

203440



1952

203440

- 2 MAY 1952

MEMORIA DESCRIPTIVA

para solicitar

P A T E N T E D E I N V E N C I O N

e n

E S P A Ñ A

por VEINTE años

a nombre de AMERICAN CYANAMID COMPANY, entidad norteamericana, establecida en 30 Rockefeller Plaza, Nueva York, N.Y., Estados Unidos de América,

por:

" UN PROCEDIMIENTO DE PREPARAR

2-BENZOTIAZOLIL SULFENO MORFOLIDA ".-

Este invento se refiere a la preparación de 2-benzotiazolil sulfeno morfólida que es útil como acelerador para caucho.-

En años recientes, los aceleradores para caucho del tipo de la sulfenamida han adquirido una gran importancia.

5

203440



Sin embargo, los métodos disponibles para su preparación no son completamente satisfactorios. La objeción principal a los métodos actuales para hacer productos es que no pueden obtenerse ni con gran rendimiento ni con gran pureza.-

5 Un método existente para la preparación de aceleradores del tipo de sulfenamida consiste en la condensación de N-cloraminas con 2-mercaptobenzotiazol sódico en condiciones alcalinas. Sin embargo, cuando esta reacción se aplica a la preparación de 2-benzotiazolil sulfeno morfolidada, el producto está contaminado con diversos productos secundarios. Uno de los más importantes de éstos es el bisulfuro 2,2'-dibenzotiazolilico que se forma por la oxidación del 2 mercaptobenzotiazol. Esta reacción produce también otras impurezas que están fuertemente coloreadas y son de naturaleza química oscura. Estas impurezas no pueden ser separadas y, por consiguiente, dan como resultado un producto de decoloración objeccionable.-

10

15

Se han hecho diversas tentativas para eliminar la formación de estos productos secundarios. Uno de los métodos empleados es la conducción de la reacción en un disolvente orgánico anhidro. Sin embargo, esto conduce a dificultades prácticas enteramente diferentes que son igualmente serias. Uno de los problemas que se plantean es la dificultad de preparar una dispersión anhidra de 2-mercaptobenzotiazol sódico en un disolvente orgánico. Tal dispersión es muy difícil de agitar debidamente y, como resultado de ello, es casi imposible deshidratarla a fondo. En cierta medida,

20

25

203440



esto se ha vencido usando cantidades muy grandes de disolvente. Sin embargo, los volúmenes de reacción excesivos así formados nacen que el procedimiento sea comercialmente poco práctico. Otra dificultad en este procedimiento es el hecho de que la reacción de condensación entre 2-mercaptobenzotiazol sódico y la N-cloramina es excesivamente lenta en estas condiciones. Por consiguiente, el uso de condiciones anhidras no ha ofrecido ventaja alguna en esta reacción.-

Por tanto, un objeto primordial de este invento es el de crear un método para la preparación de 2-benzotiazolil sulfeno morfolido. Otro objeto de este invento, es el de crear un método de preparar 2-benzotiazolil sulfeno morfolido en el cual el producto se obtiene en gran rendimiento y es de gran pureza. Otro objeto de este invento es el de crear un método que está exento de las desventajas que se encuentran en los métodos anteriores para la producción de este producto.-

Como en los procedimientos anteriores, el presente método consiste en la preparación de 2-benzotiazolil sulfeno morfolido por la condensación de N-cloromorfolina en un disolvente orgánico inerte. Los objetos de este invento, sin embargo, han sido satisfechos realizando la condensación con el 2-mercaptobenzotiazol libre más bien que con 2-mercaptobenzotiazol sódico. Sorprendentemente, el empleo del 2-mercaptobenzotiazol libre suprime casi por completo la formación de productos secundarios con el resultado de que el producto deseado se obtiene en gran estado de pureza y en rendimiento

MAY



203440

sustancialmente teórico.-

El presente invento tiene otra ventaja decisiva sobre los métodos anteriores de obtener el producto. Reside en el hecho de que el 2-mercaptobenzotiazol libre empleado en este proceso es un material comercial fácilmente disponible, mientras que su sal sódica empleada en métodos anteriores debe prepararse de modo especial. Además, el comportamiento del mercaptano libre no muestra ninguna de las desventajas objeccionables características de la sal sódica cuando se dispersa en un disolvente orgánico.-

El presente invento es particularmente ventajoso porque no requiere aparatos especiales. Por consiguiente, cualquier aparato adecuado puede emplearse para realizar el proceso. Además, no existen condiciones críticas que deban ser mantenidas. Como resultado de ello, el proceso puede llevarse a cabo con un mínimo de vigilancia.-

Como resultado necesario en este procedimiento añadir un aceptor para el cloruro de hidrógeno desarrollado durante la reacción. Pueden usarse para esta finalidad numerosos materiales. Entre ellos figuran la sosa y la potasa. Las aminas, sin embargo, particularmente las aminas terciarias, son más eficaces. Entre ellas pueden emplearse la trietilamina, la N-etilmorfolina, la dimetilbenzilamina, la tributilamina, la piridina, la N-metilpiperidina y similares. La propia morfolina es una amina de uso particularmente conveniente.-

La N-cloromorfolina empleada en el procedimiento



203440

puede prepararse en cualquier forma deseada. Por ejemplo, puede prepararse clorando morfolina in situ en el mismo disolvente a usar en la reacción de condensación. Cualquiera que sea el método de clorar la morfolina, cantidades equivalentes de N-cloromorfolina y 2-mercaptobenzotiazol junto con el aceptor del cloruro de hidrógeno se reúnen en un disolvente orgánico inerte.-

5
10
15
20
La elección del disolvente empleado es limitada solamente por el requisito de la inercia a los reactivos en las condiciones de reacción bastante suaves. Los disolventes adecuados incluyen, por ejemplo, los hidrocarburos alifáticos clorados, tales como el tetracloruro de carbono y el tricloretileno, el benceno y sus homólogos y sus derivados halogenados, el tiofeno, el nitrobenceno y similares. Los hidrocarburos de la serie del benceno, con inclusión específicamente del benceno, el tolueno y los xilenos, han resultado ser disolventes particularmente adecuados. El uso de hidrocarburos de la serie bencénica, que se acaban de mencionar, constituye una realización preferida de este invento.-

25
La reacción de condensación resulta progresar muy fácilmente con calentamiento suave, si se desea. El cloruro o hidrocioruro de metal alcalino de la amina del aceptor, formado como producto secundario de la reacción, se separa fácilmente por filtración. La 2-benzotiazolil sulfeno morfolidada queda en solución y puede recuperarse por evaporación o destilación en vapor del disolvente.-

203440



La amina del aceptor puede recuperarse convenientemente desde su hidrocioruro en una forma fácilmente utilizable de nuevo. Esto se consigue formando una papilla en un disolvente inerte y haciendo pasar amoníaco dentro de la mezcla. Tiene lugar una rápida neutralización con liberación de la amina y formación de cloruro de amonio. Este último puede separarse fácilmente por filtración dejando la amina en forma pura en solución. Esta solución puede clorarse directamente y devolverse al ciclo para su uso ulterior.-

El invento se seguirá ilustrando por los ejemplos siguientes. Estos ejemplos, sin embargo, no pretenden en modo alguno limitar el invento. Todas las partes son en peso a menos que se especifique lo contrario.-

EJEMPLO 1.

Una solución de 208 partes de morfolina en 1130 partes de tolueno se agita y trata con cloro gaseoso a una temperatura por debajo de 50°C. La solución resultante de N-cloromorfolina se filtra para separar el hidrocioruro de morfolina formando como producto secundario de la cloración y se trata con otras 104 partes de morfolina.-

A la solución resultante se añaden 204 partes de 2-mercaptobenzotiazol. La mezcla se enfría al principio para mantener la temperatura a 50°C, luego se calienta a 70°C, y se agita a esta temperatura durante una hora. El hidrocioruro de morfolina se filtra de la mezcla y el disolvente se elimina por destilación. El producto es un sólido de color crema.



203440

y se obtiene en rendimiento sustancialmente cuantitativo.-

El hidrocioruro de morfolina filtrado se lleva a la forma de una papilla en aproximadamente 800 partes de benceno seco. La mezcla se agita a 20-25°C mientras se hace barbotar en ella amoníaco gaseoso seco. El sólido fofo voluminoso se vuelve gradualmente granular y se separa entonces por filtración. La morfolina se recupera en gran rendimiento y pureza en la solución bencénica y puede clorarse directamente para la preparación de otra tanda de la sulfenamida.-

Para fines comparativos, el citado procedimiento se repitió usando la sal sódica de 2-mercaptobenzotiazol en lugar del mercaptano libre. Se obtuvo un rendimiento de aproximadamente 75%. Este rendimiento es sustancialmente menor que el obtenido cuando se emplea el mercaptano libre, y la calidad del producto es inferior.-

EJEMPLO 2.

A una solución de 121 partes de N-cloromorfolina en 1350 partes de tolueno se le añaden 87 partes de piridina, seguidas por 167 partes de 2-mercaptobenzotiazol con agitación y enfriamiento. La mezcla se calienta a 30-40°C, siendo completa la reacción después de unas 12 horas. El hidrocioruro sólido de piridina se separa por filtración y se evapora el tolueno. Se obtiene un buen rendimiento del producto.-

La presente solicitud que corresponde a la presentada en los Estados Unidos de América con fecha 21 de Mayo de 1.951, bajo el número 227.510, se acoge a los beneficios del



203440

artículo 51 del vigente Estatuto-Ley sobre Propiedad Industrial.-

- N O T A -

Los puntos de invención propia y nueva que se presentan para que sean objeto de esta solicitud de Patente de Invención en España por VEINTE años, son los siguientes:

5 1º.- Un procedimiento de preparar 2-benzotiazolil sulfeno morfolida, caracterizado por mezclar N-cloromorfolina con 2-mercaptobenzotiazol en un disolvente orgánico inerte en presencia de una cantidad suficiente de un aceptor del cloruro de hidrógeno para neutralizar el cloruro de hidrógeno a
10 medida que se desarrolla.-

 2º.- Un procedimiento según se reivindica en el punto 1º, caracterizado por filtrar la papilla resultante para separar el producto secundario hidrocioruro, recuperar el aceptor haciendo una papilla con el hidrocioruro secundario en un
15 disolvente inerte y neutralizando con amoníaco, y separando 2-benzotiazolil sulfeno morfolida del disolvente orgánico inerte.-

 3º.- Un procedimiento según se reivindica en los puntos 1º o 2º, caracterizado porque el aceptor es una amina.-

20 4º.- Un procedimiento según se reivindica en el punto 3º, caracterizado porque el aceptor es morfolina.-



203440

59.- Un procedimiento según se reivindica en cualquiera de los puntos anteriores, caracterizado porque el disolvente orgánico inerte es un hidrocarburo de la serie del benceno.-

5 60.- Un procedimiento de preparar 2-benzotiazolil sulfeno morfolida.-

Tal y como se ha descrito en la Memoria que antecede y para los fines que se han especificado.-

10 Esta Memoria consta de nueve hojas escritas a máquina por una sola de sus caras.-

Madrid,

-9 MAY. 1952

P. A.

Alberto de Elzabura
Por Poder.