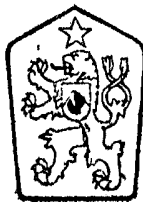


ČESKOSLOVENSKÁ
SOCIALISTICKÁ
REPUBLIKA
(19)



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU K AUTORSKÉMU OSVEDČENÍU

260177
(11) (B1)

(51) Int. Cl.⁴
C 07 D 277/72
C 08 K 5/47

(22) Prihlášené 21 11 85
(21) (PV 8403-85)

(40) Zverejnené 18 05 88

(45) Vydané 15 04 89

(75)

Autor vynálezu

ARGALÁŠ PETER ing., LEŠKA ŠTEFAN, HAUSKRECHT PETER ing.,
BRATISLAVA

(54) Spôsob výroby modifikovaného 2-merkaptobenzťiazolu

1

2

Modifikovaný 2-merkaptobenzťiazol sa získa z roztoku vápenatej soli 2-merkaptobenzťiazolu pôsobením prebytku kyseliny sírovej, za vyzrážania 2-merkaptobenzťiazolu a síranu vápenatého, ktoré sa oddelia zo suspenzie filtráciou. Prebytočná kyselina sírová sa môže zneutralizovať prebytkom uhličitanu vápenatého, z reakčnej zmesi sa odfiltruje pripravovaná zmes 2-merkaptobenzťiazolu, síranu vápenatého, uhličitanu vápenatého, kde anorganické zložky slúžia ako inertný nosič. Postupom možno vyrábať produkt, ktorý sa uplatní v gumárenskom priemysle.

Vynález sa týka modifikovaného 2-merkaptobenzotiazolu (kaptax) a spôsobu jeho izolácie zrážaním vápenatej soli kaptaxu v nadbytku kyseliny sírovej a neutralizáciu nadbytočnej kyseliny sírovej s hydroxidom, oxidom alebo uhličitanom vápenatým.

Kaptax sa používa na urýchlenie sírnej vulkanizácie nenasýtených kaučukov. Vyrába sa kondenzáciou anilínu, síry a sirouhlíka pri teplote 240 až 300 °C a tlaku 7 až 13 MPa. Získaný surový kaptax sa čistí. Známe je čistenie s vodnými roztokmi alkalického hydroxidu alebo so suspenziou hydroxidu vápenatého. Kaptax vo forme rozpustnej soli sa oddelí od nerozpustných smolovitých látok. Soly kaptaxu sa vyzrážajú s kyselinou chlorovodíkovou na suspenziu kaptaxu.

V sov. AO č. 591 470 sa surový kaptax rozpúšťa v zriedenom alkalickom lúhu, parciálnou neutralizáciou získanej kaptaxovej soli s minerálnou kyselinou a so selektívnou oxidáciou prítomných nečistôt sa získa čistý kaptax.

V jap. pat. č. 163 571 (1979) sa surový kaptax rozpustí v roztoku hydroxidu sodného a destiláciou sa odstráni benztiazol. Destilačný zvyšok sa oxiduje s peroxidom vodíka a vzdušným kyslíkom. Po čerení sa získa čistý kaptax. Vyššie uvedenými metódami sa získa kaptax vysokej čistoty. Nevýhodou je, že pri čistení kaptaxu odpaďajú minerálne soli ako odpad, pričom sa znečisťujú odpadné vody.

Prísady do gumárenských a plastikárenských zmesí, ako napr. urýchľovače vulkanizácie, stabilizátory, antioxidanty, inhibítory navulkanizácie, atď. sa dávajú prevažne vo veľmi malých množstvách 0,05 až 2 % hmot. Za účelom rovnomerného rozdispergovania týchto malých množstiev účinnej látky v celom objeme polymérnej hmoty, ako i zníženia strát pri navažovaní a manipulácii sa ešte pred vmiešaním prísady do zmesi sa často pripravujú koncentráty týchto látok. Tieto koncentráty sa pripravujú obyčajne mechanickým zmiešaním príslušného inertu (napr. kremičitany, oxid kremičitý, uhličitan vápenatý, atď.) alebo polyméru s účinnou látkou, týmto spôsobom nemusí byť však dosiahnutá dokonalá homogenita koncentráta.

Zistili sme, že vyššie uvedené nedostatky sa dajú zmierniť spôsobom výroby modifikovaného 2-merkaptobenzotiazolu pozostávajúceho z 40 až 80 % hmot. 2-merkaptobenzotiazolu, 20 až 40 % hmot. síranu vápenatého a do 30 % hmot. uhličitanu vápenatého. Anorganické zložky slúžia ako nosič 2-merkaptobenzotiazolu a všetky zložky sú navzájom dokonale homogenizované. 2-Merkaptobenzotiazol sa vyzráža z jeho vápenatej soli s prebytkom kyseliny sírovej na hodnotu pH suspenzie kaptaxu a síranu vápenatého 1

až 5. Zmes kaptaxu a síranu vápenatého sa zo suspenzie oddelia. Pre prípad požiadavky na vyšší obsah inertu (síran vápenatý) než je ho možné získať reakciou vápenatej soli kaptaxu s kyselinou sírovou sa pridá po vyzrážaní vápenatej soli kaptaxu prebytkom kyseliny sírovej k vzniklej suspenzii oxid vápenatý, hydroxid vápenatý alebo uhličitan vápenatý, pričom súčasne dochádza i k neutralizácii prebytočnej kyseliny za vzniku potrebného množstva síranu vápenatého. Pri tomto spôsobe izolácie (zrážania) z reakčnej zmesi dôjde k dokonalej homogenizácii účinnej látky a inertného nosiča.

Vynález nájde uplatnenie pri vulkanizácii kaučukových zmesí. Získaný produkt obsahuje okrem kaptaxu i anorganické látky, ktoré slúžia ako inertný nosič zabezpečujúci presnejšie dávkovanie, lepší rozptyl aktívnej zložky a zvýšenú účinnosť aktívnej látky — kaptaxu vo vulkanizačnej zmesi. Oproti doterajšiemu spôsobu výroby vzniká pri výrobe oveľa menej rozpustných látok, predovšetkým anorganických solí, ktoré doteraz tvorili odpad. Znížením anorganických solí v odpadných vodách sa zlepši ich kvalita, čo má dopad na zlepšenie životného prostredia.

Príklad 1

Surový kaptax sa pripravil známym spôsobom kondenzáciou anilínu, síry a sirouhlíka. Získaná tavenina sa rozpustila v 10 % hmot. suspenzii hydroxidu vápenatého. Vápenatá soľ kaptaxu sa odfiltrovala od nerozpustných látok. Z 1 l vodného roztoku vápenatej soli kaptaxu koncentrácie 7,6 % hmot. sa kaptax vyzrážal 113 ml kyseliny sírovej koncentrácie 20 % hmot. Zo suspenzie sa odfiltrovala zmes kaptaxu a síranu vápenatého, ktorá sa premyla 550 ml vody a vysušila. Získaný produkt (105,1 g) obsahoval 69,6 % hmot. kaptaxu a 28,9 % hmot. síranu vápenatého.

Získaný produkt bol aplikačne vyhodnotený s Pneumaxom MBT (2-merkaptobenzotiazol) v modelovej vulkanizačnej zmesi na báze prírodného kaučuku nasledovného zloženia:

Kaučuk (SMR-5L)	100,0	hmot. dielov
Sadze (Nigros K)	35,0	hmot. dielov
ZnO	3,0	hmot. dielov
Stearín	2,0	hmot. dielov
Síra	2,25	hmot. dielov
Urýchľovač vulkanizácie	zloženie je uvedené v tabuľke 1	

Sledované základné vulkanizačné charakteristiky a fyzikálno-mechanické vlastnosti sú zhrnuté v tabuľke 1.

Tabuľka 1

Urýchľovač	Dávkovanie urýchľovača vulk. (hmot. diely)	Vulkanizačné charakteristiky		Fyzikálno-mechanické vlastnosti vulkanizátu		
		spracov. bezpeč. t_5 , Mooney, 120 °C (min)	optim. doba vul- kanizácie t_{90} , Rheo- meter 150 °C (min)	Modul 300 % (MPa)	Pevnosť v ťahu (MPa)	Ťažnosť (%)
Kaptax (Pneumax MBT)	0,7	15,0	13,3	12,8	18,0	374
Modifikovaný kaptax	0,7	15,1	13,8	12,5	17,8	382
Modifikovaný kaptax	1,0	14,8	12,7	13,3	18,4	376

Poznámka:

Pneumax MBT — obsah min. 95 % hmot. kaptaxu

Modifikovaný kaptax — obsah 69,6 % hmot. kaptaxu

Získané výsledky poukazujú na zvýšenú účinnosť modifikovaného kaptaxu.

Príklad 2

Postupovalo sa podľa príkladu 1 s tým rozdielom, že sa po vyzrážaní vápenatej so-

li kyselinou sírovou pridalo k suspenzii 36 gramov mikromletého vápenca.

Získaný produkt obsahoval 50,1 % hmot. kaptaxu, 26,3 % hmot. síranu vápenatého, 21,5 % hmot. uhličitanu vápenatého.

Vynález nájde uplatnenie pri výrobe kaptaxu, ktorý sa použije v gumárskom priemysle.

PREDMET VYNÁLEZU

Spôsob výroby modifikovaného 2-merkaptobenzotiazolu, pozostávajúceho z 40 až 80 % hmot. 2-merkaptobenzotiazolu, 20 až 40 % hmot. síranu vápenatého a do 30 % hmot. uhličitanu vápenatého, pričom 2-merkaptobenzotiazol a anorganické zložky, ktoré slúžia ako nosič aktívnej látky sú dokonale homogenizované, vyzrážaním 2-merkaptobenzotiazolu z vodného roztoku jeho vápenatej soli minerálnou kyselinou, vyznačujúci sa

tým, že po vyzrážaní 2-merkaptobenzotiazolu z jeho vápenatej soli s prebytkom kyseliny sírovej na hodnotu pH suspenzie 1 až 5 sa zmes 2-merkaptobenzotiazolu a síranu vápenatého zo suspenzie oddelí alebo v suspenzii sa zneutralizuje prebytok kyseliny sírovej s nadbytkom uhličitanu vápenatého a z reakčnej zmesi sa zmes 2-merkaptobenzotiazolu, síranu vápenatého a uhličitanu vápenatého oddelí filtráciou.