



(12) Ausschließungspatent

Erteilt gemäß § 17 Absatz 1 Patentgesetz

(19) DD (11) 253 816 A5

4(51) C 07 C 155/06

AMT FÜR ERFINDUNGS- UND PATENTWESEN

In der vom Anmelder eingereichten Fassung veröffentlicht

(21) AP C 07 C / 288 746 2
(31) P-252814

(22) 03.04.86
(32) 04.04.85

(44) 03.02.88
(33) PL

(71) siehe (73)

(72) Grzybowska, Danuta, Dipl.-Ing.; Serwatka, Jerzy, Dipl.-Ing.; Pudło, Bogdan, Dipl.-Ing.; Bryk, Danuta, PL

(73) Dolnośląskie Zakłady Chemiczne „Organika”, Żarów, PL

(54) Verfahren zur Herstellung von N-Äthylphenylzinkdithiocarbamaten

(57) Die Erfindung löst eine technische Aufgabe, die zu einer Produktgewinnung mit sehr hohen Qualitätsmerkmalen und hoher Ausbeute führt. Die Erfindung betrifft das Herstellungsverfahren von N-Äthylphenylzinkdithiocarbamat auf dem Wege der unmittelbaren Reaktion von N-Äthylanilin mit Kohlenstoffdisulfid und Zinkoxid, der Filtrierung, Spülung und Trocknung des Produktes. Reaktion erfolgt im N-Äthylanilinmedium, das in solcher Menge verwertet wird, um aus der Nachreaktionsmasse eine Suspension des Produktes zu bilden, für welche ein flüssiges Dispersionsmedium N-Äthylanilin ist und wo der günstigste Überschuß in den Grenzen 80–120 % beträgt. Vorteilhaft ist auch eine Anwendung in der Reaktion eines oberflächenaktiven, kipofilen Mittelzusatzes in der Menge von 0,1–8 % (Gewichtsprozent) im Verhältnis zum Produkt.

Erfindungsanspruch:

1. Verfahren zur Herstellung von N-Äthylphenylzinkdithiokarbamat auf dem Wege der unmittelbaren Reaktion von N-Äthylanilin mit Kohlenstoffdisulfid und Zinkoxid, der Filtration, Spülung und Trocknung des Produktes, **gekennzeichnet dadurch**, daß eine Reaktion im N-Äthylanilinmedium in solcher Menge erfolgt, um aus der Nachreaktionsmasse eine Produktsuspension zu bilden, für welche das flüssige Dispersionsmedium N-Äthylanilin ist, und sein günstiger Überschuß in den Grenzen 80–120 % liegt, gerechnet im Verhältnis zur stöchiometrischen Menge.
2. Verfahren nach dem Punkt 1, **gekennzeichnet dadurch**, daß ein oberflächenaktiver, lipofiler Mittelzusatz in der Menge 0,1–8 Gew.-% im Verhältnis zum Produkt eingesetzt wird.

Anwendungsgebiet der Erfindung

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von N-Äthylphenylzinkdithiokarbamat, das als Beschleunigungsmittel in der Vulkanisation Anwendung findet.

Charakteristik der bekannten technischen Lösungen

Bekannt sind Herstellungsverfahren von Äthylphenylzinkdithiokarbamat, in welchen als Substrate N-Äthylanilin, Kohlenstoffdisulfid und Zinkoxid sind.

Aus der USA-Patentbeschreibung Nr. 2258847 ist ein Verfahren zur Herstellung von Dithiokarbamat der Metalle bekannt, die auf der Reaktion zwischen II Reihen-Alkylarylamin mit Kohlenstoffdisulfid und Alkalisalz von schwacher Säure beruht, dabei erfolgt eine Reaktion im Lösungsmittel, in welchem Reagierungsbestandteile und Nebenprodukte löslich sind und das Produkt selbst unlöslich ist. Neben dieser Erfindung, angewandt in der Zinkoxidsynthese, wird das Einsetzen von Essigsäure in das Reaktionsmedium einschließlich dem Lösungsmittel erforderlich. Unter diesen Umständen geht das Zinkoxid in eine lösliche Verbindung im Reaktionsmedium über. Es wird ein Produkt mit dem Schmelzpunkt von 475–475,5 und einer Ausbeute von 95,8% gewonnen.

Aus dem tschechoslovakischen Patent Nr. 107070 ist ein Herstellungsverfahren von Zinksalz der Alkylaryldithiokarbamatsäure bekannt, das in der unmittelbaren Kondensation von N-Alkylarylamin, Kohlenstoffdisulfid und Zinkpulver besteht. Die Kondensation erfolgt in der Siedetemperatur und in der Anwesenheit von 0,1–10% Ammoniumhydroxyd oder Alkalimetallen und 0,1–5% Emulgator von der Art der Arylsulfonsalze oder Phenolate. Die Reaktion erfolgt beim Kohlenstoffüberschuß. Nach diesem Verfahren kann man N-Äthylphenylzinkdithiokarbamat mit Schmelzpunkt 477–479,5K bei einer Ausbeute von 98,5% erhalten. Ohne Natriumhydroxidzusatz wird ein Produkt mit Schmelzpunkt 476–478K und Ausbeute 90% erhalten. Die Durchführung dieser Reaktion in den Industrieverhältnissen läßt nicht so hohe Ausbeute und Produktreinheit zu. Das charakteristische Merkmal des bekannten Verfahrens ist die Anwendung eines Polarlösungsmittels, das nicht an der Reaktion teilnimmt. Im Fall des USA-Patents Nr. 2258847 ermöglicht ein mit Essigsäure angewandtes Lösungsmittel das Einsetzen aller Rohstoffe in die einphasige, flüssige Mischung. Im Fall des tschechoslovakischen Patents Nr. 107070 erleichtert das Polarlösungsmittel die Reaktion der Rohstoffe in einer inhomogenen Anordnung, weil das die Lösung des Kondenswassers in der organischen, flüssigen Phase ermöglicht. Die unmittelbare Wasserberührung mit Zinkoxidteilchen verursacht eine Klumpenbildung, was eine beträchtlich effektive Prozessdurchführung erschwert. Die Anwendung dieses Lösungsmittels in der Synthese der in der Reaktion nicht teilnehmenden Lösungsmittel verursacht eine Verdünnung der Reaktionsmasse, was die Reaktionsgeschwindigkeit negativ beeinflusst. Deswegen führt man den Prozeß in der Siedetemperatur der Reaktionsmasse, was einen Verlust der flüchtigen Substanzen verursacht. Überdies verursachen die Polarlösungsmittel, welche in der Regel Alkohole sind, eine Prozeßausbeuteminderung. Eine Gewinnung hoher Prozeßausbeuten verlangt zusätzliches Einsetzen von Hydroxiden in das Reaktionsmedium. In den Industrieverhältnissen ruft das Lösungsmittelinsetzen die Notwendigkeit ihrer Regeneration auf dem Wege der Destillation hervor, also bei einem höheren Energieaufwand.

Ziel der Erfindung

Mit der Erfindung wird ein Verfahren zur Herstellung von N-Äthylphenylzinkdithiokarbamat in hohen Ausbeuten zur Verfügung gestellt und das Erzeugnis hohe, qualitative Parameter aufweist.

Darlegung des Wesens der Erfindung

Die Aufgabe der Erfindung besteht darin, ein neues Verfahren zur Herstellung von N-Äthylphenylzinkdithiokarbamat bereitzustellen.

Diese Erfindung betrifft das Verfahren zur Herstellung von N-Äthylphenylzinkdithiokarbamat auf dem Wege der unmittelbaren Reaktion von N-Äthylanilin mit Kohlenstoffdisulfid, der Filterung, Spülung und Trocknung des Produktes. Das Erfindungswesen besteht darin, daß die Reaktion im N-Äthylanilinmedium erfolgt, wo N-Äthylanilin in solcher Menge verwertet wird, um aus der Nachreaktionsmasse eine Suspension zu erhalten, für welche ein Dispersionsmedium N-Äthylanilin ist und wo ihr Überschuß in den Grenzen von 80–120%, gerechnet im Verhältnis zur stöchiometrischen Menge, vorteilhaft eingesetzt wird. Vorteilhaft ist auch das Einsetzen in die Reaktion eines Zusatzes von oberflächenaktiven, lipophilen Mitteln in der Menge von 0,1–8 Gew.-% im Verhältnis zum Produkt.

Überraschend erwies es sich, daß bei einer Synthese, im N-Äthylanilinmedium durchführend und das gleichzeitig ein Rohstoff ist, ein Produkt mit sehr hohen, qualitativen Parametern mengenmäßig gewonnen wird. Die Anwendung des hohen N-Äthylanilinüberschusses versetzt das Gleichgewicht der Reaktion nach rechts und dadurch verläuft die Reaktion schneller und nur in der Richtung Grundprodukt. Zum erfolgreichen Reaktionsverlauf genügt eine Temperatur, die als Resultat des kalorischen Effekts sich selbständig festigt. Infolgedessen ist die Bedienung der Apparatur, vereinfacht, weil der Reaktor keine Kühlung oder Erwärmung verlangt, denn in den Industriereaktoren übersteigt die Temperatur in der Regel nicht 315 K. Die

Synthesedurchführung von N-Äthylphenylzinkdithiokarbamat im N-Äthylanilinmedium ist auch sehr vorteilhaft in anbetracht dessen, daß der Gehalt des Reaktors in allen Prozeßstappen eine inhomogene Mischung bildet. Zu Reaktionsbeginn befinden sich im Reaktor zwei Phasen, das heißt eine flüssige, organische Phase, die aus N-Äthylanilin und Kohlenstoffdisulfid besteht und eine feste Phase, die aus Zinkoxid besteht. In der Masse des Kondensationsreaktionsverlaufes entsteht eine zweite, flüssige Phase, Kondenswasser, sowie eine zweite feste Phase, die N-Äthylphenylzinkdithiokarbamat bildet. Nach Beendigung der Syntheseoperation befinden sich im Reaktor praktisch drei Phasen: die organische, flüssige Phase, die flüssige Wasserphase und die feste Phase des Reaktionsproduktes. In diesen Verhältnissen des Prozeßverfahrens bildet N-Äthylanilin ein sehr gutes, flüssiges Dispersionsmedium. Infolge der nicht großen Differenz zwischen der Wasser- und N-Äthylanilindichte unterliegt während der Kondensation das entstehende Wasser einer sofortigen Dispersion in der organischen Phase, was Klumpenbildung aus Zinkoxid unter dem Wassereinfluß erfolgreich verhindert. Die Erhaltung von Zinkoxid im Zustand der großen Zerkleinerung, hohe Dichte und Viskosität von Äthylanilin im Vergleich mit den Polarlösungsmitteln beeinflussen die Geschwindigkeitsminderung der Zinkoxidteilchensedimentation, was als Resultat den Reagentmischungsvorgang erleichtert. Aus diesem Grunde verläuft der Syntheseprozess von N-Äthylphenylzinkdithiokarbamat effektiv, sogar bei Anwendung der typischen, langsam laufenden Rührer. Eine Vergrößerung des Homogenisationsgrades der Reaktionsmischung kann man durch Zusatz des oberflächenaktiven Mittels erreichen. Das Syntheseverfahren im N-Äthylanilinmedium gibt zusätzlich diesen Vorteil, da infolge der schwachen Löslichkeit in der Mutterlauge, die Produktverluste eliminiert sind. In dem Erfindungsverfahren wird das Filtrat nach der Abscheidung von der Nachreaktionsmasse der Entwässerung untergezogen und als ein Rohstoffeinsatz in die nächste Produktion eingesetzt. Also auf diese Weise wird das in der organischen Phase gelöste Produkt in den Reaktor zurückgegeben, die gewöhnliche Prozeßausbeute vergrößernd.

In dem Verfahren nach der Erfindung erhält man ein Produkt in der Form der zur Filtration und Spülung leichten Kristalle. Technisch erhaltenes N-Äthylphenylzinkdithiokarbamat hat nach der Trocknung eine Form des lockeren, unstaubigen Pulvers.

Ausführungsbeispiele

Der Ausführungsgegenstand ist ein durch zwei Beispiele dargestelltes Produkt.

Beispiel 1

In den Reaktor von Rauminhalt 2 m^3 , der mit einem Rührer, einem Rückflußkühler und einem Thermometer versehen ist, wird 1024 dm^3 von N-Äthylanilin bei Konzentration 99,5%, 44 kg Emulgator, der eine Mischung der Alkylphenyläthoxytionsprodukte bilden und 160 kg Zinkoxid eingeführt, der Rührer in Betrieb gesetzt und nach 10 Minuten 249 dm^3 Kohlenstoffdisulfid eingesetzt und dann der ganze Reaktorgehalt 20 Stunden gemischt. Die Temperatur der Reaktionsmischung steigt langsam bis etwa 315 K, hält sich aufrecht und senkt sich endlich langsam.

Die gewonnene Produktionssuspension wird geschleudert. Ferner wird das Produkt im Wasser mit einem Emulgatorzusatz gespült und dann getrocknet. Das Filtrat wird der Entwässerung durch Aussalzen und Absetzen untergezogen und die gewonnene, organische Phase und als eine Ergänzung der Charge des frischen N-Äthylanilins in die nächste Produktionscharge eingesetzt. Man erhält 882 kg vom technischen N-Äthylphenylzinkdithiokarbamat mit einer Schmelztemperatur minimum von 478 K. Die Prozeßausbeute im Verhältnis zum Zink beträgt 9,8%.

Beispiel 2

Der Prozeß erfolgt analog wie im Beispiel 1, jedoch mit dem Unterschied, daß als eine Charge in den Reaktor 512 dm^3 von trockenem N-Äthylanilin und 500 dm^3 von organischer, aus Filtrat der im Beispiel 1 gewonnenen Phase eingesetzt wird. Man erhält 894 kg vom technischen N-Äthylphenylzinkdithiokarbamat mit einer Schmelztemperatur minimum von 478 K. Die Prozeßausbeute im Verhältnis zum Zink beträgt 99,3%.