



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU K PATENTU

252848

(11) (B2)

(51) Int. Cl.⁴

C 08 K 5/39

C 07 C 155/06

(22) Přihlášeno 04 04 86
(21) PV 2432-86
(32) (31) (33) Právo přednosti od 04 04 85
(P-252814) Polská lidová republika

(40) Zveřejněno 12 03 87

(45) Vydáno 15 07 88

(72) Autor vynálezu

GRZYBOWSKA DANUTA, SERWATKA JERZY, PUDLO BOGDAN, SWIDNICA

(73) Majitel patentu

BRYK DANUTA, ZARÓW (PLR)

DOLNOSLASKIE ZAKŁADY CHEMICZNE "ORGANIKA", ZARÓW (PLR)

(54) Způsob výroby N-ethylfenyldithiokarbamátu zinečnatého

Řešení se týká technického postupu, kterým se získá produkt velmi vysoké kvality a ve vysokém výtěžku. Řešení se týká způsobu výroby N-ethylfenyldithiokarbamátu zinečnatého přímou reakcí N-etylanilinu a sirouhlíku a oxidu zinečnatého, filtrací, praním a sušením produktu. Reakce se provádí v N-etylanilinu jako reakčním médiu, N-Etylanilin se použije v takovém množství, že se po reakci vytvoří taková suspenze produktu, ve které je dispergačním médiem N-etylanilin a jeho vhodný přebytek je v rozmezí 80 až 120 %. Výhodné je použít při reakci povrchově aktivní lipofilní činidlo v množství 0,1 až 8 hmotnostních % vztaženo na produkt.

Vynález se týká N-etylphenyldithiokarbamátu zinečnatého, který se používá jako urychlovač při vulkanizaci.

Jsou známy způsoby přípravy etylphenyldithiokarbamátu zinečnatého, při kterých se jako výchozí látky používají N-etylanilin, sirouhlík a oxid zinečnatý.

Z US patentového spisu č. 2258847 je znám postup přípravy dithiokarbamátu kovů, který je založen na reakci mezi alkylarylamínem se sirouhlíkem a solí alkalického kovu slabé kyseliny, přičemž se reakce provádí v rozpouštědle, ve kterém se reakční složky a vedlejší produkty rozpouštějí a produkt sám je nerozpustný. Podle tohoto vynálezu použití v syntéze oxidu zinečnatého vyžaduje použití kyseliny octové spolu s rozpouštědlem v reakčním prostředí. Za těchto podmínek přechází oxid zinečnatý v reakčním médiu na rozpustnou sloučeninu. Získá se produkt o teplotě tání od 475 do 475,5 K ve výtěžku 95,8 %.

Z československého patentu č. 107070 je známa metoda přípravy zinečnaté soli kyseliny alkylaryldithiokarbamové, která je založena na přímé kondenzaci N-alkylarylamínu, sirouhlíku a práškového zinku. Kondenzace se provádí při teplotě varu za přítomnosti 0,1 až 10 % hydroxidu amonného nebo alkalického kovu a 0,1 až 5 % emulgátoru typu soli arylsulfonové kyseliny nebo fenolátu. Reakce se provádí za přebytku sirouhlíku.

Tímto způsobem je možno získat N-etylphenyldithiokarbamát zinečnatý o teplotě tání 477 až 479,5 K ve výtěžku 98,5 %. Bez přidání hydroxidu amonného se získá produkt o teplotě tání 476 až 478 K ve výtěžku 90 %. Při provedení této reakce v průmyslovém měřítku se nedosahuje tak vysokých výtěžků a čistoty produktu.

Charakteristickým znakem známých postupů je použití polárního rozpouštědla, které se neúčastní reakce. V případě US patentu č. 2258847 použití rozpouštědla s kyselinou octovou umožňuje reakci všech výchozích látek v jednofázové, kapalně směsi.

V případě československého patentu č. 107070 polární rozpouštědlo usnadňuje reakci výchozích látek v nehomogenním prostředí, jelikož umožňuje rozpouštění kondenzační vody organické, kapalně fázi. Bezprostřední styk vody s částicemi zinku způsobuje tvorbu shluků, což značně ztěžuje efektivní provedení procesu. Použití rozpouštědel, která se neúčastní reakce způsobuje zředění reakční směsi, což negativně ovlivňuje reakční rychlost. Z tohoto důvodu se proces provádí při teplotě varu reakční směsi, což způsobuje ztráty těkavých látek. Mimoto polární rozpouštědla, kterými jsou obvykle alkoholy, způsobují snížení výtěžku reakce. Pro získání vyšších výtěžků se přidávají do reakční směsi hydroxidy. Při provedení v průmyslovém měřítku je nezbytná regenerace použitých rozpouštědel destilací, což vede ke zvýšeným energetickým nákladům.

Předložený vynález se týká způsobu výroby N-etylphenyldithiokarbamátu zinečnatého bezprostřední reakcí N-etylanilinu se sirouhlíkem, filtrací, praním, a sušením produktu. Podstata vynálezu spočívá v tom, že se reakce provádí v N-etylanilinu jako reakčním médiu, přičemž se N-etylanilin použije v takovém množství, aby se získala po reakci taková suspenze, ve které je dispergačním médiem N-etylanilin a jeho jeho přbytek výhodně činí 80 až 120 %, počítané vzhledem ke stechiometrickému množství.

Vynález je také při reakci použit přidavek povrchově aktivního, lipofilního prostředku v množství 0,1 až 8 hmotnostních procent vzhledem ke produktu.

Překvapující je, že provedení syntézy v prostředí N-etylanilinu, který je současně výchozí látkou, se získá produkt vysoké kvality v kvantitativním výtěžku. Použití vysokého přebytku N-etylanilinu posouvá rovnováhu reakce doprava a proto reakce probíhá rychleji a jen ve směru hlavních produktů. Při této reakci postačuje teplota, která je výsledkem tepelného průběhu a není-li se zahřívání.

V důsledku tohoto se zjednodušuje obsluha zařízení, jelikož reaktor nevyžaduje ani chlazení ani ohřev, neboť v průmyslových reaktorech teplota obvykle nepřestoupí 315 K. Provedení syntézy N-etylfenyldithiokarbamátu zinečnatého v prostředí N-etylanilinu je také velmi výhodné vzhledem k tomu, že obsah reaktoru ve všech stupních procesu tvoří nehomogenní směs. Na počátku reakce jsou v reaktoru dvě fáze, to je kapalná, organická fáze, která je tvořena N-etylanilinem a sirouhlíkem a pevná fáze, kterou tvoří oxid zinečnatý. Při kondenzační reakci vzniká druhá, kapalná fáze, kterou je kondenzační voda a druhá pevná fáze, kterou tvoří N-etylfenyldithiokarbamát zinečnatý. Po ukončení syntézy se v reaktoru nacházejí prakticky tři fáze: organická, kapalná fáze, kapalná vodná fáze a pevná fáze reakčního produktu.

Za těchto okolností tvoří N-etylanilin velmi dobré dispergační médium. Následkem nepříliš velkého rozdílu mezi hustotou vody a N-etylanilinu, se voda vznikající během kondenzace, ihned disperguje v organické fázi, což úspěšně zamezuje tvorbě shluků oxidů zinečnatého vznikajících působením vody. Obsah oxidu zinečnatého, který je velmi jemný, vysoká hustota a viskozita etylanilinu ve srovnání s polárními rozpouštědly ovlivňují snižování rychlosti sedimentace částic oxidu zinečnatého, což usnadňuje průběh reakce.

Z těchto důvodů probíhá syntéza N-etylfenyldithiokarbamátu zinečnatého účinně, dokonce i při použití pomaloběžných míchadel. Zvýšení stupně homogenizace reakční směsi je možné dosáhnout přidávkou povrchově aktivních prostředků. Způsob výroby v prostředí N-etylanilinu má dále ještě tu výhodu, že v důsledku nízké rozpustnosti v matečném louhu, jsou ztráty produktu eliminovány. Při postupu podle vynálezu se filtrát po oddělení z reakční směsi po reakci oddělí, zbaví vody a použije jako surovina pro další výrobu. Tímto způsobem produkt rozpouštěný v organické fázi a vrácený zpět do reaktoru, zvyšuje obvykle výtěžek procesu.

Postupem podle vynálezu se získá produkt ve formě krystalů vhodných pro filtraci a praní. Technický N-etylfenyldithiokarbamát zinečnatý má po vysušení formu kyprého, neprášivého prášku.

Postup podle vynálezu je doložen dvěma příklady výroby.

P ř í k l a d 1

Do reaktoru o objemu 2 m³, opatřeného míchadlem, zpětným chladičem a teploměrem, se vloží 1 024 dm³ N-etylanilinu koncentrace 99,5 %, 44 kg emulgátoru, který tvoří směs alylfenylthoxylovaných produktů a 160 kg oxidu zinečnatého, míchadlo se uvede do chodu a po 12 minutách se přidá 249 dm³ sirouhlíku a pak se obsah reaktoru míchá 20 hodin. Teplota reakční směsi/pomalu stoupne na asi 315 K, udržuje se na této hodnotě a nakonec pomalu klesá. Tloušťatá suspenze produktu se odstředí. Produkt se dále promyje vodou s přidávkou emulgátoru a pak se vysuší. Filtrát se odvodní vysolením a usazením a získaná organická fáze a použije se pro doplnění voňavky šetrného N-etylanilinu při příští výrobní šarži. Získá se 882 kg technického N-etylfenyldithiokarbamátu zinečnatého o teplotě tání 478 K. Výtěžek procesu činí 98 % extrahovaného zinek.

P ř í k l a d 2

Proces se provádí stejně jako v příkladu 1 s tím rozdílem, že se do reaktoru vsadí šarže 512 dm³ etylanilinu a 500 dm³ organické fáze získané z filtrátu podle příkladu 1. Získá se 882 kg technického N-etylfenyldithiokarbamátu zinečnatého o teplotě tání nejméně 478 K. Výtěžek postupu vztaženo na zinek činí 99,3 %.

PŘEDMĚT VYNÁLEZU

1. Způsob výroby N-etylphenyldithiokarbamátu zinečnatého přímou reakcí N-etylanilinu se sirouhlíkem a oxidem zinečnatým, filtrací, praním a sušením produktu, vyznačující se tím, že se reakce provádí v N-etylanilinu použitém v takovém množství, že se po reakci vytvoří suspenze produktu, ve které je kapalným dispergačním médiem N-etylanilin a kde jeho vhodný přebytek je v rozmezí 80 až 120 %, vztaženo na stechiometrické množství.

2. Způsob podle bodu 1, vyznačující se tím, že se při reakci použije povrchově aktivního lipofilního činidla v množství 0,1 až 8 hmotnostních procent vztaženo na produkt.