



GRAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU K AUTORSKÉMU OSVEDČENIU

260786
(11) (B1)

(22) Prihlášené 07 07 86
(21) [PV 5120-86.L]

(51) Int. Cl.⁴
C 07 D 277/80
//C 08 K 5/47

(40) Zverejnené 15 06 88

(45) Vydané 15 05 89

(75)

Autor vynálezu

KAČÁNI STANISLAV ing. CSc., HOLČÍK JÁN ing. CSc.,
MUCHOVÁ JANA RNDr. CSc., BRATISLAVA,
DEMOVIČ STANISLAV ing., PEZINOK, HANUŠ MILAN ing.,
VAŽAN PETER ing., KRÚTEL VOJTECH ing., BRATISLAVA

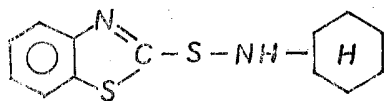
(54) Spôsob prípravy N-cyklohexyl-2-benzotiazolylsulfénamidu

1

Riešenie sa týka spôsobu prípravy N-cyklohexyl-2-benzotiazolylsulfénamidu reakciou nerafinovanej taveniny 2-merkaptobenzotiazolu s chlórnanom sodným pri mólovom pomere 2-merkaptobenzotiazolu ku chlórnanu sodnému 1:1,2 až 1,3, v nadbytku 2,6 až 2,9 mólu cyklohexylamínu na 1 mól 2-merkaptobenzotiazolu, v jedinom reakčnom stupni súčasným dávkovaním všetkých troch reakčných komponent, pričom primárne vzniknutý cyklohexylamónium 2-benzothiazolylmerkaptid sa oxiduje na N-cyklohexyl-2-benzotiazolylsulfénamid v heterogénnej sústave pri teplote 10 až 50 °C a pri koncentrácii 1,1 až 1,5 mólu voľného cyklohexylamínu v reakčnej zmesi po oxidácii na liter emulgovanej kvapalnej fázy. Riešenie je možné využiť v chemickom priemysle.

2

Vynález sa týka spôsobu prípravy N-cyklohexyl-2-benzotiazolylsulfénamidu vzorca



reakciou 2-merkaptobenzotiazolu s chlórnanom sodným v prebytku cyklohexylamínu.

N-cyklohexyl-2-benzotiazolylsulfénamid je všeobecne používaný ako bezpečný urýchľovač vulkanizácie kaučuku.

Dávnejšie známe postupy prípravy N-cyklohexyl-2-benzotiazolylsulfénamidu, podľa ktorých sa cyklohexylamónium-2-benzotiazolylmerkaptid získa reakciou sodnej, vápenatej, alebo amóniovej soli 2-merkaptobenzotiazolu s cyklohexylamínom a potom sa následkom oxiduje chlórnanom sodným, sú spomenuté v stave techniky čs. AO 215 179 a čs. AO 209 549.

Nedostatkom uvedených postupov sú odpadné kaly a znečistené odpadové vody, prípadne nutnosť prečisťovania získaného cyklohexylamónium-2-benzotiazolylmerkaptidu, čo znižuje výťažnosť procesu.

Vlastným predmetom čs. AO 215 179 je spôsob prípravy N-cyklohexyl-2-benzotiazolylsulfénamidu reakciou nerafinovaného 2-merkaptobenzotiazolu s cyklohexylamínom a chlórnanom sodným, pričom sa najprv pripraví cyklohexylamónium-2-benzotiazolylmerkaptid reakciou 2-merkaptobenzotiazolu s cyklohexylamínom, ktorý sa následne oxiduje chlórnanom sodným pri teplote 20 až 70 °C.

Iný postup je predmetom čs. AO 225 046, ktorého podstata spočíva v spôsobe prípravy N-cyklohexyl-2-benzotiazolylsulfénamidu reakciou nerafinovaného 2-merkaptobenzotiazolu, cyklohexylamínu a chlórnanu sodného bez predbežnej prípravy cyklohexylamónium-2-benzotiazolylmerkaptidu v jednej technologickej operácii pri teplote 40 až 60 °C. Výťažnosť produktu sa pohybuje na hranici 91 % teórie na 2-merkaptobenzotiazol.

V postupoch prípravy N-cyklohexyl-2-benzotiazolylsulfénamidu podľa čs. AO 215 179 a v čs. AO 225 046 sa oxidačná premena cyklohexylamónium-2-benzotiazolylmerkaptidu na N-cyklohexyl-2-benzotiazolylsulfénamid uskutočňuje v koncentrovanom roztoku cyklohexylamónium-2-benzotiazolylmerkaptidu v cyklohexylamíne pri súčasnej kryštalizácii finálneho produktu, čo má za následok relatívne zníženie stability aminickej zložky matečných roztokov po separácii pevnej fázy v dôsledku sekundárnych vplyvov redox systému tvoreného radom rôznych oxidačných stupňov merkaptidickej síry 2-substituovaného benzotiazolu a v kontinuálnom prevedení postupnú tvorbu inkrustov na

teplovýmenných plochách chladených reaktorov.

Teraz sa zistilo, že N-cyklohexyl-2-benzotiazolylsulfénamid s vysokou čistotou, vo vyššom výťažku a s výhodnými fyzikálno-chemickými vlastnosťami suspenzie N-cyklohexyl-2-benzotiazolylsulfénamidu v dvojfázovej kvapalnej sústave možno pripraviť reakciou 2-merkaptobenzotiazolu vo forme nerafinovanej taveniny s chlórnanom sodným, pri molovom pomere 2-merkaptobenzotiazolu ku chlórnanu sodnému 1:1,2 až 1,3, v nadbytku 2,6 až 2,9 mólu cyklohexylamínu na 1 mol 2-merkaptobenzotiazolu v jednom reakčnom stupni súčasným dávkovaním všetkých troch reakčných komponentov spôsobom podľa vynálezu.

Podstata vynálezu spočíva v tom, že oxidačná premena primárne vzniknutého cyklohexylamónium-2-benzotiazolylmerkaptidu na N-cyklohexyl-2-benzotiazolylsulfénamid sa uskutoční v heterogénnej sústave pri teplote 10 až 50 °C a pri koncentrácii voľného cyklohexylamínu v reakčnej zmesi po oxidácii 1,1 až 1,5 mólu na 1 liter emulgovanej kvapalnej fázy.

Prednosť nového spôsobu spočíva v tom, že znížením koncentrácie cyklohexylamínu sa oxidačná premena primárne vzniknutého cyklohexylamónium-2-benzotiazolylmerkaptidu uskutoční v heterogénnej sústave, pričom koncentrácia voľného cyklohexylamínu v heterogénnej sústave po oxidácii 1,2 až 1,5 mólu na liter emulgovanej kvapalnej fázy pri teplote 10 až 50 °C zabezpečí vyššiu stabilitu aminickej zložky v emulgovanej kvapalnej sústave matečných roztokov získaných odfiltrovaním suspenzie N-cyklohexyl-2-benzotiazolylsulfénamidu, z ktorej sa regeneráciou získava cyklohexylamín a opätovne používa k výrobe N-cyklohexyl-2-benzotiazolylsulfénamidu.

Tiež výťažnosť procesu výroby N-cyklohexyl-2-benzotiazolylsulfénamidu podľa vynálezu je o 1,0 až 1,5 % vyššia.

Výhodou spôsobu prípravy N-cyklohexyl-2-benzotiazolylsulfénamidu podľa vynálezu je tiež zminimalizovanie možnosti tvorby inkrustov na teplovýmenných plochách chladených reaktorov pri diskontinuálnom i kontinuálnom prevedení procesu.

Filtračný odpor suspenzie N-cyklohexyl-2-benzotiazolylsulfénamidu, pripraveného spôsobom podľa vynálezu, zostáva optimálny ($1,5 \cdot 10^{12} \text{ m}^{-2}$), čím je zabezpečená rýchla a jednoduchá separácia vzniknutého produktu.

Výhodnosť spôsobu prípravy N-cyklohexyl-2-benzotiazolylsulfénamidu podľa vynálezu vyplýva zo zrovnania nasledujúcich príkladov, ktoré objasňujú ale neobmedzujú predmet vynálezu.

Príklad 1

Do 500 ml reakčnej banky s miešadlom sa

predloží 58 g (0,585 mólu) cyklohexylamínu vo forme 50 %-ného vodného roztoku. Po vyhriatí na 50 °C sa v priebehu 1 hodiny za miešania a chladenia reakčnej zmesi pridáva súbežne 36,3 g (0,20 mólu) 2-merkaptobenzotiazolu vo forme roztaveného nerafinovaného produktu a 118 ml chlórnanu sodného s obsahom 150 g aktívneho chlóru na liter technického roztoku. Teplota v celom priebehu reakcie sa udržiava v intervale 40 až 47 °C. Za podmienok oxidácie primárne vznikajúceho cyklohexylamónium-2-benzotiazolylmerkaptidu prebieha tvorba N-cyklohexyl-2-benzotiazolylsulfénamidu v roztoku a izolácia produktu sa môže uskutočniť až po kryštalizácii postupným ochladením zmesi na 15 °C. Výsledná koncentrácia voľného cyklohexylamínu je 1,80 mólu na liter emulgovanej kvapalnej fázy finálnej reakčnej zmesi. Po separácii pevnej fázy filtráciou, premytí koláča 10 g cyklohexylamínu vo forme 10 %-ného vodného roztoku a 200 mililitrov vody sa produkt vysuší do konštantnej váhy.

Získa sa 48,1 g N-cyklohexyl-2-benzotiazolylsulfénamidu, čo predstavuje 91 % teórie na vložený 2-merkaptobenzotiazol.

Obsah účinnej látky je 98,8 %, teplota topenia 101 až 102 °C. Obsah nerozpustného zvyšku v etanole 0,07 % hmot. Zo spojených matečných roztokov sa destiláciou za normálneho tlaku získa 48,3 g cyklohexylamínu vo forme zriedeného vodného roztoku, ktorý sa po úprave koncentrácie použije k pôvodnému účelu. Spotreba cyklohexylamínu predstavuje 0,41 hmot. dielov na 1 hmotnostný diel finálneho produktu.

Kontinualizáciu postupu prípravy N-cyklohexyl-2-benzotiazolylsulfénamidu za podmienok uvedených v príklade 1 dochádza v cykle 240 hodín k zníženiu výťažnosti procesu o 1 až 2 % vzťahované na 2-merkaptobenzotiazol pri postupnom náraste spotreby cyklohexylamínu až do 0,50 váhových dielov na 1 diel finálneho produktu ako dôsledok chemických zmien v matečných roztokoch vyvolaných sekundárnymi vplyvmi redox systému tvoreného radom rôznych oxidačných stupňov merkaptidickej síry 2-substituovaného benzotiazolu, pri zhoršení technologickej schodnosti oxidácie cyklohexylamónium-2-benzotiazolylmerkaptidu inkrustáciou teplovýmenných plôch chladených reaktorov. To má za následok prerušovanie kontinuálneho procesu, zbavovanie sa inkrustov rozpustením, resp. roztavením za vyšších teplôt. Čistenie teplosmenných plôch má významný dopad na zníženie fondu pracovnej doby a súčasne má dopad na ďalší nárast spotreby do reakcii vstupujúcich surovín.

Príklad 2

Do 500 ml reakčnej banky s miešadlom sa predloží 58 g (0,585 mólu) cyklohexylamínu vo forme 30 %-ného vodného roztoku.

V priebehu 1 hodiny sa za miešania a chladenia reakčnej zmesi pridáva súbežne 36,3 g (0,20 mólu) 2-merkaptobenzotiazolu vo forme roztaveného nerafinovaného produktu a 118 ml chlórnanu sodného s obsahom 150 g aktívneho chlóru na liter technického roztoku. Teplota v priebehu reakcie sa udržiava v intervale 40 až 47 °C. Za podmienok oxidácie primárne vznikajúceho cyklohexylamónium-2-benzotiazolylmerkaptidu prebieha tvorba N-cyklohexyl-2-benzotiazolylsulfénamidu v suspenzii, takže následné ochladenie zmesi na 15 °C nie je pre stupeň kryštalizácie prvoradou podmienkou. Výsledná koncentrácia voľného cyklohexylamínu je 1,36 mólu na liter emulgovanej kvapalnej fázy finálnej reakčnej zmesi. Po separácii pevnej fázy filtráciou, premytí koláča 10 g cyklohexylamínu vo forme 10 %-ného vodného roztoku a následne 200 ml vody sa produkt vysuší do konštantnej váhy. Získa sa 48,7 g N-cyklohexyl-2-benzotiazolylsulfénamidu, čo predstavuje 92,1 % teórie na vložený 2-merkaptobenzotiazol. Obsah účinnej látky je 98,6 %. Teplota topenia 100 až 102 °C. Obsah nerozpustného zvyšku v etanole 0,11 hmot.

Zo spojených matečných roztokov sa destiláciou za atmosférického tlaku získa 49,4 gramov cyklohexylamínu vo forme zriedeného vodného roztoku, ktorý sa po úprave použije k pôvodnému účelu. Spotreba cyklohexylamínu po prepočte predstavuje 0,38 hmotnostných dielov na 1 hmotnostný diel finálneho produktu.

Príklad 3

Do 500 ml reakčnej banky s miešadlom sa predloží 58 g (0,585 mólu) cyklohexylamínu vo forme 30 %-ného vodného roztoku. Za podmienok ako v príklade 2 sa pridá 90 ml chlórnanu sodného s obsahom 197 g aktívneho chlóru na liter technického roztoku. Teplota reakcie sa udržiava v intervale 20 až 30 °C.

Za podmienok oxidácie primárne vznikajúceho cyklohexylamónium-2-benzotiazolylmerkaptidu prebieha tvorba N-cyklohexyl-2-benzotiazolylsulfénamidu v suspenzii rovnako ako v príklade 2. Výsledná koncentrácia voľného cyklohexylamínu je 1,5 mol na liter emulgovanej kvapalnej fázy finálnej reakčnej zmesi. Suspenzia sa v ďalšom spracuje ako v príklade 2. Získa sa 48,9 g N-cyklohexyl-2-benzotiazolylsulfénamidu, čo predstavuje 92,5 % teórie na vložený 2-merkaptobenzotiazol. Obsah účinnej látky 98,6 %. Teplota topenia 100 až 102 °C. Obsah nerozpustného zvyšku v etanole 0,11 hmot.

Zo spojených matečných roztokov sa destiláciou za atmosférického tlaku získa 49,3 gramu cyklohexylamínu vo forme zriedeného vodného roztoku.

Spotreba cyklohexylamínu je 0,38 hmot-

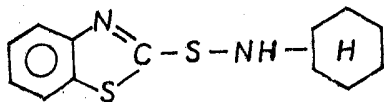
nostných dielov na 1 hmotnostný diel finálneho produktu.

Kontinualizáciou postupu prípravy N-cyklohexyl-2-benzotiazolylsulfénamidu za podmienok v príkladoch 2 a 3 nedochádza v cykle 240 hodín k merateľnému zníženiu

výťažnosti procesu vyjadreného mernou spotrebou 2-merkaptobenzotiazolu, resp. cyklohexylamínu ani k zjavnej inkrustácii teplovýmenných plôch chladených reaktorov.

PREDMET VYNÁLEZU

Spôsob prípravy N-cyklohexyl-2-benzotiazolylsulfénamidu vzorca



reakciou nerafinovanej taveniny 2-merkaptobenzotiazolu s chlórnanom sodným pri molovom pomere 2-merkaptobenzotiazolu ku

chlórnanu sodnému 1 : 1,2 až 1,3, v nadbytku 2,6 až 2,9 mólu cyklohexylamínu na 1 mol 2-merkaptobenzotiazolu, v jedinom reakčnom stupni súčasným dávkovaním všetkých troch reakčných komponent vyznačujú sa tým, že primárne vzniknutý cyklohexylamónium-2-benzotiazolylmerkaptid sa oxiduje na N-cyklohexyl-2-benzotiazolylsulfénamid v heterogénnej sústave pri teplote 10 až 50 °C a pri koncentrácii 1,1 až 1,5 mólu voľného cyklohexylamínu v reakčnej zmesi po oxidácii na liter emulgovanej kvapalnej fázy.