



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU K AUTORSKÉMU OSVEDČENÍU

257386
(11) (B1)

(51) Int. Cl.⁴
C 07 D 413/12
C 07 D 417/12

(22) Prihlášené 11 12 86

(21) (PV 9231-86.O)

(40) Zverejnené 17 09 87

(45) Vydané 15 12 88

(75)

Autor vynálezu

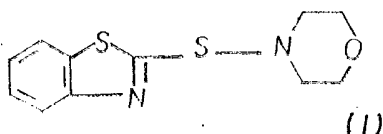
VALENTÍN MARIÁN ing. CSc., KOZMA JÚLIUS ing., TOMAN PETER ing.,
HOLČÍK JÁN ing. CSc., BRATISLAVA, KUBEČKA TOMÁŠ ing.,
GOTTWALDOV, MAŠEK JÁN ing., HLINŠTÁK KAREL ing., KOPERNICKÝ
IVAN RNDr. ing. CSc., RIŠKA MILOSLAV ing., LÚČANSKÝ DUŠAN ing.
CSc., NITSCHNEIDER DUŠAN ing., KLEINOVÁ ZUZANA RNDr.,
ZLOCHOVÁ MÁRIA, BRATISLAVA, TRGIŇOVÁ SLAVOMÍRA, DOLNÝ PIAL

(54) Spôsob prípravy morfolidu 2-benzťiazolsulfénovej kyseliny

1

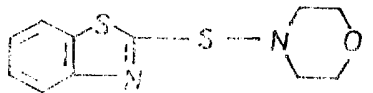
2

Riešenie sa týka spôsobu prípravy morfolidu 2-benzťiazolsulfénovej kyseliny vzorca I



oxidáciou roztoku alebo suspenzie 2-merkaptobenzťiazolu (2-MBT) v morfolíne alebo v zmesi morfolín — voda peroxidom vodíka v molárnom prebytku 5 až 25 % na celkové látkové množstvo 2-MBT pri teplote 5 až 40 °C. Do predloženého roztoku 2-MBT v morfolíne alebo v zmesi morfolín — voda s koncentráciou 2 MBT 2,5 až 40,0 % hmotnostných, čo predstavuje 10 až 75 % z celkového množstva 2 MBT do reakcie vstupujúceho, sa súčasne pridáva 2-MBT a oxidačné činidlo, pričom oxidačné činidlo sa dávkuje počas 3 až 12 hodín a doba dávkovania 2-MBT je maximálne 90 perc. doby dávkovania oxidačného činidla.

Vynález sa týka spôsobu prípravy morfolidu 2-benzthiazolsulfénovej kyseliny vzorca I



(I)

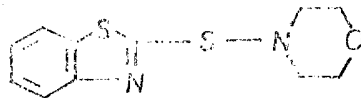
oxidačnou kondenzáciou 2-merkaptobenzthiazolu a morfolínu za pôsobenia peroxidu vodíka. Uvedený sulfénamid sa používa ako bezpečný urýchľovač pri vulkanizácii zmesí z prírodného a butadiénového kaučuku.

V literatúre je popísaných niekoľko spôsobov jeho prípravy: reakciou 2-merkaptobenzthiazolu, jeho sodnej soli alebo disulfidu s N-chlórmorfolínom [DE 1 900 133, EP 10 477], oxidáciou 2-merkaptobenzthiazolu a morfolínu roztokom chlórnanu sodného [US 3 178 428, SU 178 822], katalytickou oxidáciou kyslíkom [US 4 182 873, EP 29 718] alebo elektrochemickou oxidáciou 2-merkaptobenzthiazolu alebo jeho disulfidu a morfolínu v dimetylformamide [JP 80 06 423]. Peroxid vodíka sa ako oxidačné činidlo uvádza v patentoch GB 519 617, GB 655 668 a US 2 419 283. Nevýhodou je nízky výťažok, pričom sa nedosahuje požadovaná kvalita. Podľa sovietského patentu SU 689 174 sa používa na oxidáciu zmesi 2-merkaptobenzthiazolu a morfolínu roztok peroxidu vodíka v morfolíne, pričom sa dosahuje výťažok 90 až 94 % sulfénamidu. Keď sa použije samotný roztok peroxidu vodíka výťažok je len 70 %. Nevýhodou tohto postupu je veľký prebytok morfolínu, molárny pomer 2-merkaptobenzthiazol : morfolín 1 : 9,4 až 11,3 čo sa negatívne prejaví na zväčšení objemu zariadení, ako aj zvýšení nákladov na regeneráciu morfolínu. Podľa patentu DE 2 726 901 sa morfolid 2-benzthiazolsulfénovej kyseliny pripravuje pôsobením peroxidu vodíka na 2-merkaptobenzthiazol v roztoku morfolínu, pričom sa vyžaduje minimálne osemnásobok stechiometrického množstva morfolínu vzťahnutého na 2-merkaptobenzthiazol (výťažok za týchto podmienok: 88,4 %, účinná látka 86,7 %). Maximálny výťažok (95,7 %, účinná látka 98,0 %) sa dosiahne pri molárnom pomere 2-merkaptobenzthiazol : morfolín 1 : 17,5.

Koncentrácia peroxidu vodíka má byť vyššia ako 15,0 % hmotnostných, pričom sa prednostne používa v prebytku 30,0 % molových. Obsah vody v počiatočnom roztoku nemá prekročiť 15 % hmotnostných. Produkt sa izoluje po oddestilovaní 80 až 90 perc. morfolínu z reakčnej zmesi, pridaním značného množstva vody (1 000 ml na mól

2-merkaptobenzthiazolu. Popísaný postup má rad nevýhod. Aby sa získal sulfénamid s obsahom účinnej látky minimálne 97,0 % je nevyhnutné použiť veľký prebytok morfolického množstva vzťahnutého na 2-merkaptobenzthiazol, pri ktorom sa dosahuje výťažok 91,9 %. Pri nižších molárnych prebytkoch morfolínu významne klesá kvalita produktu. Veľké objemy morfolínu komplikujú aj izoláciu sulfénamidu, ktorá je dvojstupňová. Ďalšou nevýhodou postupu je 30 až 70 %-ný mólový prebytok oxidačného činidla, čo spôsobuje rozklad morfolínu pri jeho regenerácii ako aj celkové zvýšenie nákladov. Podľa čs. AO 209 594 sa N-substituované benzthiazol-2-sulfénamidy pripravujú oxidáciou amínovej soli 2-merkaptobenzthiazolu v prítomnosti 0,05 až 3 mólov voľného amínu roztokom chlórnanu sodného alebo peroxidu vodíka, pričom hmotnostná koncentrácia 2-merkaptobenzthiazolu v roztoku alebo v suspenzii je 5 až 20 %. Nevýhodou postupu je nízka koncentrácia 2-merkaptobenzthiazolu v roztoku alebo suspenzii, čím narastá množstvo matečných roztokov po separácii produktu, a tým nároky (energia) na regeneráciu amínu.

Uvedené nedostatky odstraňuje spôsob prípravy morfolidu 2-benzthiazolsulfénovej kyseliny vzorca I



(I)

podľa vynálezu, oxidáciou roztoku alebo suspenzie 2-merkaptobenzthiazolu v morfolíne alebo v zmesi morfolín — voda peroxidom vodíka v molárnom prebytku 5 až 25 % na celkové látkové množstvo 2-merkaptobenzthiazolu pri teplote 5 až 40 °C. Podstata vynálezu spočíva v súčasnom dávkovaní oxidačného činidla — peroxidu vodíka a 2-merkaptobenzthiazolu do predloženého roztoku 2-merkaptobenzthiazolu v morfolíne alebo v zmesi morfolín — voda, s koncentráciou 2-merkaptobenzthiazolu v tomto roztoku 2,5 až 40 % hmot., čo predstavuje 10,0 až 75,0 % z celkového množstva 2-merkaptobenzthiazolu. Roztok peroxidu vodíka sa pridáva za intenzívneho miešania a chladenia v priebehu 3—12 hodín, pričom doba dávkovania 2-merkaptobenzthiazolu je maximálne 90 % z doby dávkovania oxidačného činidla.

Prednosťou postupu podľa vynálezu je zníženie celkového množstva morfolínu v procese, čo sa prejaví v úsporách nákladov na regeneráciu morfolínu, ako aj v zmenše-

ní objemu zariadení. Ďalej pri postupnom pridávaní 2-merkaptobenzthiazolu zostáva viskozita reakčnej zmesi v hraniciach zabezpečujúcich dobré transportné vlastnosti tejto zmesi ako aj intenzívny prestup tepla.

Ďalšou výhodou postupu je minimalizácia tvorby inkrustov morfolínovej soli 2-merkaptobenzthiazolu na teplovýmenných plochách reaktorov.

Uvedené príklady ilustrujú, ale neobmedzujú predmet vynálezu.

Príklad 1

Do roztoku 2-merkaptobenzthiazolu v morfolíne (koncentrácia 2-merkaptobenzthiazolu 2,55 % hmotnostných) pripraveného zo 17,0 g 2-merkaptobenzthiazolu (0,1 mólu, obsah účinnej látky 98,68 %) a 640,4 g morfolínu (7,21 mólu, obsah účinnej látky 98,18 perc.) sa za intenzívneho miešania a chladenia pridáva 272,0 g roztoku peroxidu vodíka (1,2 mólu; koncentrácia 15,0 % hmotnostných) počas 12 hodín súčasne s 2-merkaptobenzthiazolom, pričom 152,5 g 2-merkaptobenzthiazolu (0,9 mólu; obsah účinnej látky 98,68 %) sa dávkuje do reakčnej zmesi počas 10,5 hodiny. Teplota sa udržiava v rozmedzí 15–20 °C. Po pridaní oxidačného činidla sa suspenzia ochladí na teplotu 15 stupňov Celsia, morfolid 2-benzthiazolsulfénovej kyseliny sa odfiltruje, filtračný koláč sa premyje 40,0 %-ným roztokom morfolínu (200,0 g), vodou (900,0 g) a vysuší. Získa sa 233,9 g (92,7 %) s obsahom účinnej látky 98,3 % s teplotou topenia 84–85 °C. Z matečných roztokov sa regeneruje nezreagovaný morfolín, ktorý sa vráti do procesu.

Príklad 2

Do roztoku 2-merkaptobenzthiazolu v zmesi morfolín – voda (koncentrácia 2-merkaptobenzthiazolu 18,4 % hmotnostných) pripraveného zo 127,1 g 2-merkaptobenzthiazolu (0,75 mólu; obsah účinnej látky 98,68 %) a 555,3 gramov roztoku morfolínu vo vode (4,8

mólu; koncentrácia morfolínu 75,3 % hmotnostných) sa za intenzívneho miešania a chladenia pridáva 185,5 g roztoku peroxidu vodíka (1,2 mólu; koncentrácia 22,0 % hmotnostných) počas 3 hodín súčasne s 2-merkaptobenzthiazolom (0,25 mólu; obsah účinnej látky 98,68 %) sa dávkuje do reakčnej zmesi počas 1 hodiny. Teplota sa udržiava v rozmedzí 20–25 °C. Po pridaní oxidačného činidla sa suspenzia ochladí na teplotu 15 °C, morfolid 2-benzthiazolsulfénovej kyseliny sa odfiltruje, filtračný koláč sa premyje 40,0 %-ným roztokom morfolínu (200,0 g), vodou (900,0 g) a vysuší. Získa sa 232,4 g (92,1 %) s obsahom účinnej látky 97,6 %, s teplotou topenia 82–83 °C. Z matečných roztokov sa regeneruje nezreagovaný morfolín, ktorý sa vráti do procesu.

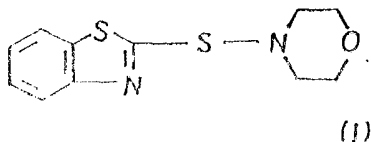
Príklad 3

Do roztoku 2-merkaptobenzthiazolu v morfolíne (koncentrácia 2-merkaptobenzthiazolu 38,9 % hmotnostných) pripraveného zo 127,1 g 2-merkaptobenzthiazolu (0,75 mólu; obsah účinnej látky 98,68 %) a 195,2 g morfolínu (2,2 mólu; obsah účinnej látky 98,18 %) sa za intenzívneho miešania a chladenia pridáva 136,0 g roztoku peroxidu vodíka (1,2 mólu; koncentrácia 30,0 % hmotnostných) počas 6 hodín súčasne s 2-merkaptobenzthiazolom, pričom 42,4 g 2-merkaptobenzthiazolu (0,25 mólu; obsah účinnej látky 98,68 %) sa dávkuje do reakčnej zmesi počas 1,5 hodiny. Teplota sa udržiava v rozmedzí 30 až 35 °C. Po pridaní oxidačného činidla sa suspenzia ochladí na teplotu 15 °C, morfolid 2-benzthiazolsulfénovej kyseliny sa odfiltruje, filtračný koláč sa premyje 30,0 %-ným roztokom morfolínu (200,0 gramov), vodou (900,0 g) a vysuší.

Získa sa 232,8 g (92,2 %) s obsahom účinnej látky 98,3 %, s teplotou topenia 84–85 °C. Z matečných roztokov sa regeneruje nezreagovaný morfolín, ktorý sa vráti do procesu.

PREDMET VYNÁLEZU

Spôsob prípravy morfolidu 2-benzthiazolsulfénovej kyseliny vzorca I



oxidáciou roztoku alebo suspenzie 2-merkaptobenzthiazolu v morfolíne alebo v zmesi morfolín – voda peroxidom vodíka v molárnom prebytku 5 až 25 % na celkové látkové množstvo 2-merkaptobenzthiazolu pri

teplote 5 až 40 °C vyznačujúci sa tým, že do predcizeného roztoku 2-merkaptobenzthiazolu v morfolíne alebo v zmesi morfolín – voda s koncentráciou 2-merkaptobenzthiazolu 2,5 až 40,0 % hmotnostných, čo predstavuje 10–75 % z celkového množstva 2-merkaptobenzthiazolu do reakcie vstupujúceho, sa súčasne pridáva 2-merkaptobenzthiazol a peroxid vodíka, pričom doba dávkovania oxidačného činidla je 3 až 12 h a doba dávkovania 2-merkaptobenzthiazolu je maximálne 90 % doby dávkovania peroxidu vodíka.