g de polisulfuro de trietanolamonio.

10. EJEMPLO 4.

15. Se disuelve 100 g de estricnina (fórmula empírica $C_{21}H_{22}O_2 \cdot N_2$) en 1000 g de benceno puro y se añade 50 g de azufre. Se incorpora 10 g de monocloruro de azufre (S_2Cl_2) como catalizador. La solución resultante es colocada en un autoclave provisto de agitador, y la presión es llevada a 25 at. de presión excedente, y la temperatura es elevada a 180°C; la reacción es dejada proceder a esta presión y temperatura durante 10 horas. Después de enfriar y abrir el autoclave, la solución es filtrada. Queda evidenciada la presencia de una
20. substancia que tiene la fórmula empírica $C_{21}H_{24}O_2N_2S_3$. El rendimiento alcanza al 37% del teórico.

EJEMPLO 5.

25. Se deja reaccionar la misma mezcla del ejemplo 4 a 35-40 at. de presión excedente y 200°C. En este caso se obtiene un polisulfuro que tiene la fórmula empírica $(C_{21}H_{23}O_2N_2)_2 \cdot S_3$, y también un polisulfuro que tiene la fórmula empírica $(C_{21}H_{23}O_2N_2)_2 \cdot S_6$, cada uno de ellos en un rendimiento del 10.5% del teórico.

EJEMPLO 6.

30. Utilizando el mismo procedimiento que en los ejemplos

234626



4 y 5, con la excepción de que la estricnina es substituída por brucina, se obtiene los dos compuestos de polisulfuro de brucina que tienen la siguiente fórmula empírica, en un rendimiento que alcanza al 27.2% del teórico:



Los dos compuestos de polisulfuro son identificados por comparación de sus puntos de fusión con los puntos de fusión facilitados por la literatura sobre este sujeto.

10. La invención, dentro de su esencialidad, puede ser desarrollada en otras formas de realización que difieran en detalle de la indicada a título de ejemplo, a las cuales alcanzará igualmente la protección que se recaba. Podrá, pues, realizarse con los medios, tiempos y temperaturas más adecuados, así como con los porcentajes más convenientes, por quedar
15. todo ello comprendido dentro del espíritu de las reivindicaciones.

= . =

N O T A

Descrito el objeto de la invención, se declara no divulgado ni practicado en España, lo comprendido en las siguientes reivindicaciones:

20. 1. Procedimiento para la producción de una solución de compuesto de polisulfuro, caracterizado porque comprende el hacer reaccionar una solución de amoníaco, de una amina li-



234626²

bre de hetero átomos distintos del nitrógeno, o de un alcaloide, con azufre a una presión sobreatmosférica y a una temperatura elevada, siendo la presión de 3-60 at. superior a la presión atmosférica y la temperatura de 100-300°C.

5. 2. Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque se utiliza un sulfuro metálico, un sulfuro de halógeno o un halógeno como catalizador para acelerar la reacción.

10. 3. Procedimiento según la reivindicación 2, caracterizado porque el catalizador es sulfuro de bario, sulfuro cálcico o monocloruro de azufre.

4. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones precedentes, caracterizado porque dicha amina es una amina secundaria o terciaria.

15. 5. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones precedentes, caracterizado porque el disolvente en que es disuelto el compuesto nitrogenado es agua, un alcohol, éter, benceno, clorobenceno, cloruro de metileno o tricloroetileno.

20. 6. Procedimiento para la producción de una solución de compuesto de polisulfuro.

Según se describe y reivindica en la presente memoria descriptiva, que consta de siete hojas, foliadas y escritas a máquina por una sola de sus caras,

25. Madrid, a 2 de Abril de 1957

GEBR. BORCHERS AKTIENGESELLSCHAFT

P.a. JAIME ISERN MIRALLES