

409931



PATENTE DE INVENCION

Le A 14 116-Sp.

F.C. 21-2-75

Int. Cl.:	C ⁰ 7D//B29H
-----------	-------------------------

Memoria Descriptiva

sobre:

PROCEDIMIENTO PARA LA OBTENCION DE MORFOLINODITIOIAZOLES.-

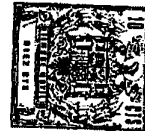
Solicitante: BAYER AKTIENGESELLSCHAFT, entidad alemana, residente en Leverkusen-Bayerwerk, República Federal Alemana.-

La invención se refiere a un procedimiento para la obtención de morfolinoditiotiazoles por reacción de derivados benzotiazólicos con morfolina y azufre en presencia de agentes de oxidación y aminas adicionales, como catalizador.

5.



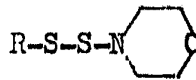
- Para la obtención de compuestos correspondientes ya se conocen diferentes procedimientos. Así, los morfolino-ditiobenzotiazoles se obtienen según DAS 1.138.054 por reacción de hipocloruro sódico sobre mercaptobenzotiazol, morfolina y azufre en alcohol. Sin embargo, se necesita un exceso de morfolina tan grande que, incluso logrando el rendimiento teórico, solamente se puede utilizar un 50 % de la amina. En la práctica, solamente se utiliza un 40% aproximadamente.
- 5.
10. Por DAS 1.111.636 es conocido el emplear, como agente de oxidación, en una mezcla de mercaptotiazoles, morfolina y azufre, las N-cloroaminas secundarias, por ejemplo, la N-cloromorfolina, en presencia de una sustancia inorgánica, de reacción alcalina. Pero también en esta reacción, que se ha de efectuar en un disolvente puro, solamente se pueden reaccionar las aminas como máximo en la mitad.
- 15.
20. Según un procedimiento descrito en la patente US 3.133.920 se hacen reaccionar las mercaptobenzotiazolsulfenamidas con azufre y morfolina en alcohol puro. Se presenta una transamidación por la incorporación adicional de azufre. Aquí se han de obtener en una etapa previa las correspondientes sulfenamidas a partir de los mercaptotiazoles, lo que significa un alto gasto adicional y pérdidas de rendimiento, visto desde el punto de vista de la reacción total. Además, la transamidación exige el empleo de un alcohol ampliamente anhidro, ya que tan pronto como hay agua presente el rendimiento baja considerablemente. Además, por DAS 1.134.677 es conocido el reaccionar la benzotiazilsulfenmorfolida con azufre y morfolina. Para la reacción es necesario el empleo de disolventes anhidros. Además, también aquí el aprovechamiento
- 25.
- 30.



asciende en total solo a la mitad de la amina empleada.

5. Era pues sorprendente que según el procedimiento de la presente invención se logran obtener los morfoliditiotiazoles en medio principalmente acuoso de mercaptobenzotiazol o disulfuro de bisbenzotiazolilo con morfolina y azufre por reacción de oxidación directa en muy buenos rendimientos agregando a la mezcla de reacción pequeñas cantidades de aminas primarias o secundarias, alifáticas o cicloalifáticas o heterocíclicas, como catalizador.

10. El objeto de la invención es por lo tanto un procedimiento para la obtención de morfoliditiotiazoles de fórmula general

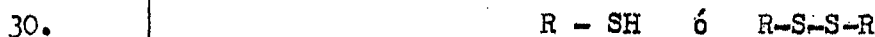


15. en la que R significa un resto benzotiazol-2 ó naftiazol-2, en caso dado sustituido por grupos alquilo de cadena recta o ramificada, con 1 a 10 átomos de carbono, mediante reacción de compuestos de fórmula general



20. en las que R tiene el significado indicado, con morfolina y azufre en presencia de agentes de oxidación o con N-halogenomorfolina y azufre, caracterizado porque como catalizador se agregan aminas primarias o secundarias alifáticas, cicloalifáticas o heterocíclicas.

25. Se pueden utilizar compuestos iniciales de fórmula general los siguientes, como



409931

- 4 -



en la que R significa un resto benzotiazol-2 ó naftotiazol-2, en caso dado sustituido por grupos alquilo de cadena recta o ramificada, con 1 a 10 átomos de carbono, entran en consideración: Los compuestos mercaptobenzotiazilo o naftotiazilo sin sustituir o monosustituidos, o disustituidos, o sustituidos en forma mixta por grupos metilo, propilo, iso-propilo, pentilo, hexilo, iso-octilo, nonilo y decilo.

5.

La proporción entre la morfolina y azufre y los compuestos tiazólicos asciende, en el caso de la morfolina, de 10 a 100, preferentemente de 50 a 60 partes en peso, en el caso del azufre de 5 a 30 partes en peso, preferentemente de 18 a 20 partes en peso, referido a 100 partes de tiazol.

10.

Como catalizador se emplean aminas primarias o secundarias, alifáticas con 1 a 20 átomos de carbono en cadena recta o ramificada, cicloalifáticas con 5 a 7 átomos de carbono en el anillo o heterocíclicas secundarias o sus mezclas.

15.

Preferentemente se emplean: metilamina, dimetilamina, etilamina, dietilamina, propilaminas, dipropilaminas, butilaminas, dibutilaminas, pentilaminas, dipentilaminas, hexilaminas, dihexilaminas, dinonilaminas, ciclopentilaminas, ciclohexilaminas, diciticlohexilamina, diciticlohexilamina y piperidina.

20.

La adición del catalizador se efectúa en una dosificación de 0,001 a 300 partes en peso, preferentemente de 0,03 a 12 partes en peso, referido a 100 partes en peso del compuesto tiazólico.

5.

La reacción se efectúa ventajosamente en presencia de disolventes orgánicos y agua.

Disolventes orgánicos adecuados son, ante todo, los

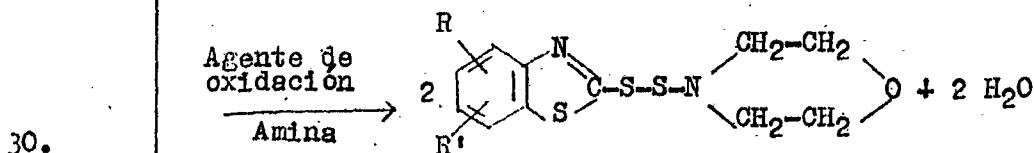
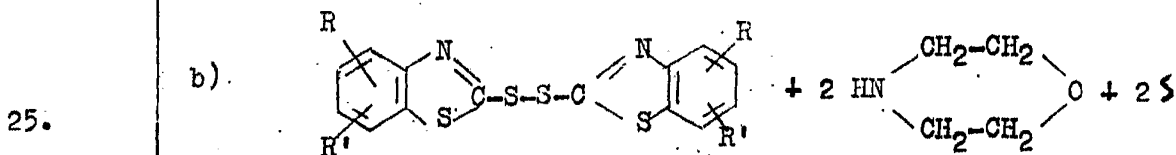
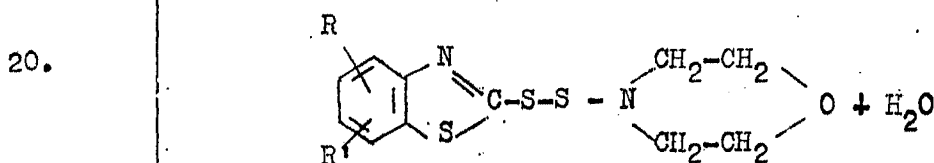
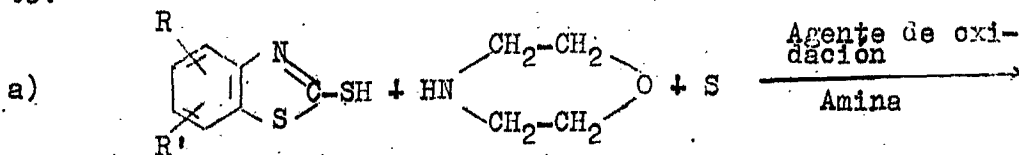


5. alcoholes alifáticos, cicloalifáticos y aralifáticos con 2 - 15 átomos de carbono, tales como etanol, propanoles, pentanoles, heptanoles, alcoholes amílicos, decanoles, alcoholes bencílicos, ciclohexanol, ciclopentanol, hidrocarburos alifáticos, cicloalifáticos y aromáticos con 5 a 15 átomos de carbono, por ejemplo, pentano, heptano, octano, dodecano, ciclopentano, ciclohexano, xileno, tolueno, benceno, éteres y ésteres. Como agente de oxidación se emplean todos los agentes de oxidación usuales, preferentemente, sin embargo, hipocloruro sódico.

10.

Según el procedimiento de la presente invención se obtienen los correspondientes compuestos en buen rendimiento y con elevada pureza.

15. La reacción se desarrolla según el esquema siguiente:



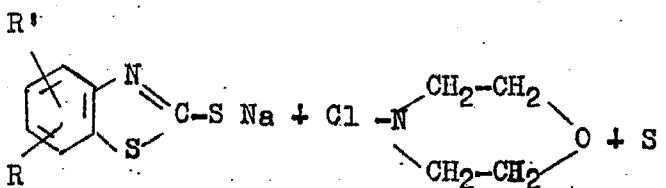


teniendo R y R' el significado de hidrógeno o siendo los sustituyentes arriba indicados, en el sistema de anillo, benzotiazol o naftotiazol.

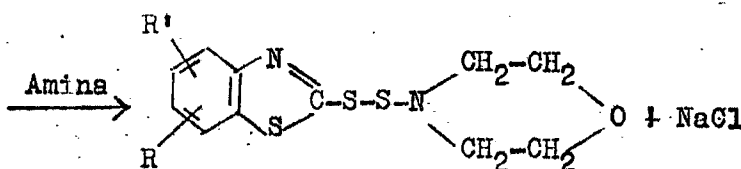
5. También el procedimiento para la obtención de morfolinoditiotiazoles a partir de N-halogenomorfolina, preferentemente N-cloromorfolina, con mercaptotiazoles en presencia de azufre se mejora considerablemente por las aminas de efecto catalítico mencionadas. Aquí se puede prescindir totalmente de la adición de 1 mol de morfolina por 10. mol de mercapto tiazol necesaria según el procedimiento de DAS 1.111.636.

La reacción se desarrolla entonces, por ejemplo, según el esquema:

15.



20.



25.

Las reacciones se pueden realizar a temperaturas entre 20 y 90°C, convenientemente se mantienen sin embargo las temperaturas entre 68 y 74°C.

30.

Los compuestos obtenidos según la presente invención se emplean para la aceleración de la vulcanización de gomas naturales y/o sintéticas.

409931

- 7 -



Ejemplo 1

- Se introducen en un recipiente provisto de agitador
- 50 partes en peso de mercaptobenzotiazol
 - 25 partes en peso de agua
 - 5. 100 partes en volumen de alcohol isopropílico al 80%
 - 26 partes en peso de morfolina
 - 0,6 partes en peso de ciclohexilamina
 - 20 partes en peso de sal común (aditivo para favorecer la separación de fases)
 - 10. 9,4 partes en peso de azufre.

- La mezcla se calienta a 70°C y se oxida introduciendo unas 160 partes en volumen de lejía de blanqueo sódica (contenido, unos 160 g de Cl_2/l). El punto de cambio se indica cuando, al gotear sobre un papel de fécula de yoduro potásico acidificado con ácido acético diluido, éste se vuelva ligeramente azul. Después de terminada la reacción se separa el producto sólido, que se ha formado, de la fase líquida, se lava tres veces, cada una con 30 partes en volumen de alcohol isopropílico, y después con agua, y el producto se seca.
- 15. Rendimiento: 74 partes en peso de 2-morfolinoditiobenzotiazol = 87,2 % del teórico, referido al mercaptobenzotiazol empleado. La pureza del contenido asciende a un 98,8 %.
 - 20.

Ejemplo 2

- En igual forma como se ha descrito en el ejemplo 1, se hacen reaccionar las mismas cantidades de participantes de reacción, pero en lugar de 0,6 partes en peso de ciclohexilamina se agregan 3 partes en peso de dietilamina como catalizador.
- 25. Rendimiento: 72 partes de 2-morfolimoditiobenzotiazol = 85 % del teórico. El contenido en sustancia pura asciende a un
 - 30.

1409951



97,4 %.

Ejemplo 3

5. En igual forma descrita en el ejemplo 1, se hacen reaccionar las mismas cantidades de reactivos, pero en lugar de 0,6 partes en peso de ciclohexilamina se emplean 2 partes en peso de etilamina como catalizador.

Rendimiento: 70 partes en peso de 2-morfolinoditiobenzotiazol = 82,5 % del teórico. La pureza del contenido asciende a un 96,3 %.

10.

Ejemplo 4

Se introducen:

50 partes en peso de disulfuro bisbenzotiazolífico

50 partes en peso de agua

100 partes en volumen de alcohol isopropílico al 80 %

15.

26 partes en peso de morfolina

1,5 partes en peso de ciclohexilamina

15 partes en peso de sal común

9,4 partes en peso de azufre

20.

en un recipiente provisto de agitador y se oxida a 70°C mediante adición de 80 partes en volumen de lejía de blanqueo sódico (contenido, unos 160 g de Cl₂/l). El punto final se determina como se indica en el ejemplo 1).

25.

Terminada la reacción se separa el material sólido, se lava 3 veces, cada una con 30 partes en volumen de alcohol isopropílico, y después con agua, y el producto se seca.

Rendimiento: 74 partes en peso de 2-morfolinoditiotiazol = 87 % del teórico. La pureza del contenido asciende a un 97,5%.

Ejemplo 5

30.

Se introducen, en un recipiente provisto de agita-

409931

- 9 -



5. dor, los siguientes componentes:

50 partes en peso de 2-mercaptobenzotiazol

25 partes en peso de agua

80 partes en volumen de alcohol isoamílico

26 partes en peso de morfolina

1,5 partes en peso de ciclohexilamina

20 partes en peso de sal común

9,4 partes en peso de azufre.

10. La mezcla se calienta a 70°C y se sigue elaborando como se describe en el ejemplo 1. Terminada la reacción se separa el material sólido por filtración, se lava 3 veces con alcohol, después con agua, y se seca.

Rendimiento: 69,0 partes en peso de 2-morfolinoditiobenzotiazol = 81,3 % del teórico, referido al 2-mercaptobenzotiazol

15. empleado. La pureza del contenido asciende a un 98,4 %.

Ejemplo 6

Se introducen, en un recipiente provisto de agitador, los siguientes componentes:

50 partes en peso de mercaptobenzotiazol

20. 15 partes en peso de agua

24 partes en peso de lejía sódica 50 %

3 partes en peso de ciclohexilamina

9,4 partes en peso de azufre

100 partes en volumen de isopropanol al 80 %.

25. La mezcla se calienta a 70°C y a esta temperatura se agregan lentamente unos 37 g de N-cloromorfolina, disueltos en 80 partes en volumen de isopropanol, hasta que papel de fécula de yoduro potásico, ajustado ligeramente ácido acético, al ser goteado muestre un coloreamiento débilmente
30. azul. Después se enfría, se filtra, se lava con algo de alco-



hol y después con agua.

Rendimiento: 66 partes en peso de morfolinoditiobenzotiazol = 78 % del teórico. La pureza del contenido asciende a un 97,8 %.

5.

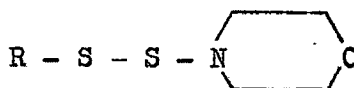
NOTA

Descrita suficientemente la naturaleza del invento, así como la manera de realizarlo en la práctica, debe hacerse constar que las disposiciones anteriormente indicadas, son susceptibles de modificaciones de detalle en cuanto no alteren su principio fundamental. También se hace constar que el invento corresponde a una Solicitud de Patente, presentada en Alemania, con fecha 24 de Diciembre de 1.971, bajo el número P 21 64 480.4; acogiéndose por lo tanto a los beneficios que conceden los Convenios Internacionales en vigor, siendo lo que constituye la esencia de referido invento y por lo que se solicita Patente de Invención por 20 años en España, sobre: PROCEDIMIENTO PARA LA OBTENCION DE MORFOLINODITIOTIAZOLES; caracterizándose por lo siguiente:

15.

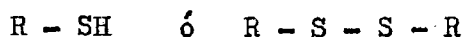
20.

1.- Procedimiento para la obtención de morfolinodiotiazoles de fórmula general



25.

en la que R significa un resto benzotiazol-2 ó naftotiazol-2, en caso dado sustituido por grupos alquilo de cadena recta o ramificada con 1 - 10 átomos de carbono, por reacción de compuestos de fórmula general



30.

en donde R tiene el significado arriba indicado, con morfolina y azufre, en presencia de agentes de oxidación, o con

MM



- 2 MAYO 1973

N-halogenomorfolina y azufre, caracterizado porque como catalizador se agregan aminas primarias o secundarias alifáticas, cicloalifáticas o heterocíclicas secundarias.

5. 2.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque la reacción se efectúa en presencia de disolventes orgánicos y agua.

10. 3.- Procedimiento según las reivindicaciones 1 y 2, caracterizado porque se agregan 50 a 60 partes en peso de morfolina o de N-halogenomorfolina, referido a 100 partes en peso del compuesto tiazólicos.

4.- Procedimiento según las reivindicaciones 1 - 3, caracterizado porque se agregan 18 - 20 partes en peso de azufre, referido a 100 partes en peso del compuesto tiazólico.

15. 5.- Procedimiento según las reivindicaciones 1 - 4, caracterizado porque se agregan 0,001 a 300 partes en peso de catalizador, referido a 100 partes en peso del compuesto tiazólico.

20. 6.- Procedimiento según la reivindicación 5, caracterizado porque se agregan 0,03 a 12 partes en peso de catalizador, referido a 100 partes en peso del compuesto tiazólico.

25. 7.- Procedimiento según las reivindicaciones 1 - 6, caracterizado porque la temperatura de reacción se mantiene entre 68°C a 74°C.

8.- Procedimiento para la obtención de morfolinoditiotiazoles, tal y como queda sustancialmente descrito en la presente Memoria.

Esta Memoria consta de 11 hojas escritas a máquina por una sola cara.

Madrid, - 2 MAYO 1973

BAYER y GÓMEZ ASESÓ Y MUÑOZ
S. A. S. INGENIEROS QUÍMICOS S. A. S.
p. p. firmados L. G. y J. M. G.