

ÚŘAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU K AUTORSKÉMU OSVEDČENÍU

261450
(11) (B1)

(51) Int. Cl.⁴
C 07 D 277/78

(22) Prihlášené 28 10 87

(21) (PV 7707-87.1)

(40) Zverejnené 15 06 88

(45) Vydané 15 05 89

(75)

Autor vynálezu

VALENTÍN MARIÁN ing. CSc., KOZMA JÚLIUS ing., BRATISLAVA,
KUBEČKA TOMÁŠ ing., GOTTWALDOV

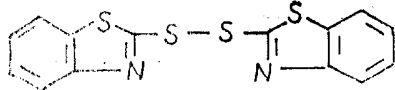
(54) Spôsob prípravy 2,2'-dibenzotiazolyldisulfidu

1

2

Riešenie sa týka spôsobu prípravy 2,2'-dibenzotiazolyldisulfidu reakciou 2-merkaptobenzotiazolu s oxidačným činidlom vo vodnom prostredí za prítomnosti amínov pri teplote 30 až 80 °C. Oxidácia sa uskutočňuje vo vode s obsahom amínu menej ako 1 % hmot. a s východiskovou koncentráciou 2-merkaptobenzotiazolu 4,0 až 16,0 % hmot. Oxidáciu je možné uskutočniť aj vo vode z regenerácie vodných roztokov amínov, ako sú napr. 2-propylamín, 2-amínoetanol, 1,1-dimetyl-1-etylamin, cyklohexylamin, morfolín atď. Riešenie je možné využiť v chemickom priemysle.

Vynález sa týka spôsobu prípravy 2,2'-dibenzotiazolyldisulfidu vzorca I.



(I)

oxidáciou 2-merkaptobenzotiazolu vo vodnom prostredí za prítomnosti amínov. 2,2'-dibenzotiazolyldisulfid sa používa ako urýchľovač vulkanizácie prírodného a syntetického kaučuku.

Pri jeho príprave sa vychádza z 2-merkaptobenzotiazolu, resp. zo soli 2-merkaptobenzotiazolu. Aby sa dosiahol uspokojivý výťažok a selektivita reakcie, je nevyhnutné zabezpečiť určitú, minimálnu rozpustnosť 2-merkaptobenzotiazolu v reakčnom prostredí. V praxi sa táto podmienka realizuje buď použitím organických rozpúšťadiel, v ktorých sa 2-merkaptobenzotiazol rozpúšťa, alebo vodných roztokov solí alkalických kovov, kovov alkalických zemín, amoniaku alebo amínov s 2-merkaptobenzotiazolom.

Podľa postupu popísaného v DE 2 349 314 sa oxidácia uskutočňuje v roztoku nasýteného alifatického alkoholu, napr. metylalkoholu, 2-propylalkoholu pomocou peroxidu vodíka. 2,2'-dibenzotiazolyldisulfid sa podľa SU 575 348 pripravuje katalytickou oxidáciou 2-merkaptobenzotiazolu kyslíkom v organickom rozpúšťadle za katalýzy ftalocyanínsulfonátu kobaltu. Patentový spis DE 2 944 225 uvádza spôsob prípravy disulfidov oxidáciou 2-merkaptotiazolov kyslíkom v organických rozpúšťadlách (alkoholy, aromatické uhľovodíky) s tým, že ako katalyzátory používa terciárne amíny a ťažké kovy zo skupiny tvorenej chrómom, mangánom, kobaltom, meďou.

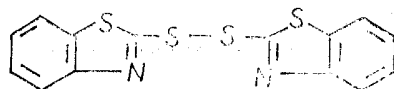
Podľa patentu DE 3 329 976 sa 2,2'-dibenzotiazolyldisulfid získa oxidáciou sodnej soli 2-merkaptobenzotiazolu chlórnom z vzduchom vo výťažku 98,0 %. V ČS AO 182 579 je popísaná príprava 2,2'-dibenzotiazolyldisulfidu z amónnej soli 2-merkaptobenzotiazolu roztokom chlórnanu sodného. Roztokom peroxidu vodíka, ktorý obsahuje mólový ekvivalent kyseliny sírovej vzťahnutý na množstvo 2-merkaptobenzotiazolu, sa oxiduje roztok sodnej soli 2-merkaptobenzotiazolu v prítomnosti trichlóretylénu podľa postupu v JP 80 160 040.

Príprava 2,2'-dibenzotiazolyldisulfidu oxidáciou 2-merkaptobenzotiazolu s hydroxyperoxidmi vo vodnom roztoku amínu je popísaná v EP 112 794. Množstvo amínu v reakčnej zmesi sa môže meniť v intervale 5 až 300 % mólových vzťahnutých na množstvo 2-merkaptobenzotiazolu. Minimálne požadované množstvo je ale 10 % mólových amoniaku, hoci väčšina experimentov sa uskutočnila

až s 20 % mólovými. Typické amíny použité v procese sú amoniak, metylamín, dimethylamín, etylamín, dietanolamín, pričom preferovaný je amoniak. Regenerácia amoniaku sa realizuje po úprave pH filtračného roztoku na hodnotu vyššiu ako 8.

Všetky uvedené spôsoby majú spoločnú nevýhodu, ktorá spočíva v použití ďalších pomocných látok. Buď sú to organické rozpúšťadlá, alebo rôzne typy amínov, ktoré je nevyhnutné regenerovať alebo hydroxidy alkalických kovov, kovov alkalických zemín a minerálne kyseliny, v dôsledku čoho vzniká značné množstvo solí ako vedľajších produktov.

Teraz sa zistilo, že 2,2'-dibenzotiazolyldisulfid vzorca I



(I)

vo vysokom výťažku a kvalite možno pripraviť reakciou 2-merkaptobenzotiazolu s oxidačným činidlom vo vodnom prostredí za prítomnosti amínov pri teplote 30 až 80 °C spôsobom podľa vynálezu. Podstata vynálezu spočíva v tom, že sa oxidácia 2-merkaptobenzotiazolu uskutoční vo vode s obsahom amínu menej ako 1 % hmotnostné, pričom molárny pomer 2-merkaptobenzotiazolu a amínu je 1 : 0,02 až 0,05 a koncentrácia 2-merkaptobenzotiazolu v predloženej suspenzii je 4,0 až 16 % hmot. Zistilo sa, že je výhodné, ak sa oxidácia uskutočňuje vo vode z regenerácie vodných roztokov amínov. Ako príklady použitých amínov možno uviesť 2-propylamín, 2-aminoetanol, 1,1-dimetyl-1-etylamin, cyklohexylamin, morfolín a ďalšie primárne a sekundárne amíny zo skupín acyklických a cyklických uhľovodíkov. Oxidačné činidlo, ktoré môže byť napr. peroxid vodíka, chlórnan sodný alebo kyslík, sa do zmesi 2-merkaptobenzotiazol-amín—voda pridáva v priebehu 2 až 6 hodín.

Prednosť spôsobu podľa vynálezu spočíva v znížení množstva pomocných látok, vstupujúcich do procesu, na minimum. Koncentrácia použitého amínu — menej ako 1 % hmotnostné — je postačujúca na vytvorenie tiolátového aniónu, ktorý ďalej reaguje s oxidačným činidlom za vzniku 2,2'-dibenzotiazolyldisulfidu vo vysokom výťažku. V dôsledku nízkej koncentrácie použitého amínu je jeho regenerácia ekonomicky nezaujímavá a matečný roztok sa po odfiltrovaní produktu a po úprave môže likvidovať. Ďalšou výhodou je, že oxidácia 2-merkaptobenzotiazolu sa dá uskutočniť v odpadovej vode z regenerácie vodných roztokov amínov, ktorá obsahuje menej ako 1 % hmotnostného amínu, čo znamená, že 2,2'-dibenzotiazolyldisulfid sa môže výhodne

vyrábať spolu so sulfénamidmi, najmä s takými, pri výrobe ktorých sa použitý prebytok amínu musí regenerovať. Koncentrácia amínov v odpadovej vode je spravidla blízka hodnote 0,1 % hmotnostných. Podmienky spôsobu podľa vynálezu umožňujú použiť ľubovoľné oxidačné činidlo.

Uvedené príklady ilustrujú, ale neobmedzujú predmet vynálezu.

Príklad 1

42,2 g 2-merkaptobenzotiazolu (0,25 mólu, obsah účinnej látky 99,0 %) sa suspenduje v 220,5 g vody s obsahom 0,54 % hmotnostných cyklohexylamínu. Do tejto suspenzie, v ktorej hmotnostná koncentrácia 2-merkaptobenzotiazolu je 16,0 %, sa za miešania pridáva 85,5 ml roztoku chlórnanu sodného (0,138 mólu aktívneho chlóru, 11,42 g $\text{Cl}^+ / 100 \text{ ml}$) počas 3 hodín pri teplote 55 až 60 °C. Po vydávkovaní oxidačného činidla sa reakčná zmes mieša ešte 0,5 hodiny pri rovnakej teplote, potom sa ochladí na teplotu 20 až 25 °C. Vylúčený produkt sa odfiltruje, premyje vodou a vysuší. Získa sa 40,5 g (97,5 %) 2,2'-dibenzotiazolyldisulfidu.

Príklad 2

42,2 g 2-merkaptobenzotiazolu (0,25 mólu, obsah účinnej látky 99,0 %) sa suspenduje v 1012,8 g vody s obsahom 0,08 % hmotnostných 1,1-dimetyl-1-etylaminu. Do tejto suspenzie, v ktorej hmotnostná koncentrácia 2-merkaptobenzotiazolu je 4,0 %, sa za miešania pridáva 46,9 g roztoku peroxidu vodíka (0,138 mólu, koncentrácia 10,0 % hmotnostných) počas 2 hodín pri teplote 45 až 50 °C. Po vydávkovaní oxidačného činidla

sa reakčná zmes mieša ešte 0,5 hodiny pri rovnakej teplote, potom sa ochladí na teplotu 20 až 25 °C. Vylúčený produkt sa odfiltruje, premyje vodou a vysuší. Získa sa 40,7 g (97,7 %) 2,2'-dibenzotiazolyldisulfidu.

Príklad 3

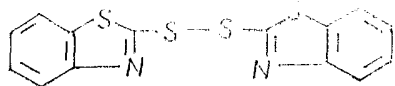
33,8 g 2-merkaptobenzotiazolu (0,20 mólu, obsah účinnej látky 99,0 %) sa suspenduje v 520,0 g vody s obsahom 0,1 % hmotnostných morfolínu. Pridá sa 0,07 g oxidačného katalyzátora na báze kobaltu a molybdénu a reakčná zmes sa vyhreje na teplotu 60 °C. Autokláv sa potom natlakuje kyslíkom na tlak 0,4 MPa. Reakčná zmes sa udržiava pri týchto podmienkach dovtedy, kým sa spotrebováva kyslík, potom sa ochladí na teplotu 20 až 25 °C. Vylúčený produkt sa odfiltruje, premyje vodou a vysuší. Získa sa 32,5 g (97,8 %) 2,2'-dibenzotiazolyldisulfidu.

Príklad 4

42,2 g 2-merkaptobenzotiazolu (0,25 mólu, obsah účinnej látky 99,02 %) sa suspenduje v 700,0 g odpadovej vody z regenerácie morfolínu s obsahom 0,1 % hmotnostného morfolínu. Do tejto suspenzie, v ktorej hmotnostná koncentrácia 2-merkaptobenzotiazolu je 5,7 %, sa za miešania pridáva 58,7 g roztoku peroxidu vodíka (0,138 mólu, koncentrácia 8,0 % hmotnostných) počas 4 hodín pri teplote 65 až 70 °C. Po vydávkovaní oxidačného činidla sa reakčná zmes mieša ešte 0,5 hodiny pri rovnakej teplote, potom sa ochladí na teplotu 20 až 25 °C. Vylúčený produkt sa odfiltruje, premyje vodou a vysuší. Získa sa 41,0 g (98,6 %) 2,2'-dibenzotiazolyldisulfidu.

PREDMET VYNÁLEZU

1. Spôsob prípravy 2,2'-dibenzotiazolyldisulfidu vzorca I



(I)

reakciou 2-merkaptobenzotiazolu s oxidačným činidlom vo vodnom prostredí za prítomnosti amínov pri teplote 30 až 80 °C, vyznačujúci sa tým, že oxidácia sa uskutočňuje vo vode s obsahom amínu menej ako 1 % hmot. a s východiskovou koncentráciou 2-merkaptobenzotiazolu 4,0 až 16 % hmot.

2. Spôsob podľa bodu 1 vyznačujúci sa tým, že oxidácia sa uskutočňuje vo vode z regenerácie vodných roztokov amínov ako sú 2-propylamin, 2-aminoetanol, 1,1-dimetyl-1-etylamin, cyklohexylamin, morfolín.