

DEUTSCHE DEMOKRATISCHE REPUBLIK
AMT FÜR ERFINDUNGS- UND PATENTWESEN

PATENT-SCHRIFT 145535

Ausschließungspatent

Erteilt gemäß § 5 Absatz 1 des Änderungsgesetzes zum Patentgesetz

In der vom Anmelder eingereichten Fassung veröffentlicht

(11)	145 535	(44)	17.12.80	Int. Cl. ³ 3(51) C 07 D 277/78 C 08 K 5/47
(21)	AP C 07 D / 215 052	(22)	17.08.79	
(31)	78.24093	(32)	18.08.78	(33) FR

(71) siehe (73)

(72) Alicot, Michel; Tignol, Adrien, FR

(73) Produits Chimiques Uguine Kuhlmann, Courbevoie, FR

(74) Patentanwaltsbüro Berlin, 1130 Berlin, Frankfurter Allee 286

(54) Verfahren zur Herstellung von Benzothiazyl-disulfid

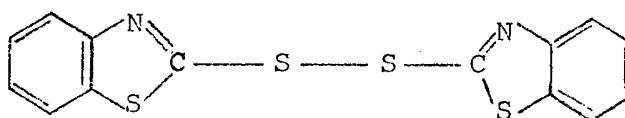
(57) Es wird ein Verfahren zur Herstellung von Benzothiazyl-disulfid durch Oxidation von Mercapto-benzothiazol in wäßriger Suspension mit Wasserstoffperoxid beschrieben, das dadurch gekennzeichnet ist, daß man die Oxidation in Gegenwart von Äthylendiamintetraessigsäure oder einem davon abgeleiteten Alkalimetallsalz durchführt.

B e s c h r e i b u n g

Anwendungsgebiet der Erfindung

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von Benzothiazyl-disulfid, das der nachstehenden Formel entspricht:

5



Dieses Produkt wird in großem Umfang industriell genutzt, insbesondere als Vulkanisationsbeschleuniger für natürlichen und synthetischen Kautschuk. Zu diesem Zweck kann diese Verbindung allein oder in Kombination mit anderen Thiazol-, Thiuram- oder Arylguanidin-Beschleunigern verwendet werden.

15

Charakteristik der bekannten technischen Lösungen

Ganz allgemein umfassen die bekannten Verfahren zur Herstellung dieser Verbindung die Oxidation von Mercaptobenzothiazol. Sie unterscheiden sich im wesentlichen durch die Art des eingesetzten Oxidationsmittels voneinander. So wurden als Oxidationsmittel vorgeschlagen: Salpetersäure (US-PS 1 880 421), Nitrosylchlorid und Stickstoffmonoxid (DE-PS 1 143 203), Natriumnitrit in saurem Medium (US-PS 3 062 825), Chlor (FR-PS 2 174 052), Natriumhypochlorit (GB-PS

559 338) und Wasserstoffperoxid in mineralsaurem Medium (US-Patentschriften 2 024 575 und 2 024 567). Gewisse Verfahren umfassen auch eine direkte Oxidation von Mercaptobenzothiazol mit Sauerstoff in Gegenwart von Katalysatoren (wie es beispielsweise in 5 der US-PS 3 654 297 beschrieben ist).

Wenngleich die Mehrzahl der Verfahren die Herstellung von Benzothiazyl-disulfid mit guten Ausbeuten 10 ermöglicht, können diese Verfahren eine Reihe von Nachteilen aufweisen, indem ihre Durchführung nicht so einfach ist, wie es die Einfachheit des Reaktionsschemas erwarten läßt:

15 Wenn man beispielsweise die Verfahren betrachtet, bei denen ein Alkalimetallsalz des Mercaptobenzothiazols, ein oxidierendes Salz und ein von Wasser verschiedenes Lösungsmittelmedium eingesetzt werden oder die die Anwendung von Mineralsäuren 20 (in erheblichen Mengen) umfassen, so ist festzustellen, daß die bei diesen Verfahren gebildeten Mutterlaugen im allgemeinen nicht ohne weiteres ohne Beeinträchtigung der Qualität des Produkts und seiner Ausbeute wiederverwertet werden können, 25 was kostspielige Nachbehandlungen erforderlich macht. Die Mutterlaugen können wegen ihres hohen

chemischen Sauerstoffbedarfs auch nicht ohne weiteres verworfen werden. Diese Probleme werfen so viele Probleme auf, daß die Verfahren nicht in wirtschaftlicher Weise durchgeführt werden können.

5

Weiterhin enthält das mit der Mehrzahl der oben angegebenen Verfahren erhaltene Benzothiazyl-disulfid noch freies Mercaptobenzothiazol, das mit einer Zusatzbehandlung beseitigt werden muß, die ihrerseits
10 nachteilig ist.

Ziel der Erfindung

Die Aufgabe der vorliegenden Erfindung besteht somit darin, ein Verfahren zur Herstellung von Benzothiazyl-disulfid anzugeben, das frei von den Nachteilen
15 der herkömmlichen Verfahren ist.

Darlegung des Wesens der Erfindung

Es hat sich nunmehr gezeigt, daß diese Aufgabe durch das erfindungsgemäße Verfahren gelöst werden kann, das darin besteht, daß man Mercaptobenzothiazol in
20 wäßriger Suspension mit Wasserstoffperoxid oxidiert und das dadurch gekennzeichnet ist, daß man die Oxidation in Gegenwart von Äthylendiamintetraessigsäure oder einem davon abgeleiteten Alkalimetallsalz durchführt.

25

Dabei hält man die Korngröße des Mercaptobenzothia-

zols vorzugsweise zwischen 5 und 200 μ m und noch bevorzugter zwischen 10 und 100 μ m. Bei der Anwendung von Teilchen mit größeren Durchmessern ergeben sich Schwierigkeiten bei der Oxidation.

5

Die Konzentration der wäßrigen Suspension des Mercaptobenzothiazols liegt vorzugsweise zwischen 100 und 300 g/l, da geringere Konzentrationen die Produktivität der verwendeten Vorrichtungen unnötig

10 beeinträchtigen, während höhere Konzentrationen Schwierigkeiten der Handhabung der Reaktionsmischung mit sich bringen können.

Das Wasserstoffperoxid, das in einem molaren Überschuß von 5 bis 30 % und vorzugsweise von 10 bis 20 %, bezogen auf Mercaptobenzothiazol, eingesetzt wird, wird in Form von wäßrigen Lösungen eingesetzt, beispielsweise in Form der handelsüblichen Lösungen, die 50 oder 70 % 100 %-iges Wasserstoffperoxid enthalten.

20

Bei der Oxidation verwendet man erfindungsgemäß Äthylendiamintetraessigsäure oder ein Alkalimetallsalz dieser Säure in einer Menge von 0,025 bis 1 %, vorzugsweise in einer Menge von 0,1 bis 0,2 %, bezogen auf 100 %-iges Wasserstoffperoxid.

25

Wenn die Oxidation bei einer Temperatur zwischen
+ 10 und + 100°C durchgeführt werden kann, wählt
man vorzugsweise einen Temperaturbereich von + 20
bis + 40°C, in dem die Nebenreaktionen vernachlässigt
5 sigt werden können.

Die Dauer der Oxidation kann zwischen 30 Minuten
und 50 Stunden liegen und hängt direkt von der an-
gewandten Temperatur und dem eingesetzten Überschuß
10 des Wasserstoffperoxids ab. Sie ist um so größer,
je niedriger die Temperatur liegt und je geringer
der Wasserstoffperoxidüberschuß ist.

Bei der erfindungsgemäßen Verfahrensweise wird Ben-
15 zothiazyl-disulfid mit praktisch quantitativer Aus-
beute gebildet. Man isoliert das Material in irgend-
einer üblichen Weise, beispielsweise durch Filtra-
tion oder Absaugen. Man erhält das Material in einem
solchen Reinheitszustand, daß es nicht erforderlich
20 ist, irgendeine Reinigungsmaßnahmen durchzuführen.
Insbesondere liegt der Gehalt an freiem Mercapto-
benzothiazol unterhalb 0,2 bis 0,3 %. Man erhält das
Disulfid in Form von Teilchen mit einer Teilchengrö-
ße von 1 bis 2 µm, die zu Agglomeraten mit einer
25 Teilchengröße von 30 bis 50 µm zusammengeballt sind.
Das physikalische Aussehen des Materials ist für sei-
ne Anwendung in natürlichen oder synthetischen Kau-

tschuken zufriedenstellend und ermöglicht insbesondere eine vollständige Dispersion.

Ausführungsbeispiele

Die folgenden Beispiele dienen der weiteren Erläuterung der Erfindung.

B e i s p i e l 1

Man beschickt ein Reaktionsgefäß aus vorpassiviertem rostfreiem Stahl mit einem Fassungsvermögen von 100 l, das mit einem Rührer, einem Temperaturmeßfühler und einem die Temperaturregelung ermöglichenden Doppelmantel ausgerüstet ist, unter Rühren mit 56 l Wasser, 11,5 g eines Dispergiermittels in Form eines Kondensats aus Äthylenoxid und einer Fettsäure, 1,7 g des Dinatriumsalzes der Äthylendiamintetraessigsäure und 14,820 kg 100 %-igem Mercaptobenzothiazol. Man erhitzt auf eine Temperatur von 35°C und gibt im Verlaufe von etwa 15 Minuten 1,770 kg 100 %-iges Wasserstoffperoxid in Form einer 70 %-igen Lösung zu. Man hält die Temperatur bei 35°C und rührt während 24 Stunden. Man filtriert die erhaltene Suspension, wäscht das Filtrat mit etwa fünfmal 6 l Wasser, saugt ab und trocknet bei einer Temperatur von 80 bis 100°C. Man erhält 14,580 kg Benzothiazyl-disulfid in Form eines cremefarbenen Pulvers mit einem Schmelzpunkt

(nicht korrigiert) von 172 bis 174°C und einem Gehalt von freiem Mercaptobenzothiazol von 0,15 %.

Die auf Mercaptobenzothiazol bezogene Ausbeute beträgt 99 %.

B e i s p i e l 2

Man wiederholt die Maßnahmen des Beispiels 1, verwendet jedoch anstelle der 56 l reinen Wassers 56 l der Mutterlauge, die man bei der vorausgehenden Durchführung des Verfahrens erhalten hat. Dieses Volumen entspricht der Gesamtmenge der Mutterlauge, die mit dem größten Teil der Waschwässer versetzt worden ist.

Unter Anwendung der in Beispiel 1 beschriebenen Verfahrensweise erhält man 14,500 kg Benzothiazyl-disulfid mit einem Schmelzpunkt (nicht korrigiert) von 172 bis 174°C und von einem Gehalt an freiem Mercaptobenzothiazol von 0,12 %. Das physikalische Aussehen, insbesondere die Farbe des Produkts, ist identisch mit dem gemäß Beispiel 1 erhaltenen Material.

Die auf Mercaptobenzothiazol bezogene Ausbeute an Benzothiazyl-disulfid beträgt 98,5 %.

Man kann die in den obigen Beispielen angegebene
Verfahrensweise ohne weiteres im Hinblick auf eine
kontinuierliche Verfahrensführung abändern.

Erfindungsansprüche

1. Verfahren zur Herstellung von Benzothiazyl-disulfid durch Oxidation von Mercaptobenzothiazol in wäßriger Suspension mit Wasserstoffperoxid, dadurch gekennzeichnet, daß man die Oxidation in Gegenwart von Äthylendiamintetraessigsäure oder eines davon abgeleiteten Alkalimetallsalzes durchführt.
5
2. Verfahren nach Punkt 1, dadurch gekennzeichnet, daß man die Säure oder das Salz in einer Menge von 0,025 bis 1 %, vorzugsweise von 0,1 bis 0,2 %, bezogen auf Wasserstoffperoxid, verwendet.
10
3. Verfahren nach Punkt 1, dadurch gekennzeichnet, daß man Mercaptobenzothiazol mit einer Teilchengröße zwischen 5 und 200 μ m einsetzt.
15
4. Verfahren nach den Punkten 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß man die Mercaptobenzothiazol-Konzentration zwischen 100 und 300 g/l hält.
20
5. Verfahren nach Punkt 1, dadurch gekennzeichnet, daß man Wasserstoffperoxid in einem molaren Überschuß von 5 bis 30 %, vorzugsweise von 10 bis 20 %, bezogen auf Mercaptobenzothiazol, verwendet.

-10 - 215052

6. Verfahren nach Punkt 1, dadurch gekennzeichnet, daß man es kontinuierlich durchführt.