



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY  
A OBJEVY

# POPIS VYNÁLEZU

## K AUTORSKÉMU OSVEDČENIU

209 594

(11) (B 1)

(61)

(23) Výstavná priorita

(22) Prihlásené

13 06 80

(21)

Pv 4176 - 80

(51) Int. Cl.<sup>3</sup>

C 07 D 277/80

(40) Zverejnené 27 02 81

(45) Vydané 15 02 82

(75)

Autor vynálezu

SUDEK VLASTIMIL ing.,

KACANI STANISLAV ing. CSc.,

HOLČIK JAN ing. CSc.

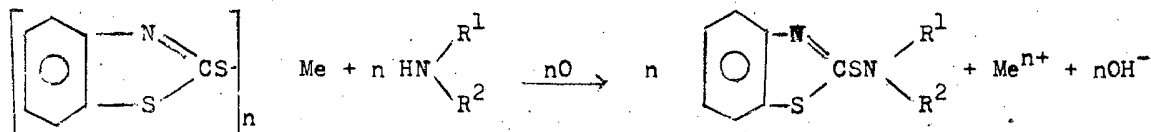
BRATISLAVA

(54) Spôsob prípravy N-substituovaných benzťiazol-2-sulfénamidov.

1

Predmetom vynálezu je nový spôsob prípravy sulfénamidov, odvodených od 2-merkaptobenzťiazolu z amínových solí 2-merkaptobenzťiazolu oxidačnou kondenzáciou.

N-substituované benzťiazol-2-sulfénamidy, používané ako bezpečné urýchľovače vulkanizácie kaučuku, sa obvykle pripravujú oxidačnou kondenzáciou 2-merkaptobenzťiazolu, prípadne jeho solí, s príslušným amínom:



kde Me = H, Na, Ca, NH<sub>4</sub>

n = 1,2 /podľa väznosti Me/

R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup> = rovnaké, alebo rôzne, H, primárny, sekundárny, alebo terciárny, priamy,

alebo rozvetvený alkyl s dvomi až štyrmi atómami C, cykloalkyl, alebo

alkylcykloalkyl s piatimi až ôsmymi atómami C, alebo tvoria kruh šesť až

osemčlenný, ktorý prípadne obsahuje atóm kyslíka alebo dusíka.

Najčastejším predmetom patentov a zrejme aj najpoužívanejším je postup zo sodnej soli /napr. čsl. pat. 114 693, brit. 642 597, nemecký 855 564, americký 2 191 657/, používajú sa aj postupy z vápenatej soli /čsl. pat. 113 006, nemecký 1 940 364/ a z amonnej soli 2-merkaptobenzťiazolu /čsl. patent 176 040, 184 052, nemecký 1 940 364/. Celý

rad patentov chráni prípravu z aminovej soli 2-merkaptobenzthiazolu /napr. americké pat. 2 339 002, 2 772 279, 3 144 652, britské pat. 413 296, 452 041, 519 617, 655 668, 1 106 577, 1 289 407, nemecké pat. 615 580, 2 056 762, francúzske 852 118, 950 693, 1 549 002, japonské 74 110 664, 74 134 674/.

Medziprodukt prípravy N-substituovaných benzthiazol-2-sulfénamidov, aminová soľ 2-merkaptobenzthiazolu, sa pri všetkých známych spôsoboch ich prípravy získava až v troch výrobných stupňoch. Surový 2-merkaptobenzthiazol, znečistený vedľajšími produktami, sa prečistí prevedením na soľ rozpustnú vo vode /sodnú, vápenatú, amonnú/, z ktorej sa pripraví aminová soľ priamo reakciou s príslušným aminom, alebo po vyzrážaní minerálnou kyselinou za uvoľnenia 2-merkaptobenzthiazolu, ktorý po premytí vodou do neutrálnej reakcie sa nechá reagovať s aminom. Tieto postupy majú rad nevýhod. Použité anorganické zásady /okrem amoniaku/ aj kyseliny prejdú vo forme solí do odpadových vôd, pri použití vápenatých solí odpadá značné množstvo vápenatých kalov znečistených smolami a produkt sa musí zbaviť vápenatých iónov praním minerálnou kyselinou. Sulfénamidy zo sodných a vápenatých solí nemajú vždy požadovanú kvalitu a je potrebné dodatočné čistenie /napr. nemecký pat. 194 365, francúzsky pat. 2 056 749, britský pat. 756 464, americký pat. 2762 814/.

V porovnaní s doteraz známymi spôsobmi prípravy N-substituovaných benzthiazol-2-sulfénamidov má postup podľa vynálezu rad predností. Podľa AO 209 594 sa pripraví aminová soľ 2-merkaptobenzthiazolu v jednom stupni priamo z taveniny surového 2-merkaptobenzthiazolu, bez potreby minerálnych zásad a kyselín, sulfénamid má požadovanú kvalitu, takže nie je potrebné dodatočné čistenie, lepšie sa premýva, preto vzniká menej odpadných vôd, ktorých znečistenie je približne polovičné oproti známym spôsobom výroby. Nový spôsob umožňuje aj lepšie využitie fondu pracovného času, pretože vzniká menšie množstvo usadenín na stenách výrobného zariadenia, ktoré treba periodicky odstraňovať. Pretože odpadá nutnosť prípravy aminovej soli, je aj výrobné zariadenie jednoduchšie.

Postup prípravy N-substituovaných benzthiazol-2-sulfénamidov závisí od druhu použitého amínu a od reakčných podmienok oxidačnej kondenzácie. V podstate sú dva možné postupy. U roztoku aminovej soli 2-merkaptobenzthiazolu po extrakcii sa v prípade potreby upraví teplota, koncentrácia aminovej soli a amínu, suspenzia alebo roztok sa použije pre výrobu sulfénamidu. Pri druhej alternatíve spracovania sa suspenduje pevná aminová soľ buď vo vode, alebo po prípadnom sušení v organickom rozpúšťadle a po príp. úprave obsahu amínu sa použije na prípravu sulfénamidu.

Príprava sulfénamidov sa uskutočňuje oxidačnou kondenzáciou roztoku, alebo suspenzie aminovej soli 2-merkaptobenzthiazolu, pričom na jeden mol 2-merkaptobenzthiazolu pripadá 1,05 až 4 moly amínu a 1,1 až 1,7 molu oxidačného činidla. Koncentrácia aminovej soli je 5-20% 2-merkaptobenzthiazolu. Oxidačné činidlo, roztok chlornanu sodného alebo peroxidu vodíka sa rovnomerne dávkuje k roztoku príp. k suspenzii aminovej soli 2-merkaptobenzthiazolu za intenzívneho miešania, pri teplote 20 - 60°C. Koniec oxidácie sa môže určiť zmenou redox potenciálu indikovanú párom elektrod platina-kalomel, alebo

jodákrabovým papierikom. Pri presnom dávkovaní analyzovaných zložiek táto kontrola nie je nutná. Suspenzia sulfénamidu sa oddelí od matečných lúhov filtráciou, dekantáciou prípadne odstredením, pevný/podiel sa premyje do neutrálnej reakcie vodou, upraví sa na predajnú formu a suší sa. Výťažok sulfénamidov je nad 90 %. Z matečných lúhov sa regeneruje nezreagovaný amín, ktorý sa vráti do procesu.

Príprava N-substituovaných benzťiazol-2-sulfénamidov podľa vynálezu sa môže uskutočniť násadovým, alebo kontinuálnym postupom, prípadne ich kombináciou, môže nadväzovať na extrakciu 2-merkaptobenzťiazolu vo forme amínovej soli zo surovej taveniny 2-merkaptobenzťiazolu, alebo byť od nej nezávislá.

#### Príklad 1.

Do banky sa predloží 300 g vodného roztoku morfolínovej soli 2-merkaptobenzťiazolu / 10,88 %, 0,128 molu soli a 7,5 % 0,302 molu voľného morfolínu/. Pri teplote 50 - 52°C sa za intenzívneho miešania rovnomerne dávkuje 92,2 ml roztoku chlornanu sodného /14,8 g aktívneho chloru/100 ml // 0,192 molu/. Po vydávkovaní roztoku chlornanu sodného a 15 min. doreagovania sa filtráciou oddelí pevný podiel, premyje sa vodou do neutrálnej reakcie a vysuší sa. Získa sa 29,6 g 2-merkaptobenzťiazylsulfénmorfolídu, ktorý má teplotu topenia 79 - 81°C, obsah účinnej látky 96,1 % a nerozpustného podielu 0,3 %. Výťažok je 91,6 %.

#### Príklad 2.

Do banky sa predloží 1000 g vodnej suspenzie obsahujúcej 142,1 g dietylamínovej soli 2-merkaptobenzťiazolu /0,591 molu/ a 9,1 g voľného dietylamínu /0,125 molu/. Pri teplote 25°C sa rovnomerne za intenzívneho miešania dávkuje 383 ml roztoku chlornanu sodného /1,64 g aktívneho chloru/100 ml//0,886 molu/ takou rýchlosťou, aby teplota neprekročila 30°C. Po ukončení oxidácie a 15 min. doreagovania sa kvapalný produkt oddelí od vodnej vrstvy, premyje sa vodou do neutrálnej reakcie, prefiltruje a vysuší sa. Získa sa 130,74 g /výt. 92,8 %/ hnedej kvapaliny s obsahom 95,7 % účinnej látky.

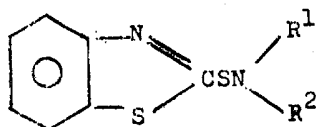
#### Príklad 3.

Do prvého kotla reakčnej kaskády sa hodinovo dávkuje 250 kg vlhkej soli s obsahom 153,75 kg cyklohexylamínovej soli 2-merkaptobenzťiazolu /0,577 k molu/, 5,8 kg cyklohexylamínu /99,4 % - 0,058 k molu/ a 894,4 l vody a suspenzia sa vyhreje na 40°C. Do druhého a tretieho kotla sa rovnomerne za intenzívneho miešania dávkuje spolu 350 l roztoku chlornanu sodného /152 g aktívneho chloru-1/ - /0,75 molu/. Teplota sa udržiava v rozpätí 40 - 45°C. V štvrtom kotli reakčná zmes pri rovnakej teplote doreaguje. Po odfiltrovaní, premytí, granulácii a susení sa získa 140,9 kg technického N-cyklohexylbenzťiazyl-2-sulfénamidu. Výťažok je 92,4 %. Produkt má teplotu topenia 98 - 100°C, obsah účinnej látky 97,6 % a nerozpustného podielu 0,28 %.

Pre prípravu sulfénamidov podľa vynálezu sú vhodné aj soli ďalších v príkladoch neuvedených amínov.

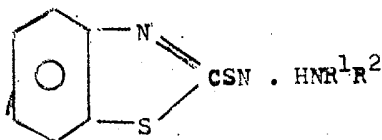
## PREDMET VYNÁLEZU

## 1. Spôsob prípravy N-substitúovaných benzotiazol-2-sulfénamidov obecného vzorca



kde  $R^1$  a  $R^2$  sú rovnaké alebo rôzne a predstavujú atóm vodíka, primárny, sekundárny alebo terciárny, priamy alebo rozvetvený alkyl s 2 až 4 atómami uhlíka, cykloalkyl alebo alkylcykloalkyl s 5 až 8 atómami uhlíka, alebo tvoria šesť až osemčlenný kruh, ktorý prípadne obsahuje ako ďalší heteroatóm atóm kyslíka alebo dusíka,

vyznačujúci sa tým, že sa prevádza oxidačná kondenzácia aminosých solí 2-mercaptobenzotiazolu obecného vzorca



kde  $R^1$  a  $R^2$  majú vyššie uvedený význam s aminosým obecného vzorca  $R^1 R^2 NH$ , kde  $R^1$  a  $R^2$  majú vyššie uvedený význam v roztoku alebo suspenzii aminosých soli 2-mercaptobenzotiazolu v aminosých vyššie uvedených vzorcov, oxidáciou pri teplote 20 až 60°C v prítomnosti 0,05 až 3 molov voľného amínu, 1,1 až 1,7 molom chlóranu sodného alebo peroxidu vodíka na 1 mol aminosých soli 2-mercaptobenzotiazolu, pričom hmotnostná koncentrácia 2-mercaptobenzotiazolu v roztoku alebo v suspenzii a aminosých soli je 5 až 20%.

## 2. Spôsob podľa bodu 1 vyznačujúci sa tým, že použitá aminosá soľ je cyklohexylaminová soľ 2-mercaptobenzotiazolu.