



(12)

BREVET DE INVENTIE

Hotărârea de acordare a brevetului de invenție poate fi revocată
în termen de 6 luni de la data publicării

(21) Nr. cerere: **95-00578**

(22) Data de depozit: **23.03.95**

(30) Prioritate:

(41) Data publicării cererii:
BOPI nr.

(42) Data publicării hotărârii de acordare a brevetului:
29.12.95 BOPI nr. 12/95

(45) Data eliberării și publicării brevetului:
BOPI nr.

(61) Perfecționare la brevet:
Nr.

(62) Divizată din cererea:
Nr.

(86) Cerere internațională PCT:
Nr.

(87) Publicare internațională:
Nr.

(56) Documente din stadiul tehnicii:
**WO 93-13084; DE 3021429; RO 89945, 104477;
CS 260786; 263560**

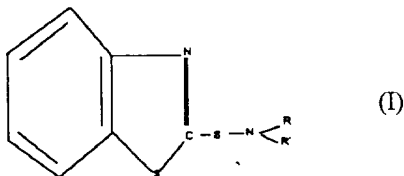
(71) Solicitant: **Institutul de Cercetări Chimice, ICECHIM, București, S.C.; Verachim S.A. Giurgiu, RO**

(73) Titular: (71)

(72) Inventatori: **Aivănese Gheorghe, Șerban Sever, Popescu Vasile, Anghel Aurel, Frey Mihai, Drăghici Adrian,
Dumitru Paul, Mesaroș Nicolae, RO**

(54) Procedeu de obținere a 2-benzotiazolsulfenamidelor cu dispersabilitate și stabilitate ridicată

(57) Rezumat: Invenția se referă la un procedeu de obținere a 2-benzotiazolsulfenamidelor cu formula generală I:



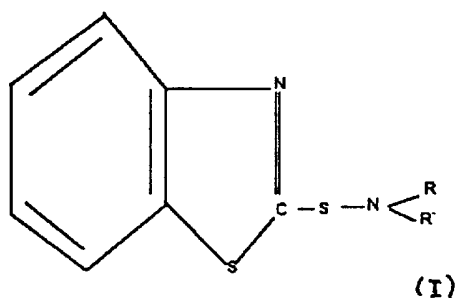
în care R și R', identici sau diferiți, reprezintă hidrogen, alchil cu 2...8 atomi de carbon, cicloalchil cu 5 sau 6 atomi de carbon sau, împreună cu atomul de azot, la care sunt atașați, reprezintă un heterociclu, cum este morfolil, care

prezintă capacitate de dispersie mare și stabilitate ridicată, prin reacția de condensare oxidativă, în mediu apos sau apă/solvent organic, a unei amine primare sau secundare cu 2-mercaptobenzotiazol, în prezență de apă oxigenată sau hipoclorit de sodiu, și stabilizare cu compuși oxiraniici, și anume, reacția dintre amina primară sau secundară cu 2-mercaptobenzotiazol sau sare a acestuia, de metal alcalin sau alcalino-pământos sau dintre azotcloramina corespunzătoare și sarea de metal alcalin sau alcalino-pământos de 2-mercaptobenzotiazol se realizează în prezență se substanțe tensioactive, din clasa nonilfenolilor etoxilați sau sulfatați și epiclorhidrină.

Revendicări: 4



Prezenta invenție se referă la un procedeu de obținere a 2-benzotiazol-sulfenamidelor cu formula generală I:



unde radicalii R și R', identici sau diferiți, reprezintă hidrogen, alchil cu 2...8 atomi de carbon, cicloalchil cu 5 sau 6 atomi de carbon sau, împreună cu atomul de azot la care sunt atașați, reprezintă un inel heterociclic, cu capacitate mare de dispersie și stabilitate ridicată, utilizate în principal în industria prelucrătoare de cauciuc cu accelerator de vulcanizare.

Procedeele cunoscute de sinteză a 2-benzotiazol-sulfenamidelor cu formula I se realizează prin: - reacția dintre o amină primară sau secundară, 2-mercaptobenzotiazol (2-MBT) și/sau o sare de metal (alcalin sau alcalino-pământos) a 2-MTB (2-MBTM) și un agent de oxidare, hipoclorit de sodiu sau apă oxigenată, precum și N-cloraminele secundare sau terțiare corespunzătoare, și 2-MBTM într-un mediu de reacție, apă, apă/solvent organic inert față de reactanți (miscibil sau nemiscibil cu apă), precum și apă/exces de reactant amină primară sau secundară, în cantitate suficientă pentru a dizolva o cantitate apreciabilă de sulfenamidă la temperatura de reacție (WO 93/13084; DE 3021429; RO 104477; CS 260786 și 263560).

Condiționarea 2-benzotiazol-sulfenamidelor sub formă de granule sferice, semisferice, cilindrice sau solzi se realizează prin dizolvarea în solvenți organici, transformarea acestora în topitură, urmată de solzificare, sau prin înglobarea în topitură sau pulberi de ingrediente de dispersie sau stabilizare, sau de înglobare a pulberilor în diverse substraturi polimerice, în scopul

măririi capacității de dispersie, a stabilității în timpul stocării și de reducere a gradului de prăfuire (RO 89945).

Procedeele de obținere a 2-benzotiazol-sulfenamidelor, ce cuprind etapele menționate mai sus (sinteză și condiționare), prezintă o serie de dezavantaje. Aceste dezavantaje se reflectă în consumuri de materii prime și auxiliare, energetice, ridicate, datorate pe de o parte operațiilor de recuperare a reactanților luați în exces (amină primară sau secundară), prin distilare la presiune normală și vid, de topire, dizolvare sau uscare pentru transformarea acestora sub formă de topitură, soluție sau pulberi, iar pe de altă parte, de înglobare în pulberi sau a pulberilor în substraturi polimerice cu ajutorul unor utilaje de prelucrare clasice: extrudare, valțuri, malaxoare, amestecătoare "dry blending" etc, mari consumatoare de energie și timp.

Procedul, conform invenției, înlătură dezavantajele menționate mai sus, prin aceea că reacția de condensare oxidativă, în mediu apos sau apă/solvent organic, a unei amine primare sau secundare cu 2-mercaptobenzotiazol, în prezență de apă oxigenată sau hipoclorit de sodiu și stabilizare cu compuși oxiranici, are loc între amina primară sau secundară cu 2-mercaptobenzotiazol sau sare a acestuia de metal alcalin sau alcalino-pământos sau dintre azotcloramina corespunzătoare și sarea de metal alcalin sau alcalino-pământos de 2-mercaptobenzotiazol și se realizează în prezență de substanțe tensioactive din clasa nonilfenolilor etoxilați sau sulfatați și epiclorhidrină.

Procedul, conform invenției, prezintă următoarele avantaje:

- obținerea unor produse granulate cu porozitate ridicată, deci dispersabilitate mărită și cu grad de prăfuire redus;

- mărirea stabilității în timpul stocării produselor, datorită prezenței compușilor oxiranici obținuți *in situ*;

- sinteza se poate realiza și în mediu apos fără solvent și cu exces mic de amină;

- procedeul se realizează cu consumuri energetice reduse, deoarece procedeul nu implică distilări (recuperări solvent, amină), răcire, dizolvări, topire etc;

- 2-benzotiazol-sulfenamidele sub formă de granule se pot doza automat (se cântăresc

ușor pe cântare automate), diminuându-se în mod sensibil și încărcările electrostatice specifice pulberilor, evitându-se astfel pericolul de explozie;

- granulele sunt ușor transportabile, deoarece volumul acestora este de circa 25% mai mic decât al pulberilor, deci se reduce simțitor volumul ambalajelor utilizate, astfel reducându-se și cheltuielile pentru transport și stocare.

Ca mediu de reacție se poate utiliza și apă/solvent organic inert miscibil cu apa (izopropanol, izobutanol) sau nemiscibil cu apa (benzen, toluen, xilen, clorbenzen, percloretilenă) sau exces de amină primară sau secundară (de exemplu, diizopropilamină, *t*-butilamină, ciclohexilamină, morfolină, diciclohexilamină), când rapoartele molare între reactanți MBT/amină sunt cuprinse între 1/1,01 și 1,2, în timp ce pH-ul amestecului de reactanți se reglează la pH=8,5...9 cu H₂SO₄ de concentrație 10...20%, iar temperatura reacției este cuprinsă între 35 și 90°C, de preferință 50±5°C.

Agentul de oxidare poate fi hipoclorit de sodiu de 90...170 g/l clor activ, de preferință 145±5 g/l clor activ și cu o alcalinitate totală exprimată în hidroxid de sodiu și carbonat de sodiu de maximum 3%, sau apă oxigenată de 3...25%, de preferință 10±5 %.

Compușii tensioactivi utilizați fac parte din clasa nonilfenolilor etoxilați cu grade de etoxilare 8; 12; 16...40, de preferință 24...40 sau nonilfenoli etoxilați și sulfatați cu același grad de etoxilare și conduc la obținerea unor granule cu porozitate mare, deci cu capacitate de dispersie ridicată, și se iau în proporție de 0,2...5% față de MBT.

În scopul măririi stabilității în timpul stocării a 2-benzotiazolsulfenamidelor, se utilizează 1-clor-2,3-epoxipropan în proporție de 0,2...5% față de MBT, care, în prezență de MBT sau 2-MBTM aflați în sistemul de reacție, formează in situ compuși oxiraniici de tipul 2-glicidil - sau N-glicidil mercaptobenzotiazol.

Separarea 2-benzotiazolsulfenamidelor din mediul de reacție se realizează prin procedee cunoscute: filtrare, granulara turtei de accelerator, ce prezintă o umiditate cuprinsă între 30 și 70 %, de preferință 40...60 %, uscare,

rezultând granule cilindrice poroase (friabile) cu stabilitate îmbunătățită în timpul stocării.

Se dau în continuare mai multe exemple de realizare a invenției.

Exemplul 1. Într-un vas de reacție prevăzut cu un agitator, pâlnie de picurare, termometru și refrigerent ascendent, se introduc: 325 ml soluție apoasă de mercaptobenzotiazolat de sodiu (NaMBT) de concentrație 108 g/l (0,2 moli puritate MBT 95%) și 0,5 g nonilfenol cu grad de etoxilare 40 (NF-40) și 27 ml ciclohexilamină (CHA) (0,23 moli de puritate 98%). Sub agitare se adaugă, timp de 45 min, 82 ml acid sulfuric de concentrație 15% (0,14 moli). Suspensia de complex mercaptobenzotiazol-ciclohexilamină se încălzește la 50°C, după care se adăunează 100 g apă oxigenată de concentrație 9% timp de 1 h. Perfectarea reacției la temperatura menționată se realizează timp de o oră; conținutul vasului de reacție se răcește la 25°C, după care se filtrează pe o pâlnie Büchner, se spală turta de N-ciclohexilbenzotiazolsulfenamidă (CBS) și se usucă în etuvă cu circulație de aer la 60°C, rezultând 47,5 g de CBS cu următoarele caracteristici: temperatură de topire 97,5...102°C și puritate molară de 97,8%, determinate prin DSC; amină liberă 0,38% și insolubile în alcool etilic 0,35%.

Exemplul 2. În instalația din exemplul 1 se încarcă 490 ml soluție NaMBT (108 g/l de puritate 95%), 42 ml CHA (de puritate 98%) și 0,4 g NF-40, precum și 123 ml acid sulfuric de concentrație 15%. Conținutul vasului de reacție se încălzește la 75°C, după care se răcește la 50°C și se adăunează, timp de o oră, 180 g apă oxigenată de 7,5%; perfectarea reacției are loc timp de 45 min. După filtrare, spălare și uscare, au rezultat 73 g CBS de puritate 98%, cu o temperatură de topire de 99,5...102,3°C, cu un conținut de amină liberă de 0,29% și insolubile în alcool etilic de 0,39%.

Exemplul 3. În instalația de la exemplul 1 se încarcă 500 ml soluție apoasă de NaMBT de concentrație 111,5 g/l (de puritate 96%), 41 ml CHA, 0,75 g nonilfenol etoxilat și sulfat (EFACRIL 23) și 120 ml acid sulfuric de 14,1%. La temperatura de 48°C, timp de 1,5 h, se alimentează 140 ml de hipo-

clorit de sodiu de concentrație 155 g/l clor activ și se menține la perfectare, la temperatura de $48 \pm 2^\circ\text{C}$, timp de o oră. Au rezultat 78 g CBS cu temperatura de topire de $97,9...101,3^\circ\text{C}$ și de puritate 97,75%, amină liberă 0,24% și insolubile în alcool etilic de 0,43%.

Exemplul 4. În instalația din exemplul 1. se încarcă 350 ml apă, 52 ml ciclohexilamină și 0,5 g NF-25, sub agitare, adăugându-se 70 g de MBT de puritate 98%. Se omogenizează suspensia timp de o oră la 45°C , după care se adăunează 350 ml hipoclorit de sodiu de 130 g/l clor activ, perfectarea reacției are loc la $47 \pm 2^\circ\text{C}$, timp de 1,5 h. După răcire la 30°C , urmată de filtrare, spălare până la liber de clor și uscare în etuvă la 70°C , au rezultat 105 g CBS cu următoarele caracteristici: temperatură de topire $99,5-102,5^\circ\text{C}$; puritate 99,2%; amină liberă 0,15% și insolubile în alcool etilic 0,25%.

Exemplul 5. În instalația din exemplul 1 se introduc 263 g de clordiciclohexilamină de puritate 90%, 405 g de izopropanol și 55 g apă și 2,5 g NF-40. La temperatura de $30 \pm 3^\circ\text{C}$ se adăunează timp de 3 h 340 ml de soluție apoasă de NaMBT (un mol de MBT). După terminarea adității se menține la perfectare timp de 5 h la $40 \pm 2^\circ\text{C}$. Se răcește conținutul vasului de reacție la temperatura ambiantă, se filtrează. Produsul de pe filtru se spală cu o soluție diluată de acid acetic 2%, apoi cu apă până la $\text{pH}=7$, după care se usucă în etuvă la 70°C . Au rezultat 316,5 g de N,N'-diciclohexilbenzotiazolsulfenamida (DCBS) cu următoarele caracteristici: temperatură de topire $97...99^\circ\text{C}$; puritate 97,3% și insolubile în alcool etilic 0,32%.

Exemplul 6. Într-un reactor de oțel de 10000 l se introduc 5000 l de soluție apoasă de NaMBT de 111,5 g/l, 408 l de CHA de 98%, 3 kg NF-40, la care se adaugă 1200 l de acid sulfuric de 14,1%, rezultând un $\text{pH}=8,5$. Se ridică temperatura în vas la 45°C , apoi se adaugă 2,5 l de 1-clor-2,3-epoxipropan (epiclorhidrină), după care începe dozarea a 1400 l hipoclorit de sodiu de 157 g/l timp de 2 h, menținându-se temperatura la 47°C , atât la aditie, cât și la perfectare, timp de o oră. Se răcește conținutul reactorului la 30°C , se filtrează, se spală până la liber de clor și se granulează turta de pe filtru, care conține o umiditate de 50%, după care se usucă. Au rezultat 824 kg de CBS sub formă de granule cilindrice poroase, cu următoarele caracteristici: puritate 97,5%; temperatura de topire $98,7...102,3^\circ\text{C}$; amină liberă 0,28%; insolubile în alcool etilic 0,62%.

Exemplul 7. Se realizează cu aceleași cantități de materii prime, în aceleași condiții ca cele descrise în exemplul 6, însă nu se adaugă substanță tensioactivă și epiclorhidrină. Au rezultat 800 kg de CBS sub formă de granule cilindrice rigide, neuniforme, cu următoarele caracteristici: temperatură de topire $96,5...98^\circ\text{C}$; puritate 95,6%; amină liberă 0,58% și insolubile în alcool etilic 0,78%.

Exemplul 8. Rezistența granulelor este exprimată prin greutatea care determină sfărâmarea acestora. Determinarea constă în așezarea succesivă a unor greutatea pe o granulă situată pe o suprafață plană, până la sfărâmarea ei. Se fac 15 determinări și se consideră ca rezistență a produsului granulat media acestora, rezultatele obținute sunt prezentate în tabelul 1.

Tabel 1

CBS granulat			
Exemplul	Diametru (mm)	Lungime (mm)	Rezistența (g)
7	3,5	5-7	1800
6	3,5	4-5	950

Practic, rezistența granulelor se reduce la jumătate când se utilizează tenside neionice sau ionice.

Exemplul 9. Stabilitatea în timp a CBS s-a verificat timp de un an de zile, determi-

nându-se din 3 în 3 luni conținutul de dimercaptobenzthiazol (MBTS), care crește în timp, datorită fenomenului de degradare a benzthiazolsulfenamidelor, rezultate prezentate în tabelul 2.

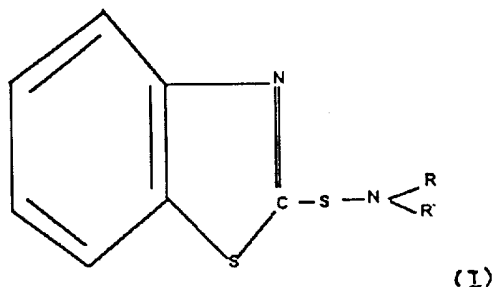
Tabel 2

Exemplul	MBTS (%)				
	inițial	3 luni	6 luni	9 luni	12 luni
7	0,78	0,98	1,23	1,43	1,85
6	0,62	0,62	0,73	0,81	0,98

Rezultatele prezentate pun în evidență rolul benefic, referitor la stabilizare, al compuşilor oxiranici obţinuţi *in situ*.

Revendicări

1. Procedeu de obţinere a 2-benzthiazolsulfenamidelor cu formula generală I:



în care R și R', identici sau diferiți, reprezintă hidrogen, alchil cu 2...8 atomi de carbon, cicloalchil cu 5 sau 6 atomi de carbon, sau împreună cu atomul de azot la care sunt ataşați, reprezintă un heterociclu, cum este morfolil, care prezintă capacitate de dispersie mare și stabilitate ridicată, prin reacția de condensare oxidativă, în mediu apos sau apă/solvent organic, a unei amine primare sau secundare cu 2-mercaptobenzthiazol, în prezență de apă oxigenată sau hipoclorit de sodiu, și stabilizare cu compuși oxiranici, caracterizat prin aceea că reacția dintre amina primară sau secundară cu 2-mercaptobenzthiazol sau sare a acestuia de metal alcalin sau alcalino-pământos sau dintre azotcloramina corespunzătoare și sarea de metal alcalin sau alcalino-pământos de

2-mercaptobenzthiazol se realizează în prezență de substanțe tensivactive din clasa nonilfenolilor etoxilați sau sulfatați și epiclorhidrină.

2. Procedeu, conform revendicării 1, caracterizat prin aceea că mediul de reacție poate fi constituit din apă/solvent organic miscibil cu apa, cum sunt izopropanol, izobutanol, sau nemiscibil cu apa, cum sunt toluenul, benzenul, clorbenzenul, percloretilena, amină primară sau secundară, cum sunt ciclohexilamina, diciohexilamina, *tert*-butilamina, diizopropilamina, morfolina sau N-cloraminele corespunzătoare supuse reacției, la raporturi molare între reactanți 2-mercaptobenzthiazol/amină cuprinse între 1/1,01 și 1/1,2, iar pH-ul amestecului de reactanți se reglează până la 8,5...9, cu H₂SO₄ de concentrație 10...20%, temperatura fiind cuprinsă între 35 și 90°C, de preferință 50±5°C.

3. Procedeu, conform revendicării 1, caracterizat prin aceea că, în scopul obținerii de granule cu porozitate mare, deci capacitate de dispersie ridicată, se folosesc substanțe tensioactive din clasa nonilfenolilor etoxilați cu grade de etoxilare de 8; 12; 16...40, de preferință 24...40 sau nonilfenolilor etoxilați sau sulfatați, cu aceleași grade de etoxilare, în proporție de 0,2...5%, față de 2-mercaptobenzthiazol.

4. Procedeu, conform revendicării 1, caracterizat prin aceea că, în scopul măririi stabilității 2-benzthiazolsulfenamidelor, se utili-

zează 1-clor-2,3-epoxipropan, în proporție de 15 oxirani de tipul 2-glicidil sau N-glicidil
0,2...5% față de 2-mercaptobenzotiazol, care, mercaptobenzotiazol.
în mediul de reacție, formează *in situ* compuși

Președintele comisiei de examinare: chim. Novac Maria
Examinator : ing. Marin Elena

Grupa 12

Preț lei 1917