



ESPAÑA

19	ES	11	NUMERO	473315	20	A1
		21				
		22	FECHA DE PRESENTACION	19 SET. 1978		

PATENTE DE INVENCION

30	PRIORIDADES:	32	FECHA	33	PAIS
31	NUMERO				
	P 27 41 261.9		14 de septiembre de 1.977		República Federal Alemana.

47	FECHA DE PUBLICIDAD	51	CLASIFICACION INTERNACIONAL	62	PATENTE DE LA QUE ES DIVISIONARIA
			co7d		

64	TITULO DE LA INVENCION
	PROCEDIMIENTO PARA LA OBTENCION DE MORFOLINO-DITIOIAZOLES.

71	SOLICITANTE (S)
	BAYER AKTIENGESELLSCHAFT.

	DOMICILIO DEL SOLICITANTE
	Leverkusen-Bayerwerk, República Federal Alemana.

72	INVENTOR (ES)
	Karl-Heinz Steinacker., Carl-Dieter Barnikel., Alfred Nierth., Manfred Finzenhagen.

73	TITULAR (ES)

74	REPRESENTANTE
	GOMEZ ACEBO.

La presente invención se refiere a un procedimiento para la obtención de morfolino-ditio-tiazoles por reacción de una solución acuosa de sal de mercaptotiazol, morfolina y azúfre con un agente de oxidación bajo adición de ácido.

5

Por la publicación alemana DAS 1.138.054 es sabido que los morfolino-ditiotiazoles se pueden obtener por reacción de mercaptotiazoles, morfolino y azúfre con hipoclorito sódico en presencia de alcohol. Para esta reacción se precisa de un exceso de amina, por lo cual este reactante no se aprovecha totalmente.

10

En el procedimiento de la publicación alemana DOS 2.238.516 una mezcla de mercaptobenzotiazol (MBT), morfolino, azúfre y un disolvente se trata con solución de hipoclorito sódico (lejía blanqueadora). Sin embargo, la cantidad de agua empleada no debe exceder 150 partes en peso por 100 partes en peso de MBT seco.

15

La patente US 3.281.418 describe un proceso similar para la obtención de morfolino-ditiotiazoles en el que 2-mercaptobenzotiazoles ó 2,2'-bis-(benzotiazolil)-disulfuro, morfolino y azúfre se tratan en un disolvente orgánico inerte junto con una solución acuosa de un agente oxidante hidrosoluble. En este procedimiento la temperatura de reacción debe encontrarse por encima de la temperatura de cristalización de la mezcla de reacción y el agente de oxidación se debe agregar muy rápidamente antes de que se forme la cristalización del morfolino-ditiotiazol.

20

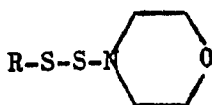
25

Sorprendentemente se ha descubierto ahora que los morfolino-ditiotiazoles se pueden obtener en buenos rendimientos de una sal de mercaptotiazol, morfolino y azúfre por oxidación directa en un proceso de una sola etapa realizado

30

5 en un medio predominantemente acuoso, siempre y cuando el ácido se agregue a la mezcla durante la reacción. Para la reacción se emplea una solución acuosa de una sal de un mercaptotiazol. La mezcla de reacción contiene un catalizador y, adicionalmente, puede contener pequeñas cantidades de un disolvente orgánico.

10 El objeto de la presente invención es, por lo tanto, un procedimiento para la obtención de morfolino-ditio-tiazoles correspondientes a la fórmula general:

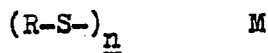


donde R significa un resto 2-benzotiazol ó 2-naftotiazol que, en caso dado puede estar sustituido por grupos alquilo de cadena recta o ramificada conteniendo 1 a 10 átomos de carbono, por reacción de los compuestos de fórmula general:



20 donde R tiene el significado arriba indicado, M es un ión de un metal o semi-metal y n representa 1, 2 ó 3, con morfolino, azúfre y un agente oxidante en presencia de un catalizador en un medio predominantemente acuoso, caracterizado porque se agrega una solución acuosa de una sal de mercaptotiazol de la fórmula arriba indicada y, en el transcurso de la reacción, se agrega un ácido.

Compuestos adecuados correspondientes a la fórmula
mula



son, por ejemplo, los compuestos donde R significa un resto benzotiazil o naftiazil que puede estar insustituido, o mono-disustituido, o sustituido en forma mixta por grupos metilo, etilo, propilo, isopropilo, hexilo, pentilo, iso-octilo, nonilo, y docilo y M significa un ión de sodio, potasio, litio, magnesio, calcio, boro o aluminio.

Con preferencia se emplean las sales sódicas de los correspondientes compuestos mercapto, teniendo especial preferencia la sal sódica del mercaptobenzotiazol.

La concentración de la solución acuosa de sal tiazólica asciende entre un 5% y 60% en peso y, preferentemente entre un 35% y 55% en peso.

La reacción se efectúa en un medio predominantemente acuoso. La cantidad de agua presente no es crítica. Se puede variar dentro de un amplio margen y puede ascender entre unas 50 y 1000 partes en peso, preferentemente entre 80 y 300 partes en peso y, con especial preferencia, entre 100 y 200 partes en peso, calculado sobre 100 partes en peso de mercaptotiazol seco.

La proporción de morfolina y azufre con respecto a la solución de sal tiazólica asciende entre 30 y 200 partes en peso y, preferentemente, entre 50 y 150 partes en peso por 100 partes en peso de mercaptobenzotiazol seco, en el caso del morfolino, y entre 10 y 30 partes en peso, y preferentemente entre 15 y 25 partes en peso por 100 partes en peso de mercaptobenzotiazol seco, en el caso del azúfre.

El ácido empleado puede ser bien un ácido inor-

gánico o bien un ácido orgánico. Ejemplos de ácidos inorgánicos adecuados son, el ácido clorhídrico, el ácido sulfúrico, ácido nítrico, ácido fosfórico, ácido fluorhídrico y ácido perclórico. Ejemplos de ácidos orgánicos adecuados son el ácido fórmico, ácido acético, ácido propiónico, ácido oxálico, ácido succínico, ácido cítrico, ácido tartárico, ácido ftálico, ácido benzóico y ácido fenilacético. La concentración del ácido agregado asciende entre un 5 y 100% en peso.

La cantidad de ácido agregado asciende entre 0,01 y 2,0 moles y preferentemente entre 0,6 y 0,99 moles por mol de sal de mercaptotiazol. El ácido se puede agregar en su totalidad antes de comenzar la oxidación. Alternativamente parte del ácido se agrega al comienzo y el resto durante la reacción de oxidación. En este caso se agregan 0,05 a 0,99 moles de ácido por mol de sal de mercaptotiazol al comienzo y el resto durante la reacción de oxidación. Se supone que, contrario a los procesos convencionales, algo de la sal de mercaptotiazol se oxida también directamente para formar el mofrolino ditiotiazol. Adicionalmente el producto final se forma del mercaptotiazol formado intermediariamente, tal y como se ilustra en la ecuación de reacción señalada más adelante.

Agentes oxidantes adecuados son todos los agentes oxidantes convencionales, preferentemente aquellos que se pueden emplear en forma de soluciones acuosas. Ejemplos de agentes oxidantes adecuados son los halógenos, tales como cloro o bromo, peróxido de hidrógeno, hipoclorito sódico y clorato sódico. Con preferencia se emplea el hipoclorito sódico.

La proporción molar entre agente de oxidación y sal de mercaptotiazol asciende entre 3:1 hasta 1:1 y, preferentemente, entre 1,9:1 y 1,2:1. Disolventes orgánicos adecua-

dos, que se pueden emplear como co-disolventes en la mezcla de reacción son los alcoholes alifáticos, cicloalifáticos y aralifáticos conteniendo de 1 a 15 átomos de carbono, tales como metanol, etanol, propanol, isopropanol, butanoles, pentanoles, hexanoles, decanoles, alcohol benzílico, ciclohexanol y ciclopentanol, los hidrocarburos alifáticos, cicloalifáticos y aromáticos conteniendo de 5 a 15 átomos de carbono, tales como pentano, hexano, heptano, octano, dodecano, ciclohexano, benceno, tolueno y xileno, asimismo los éteres y ésteres.

En los casos donde la reacción se efectúa bajo ausencia de un co-disolvente ha demostrado ser ventajoso agregar una pequeña cantidad de un emulsionante standard o agente de dispersión.

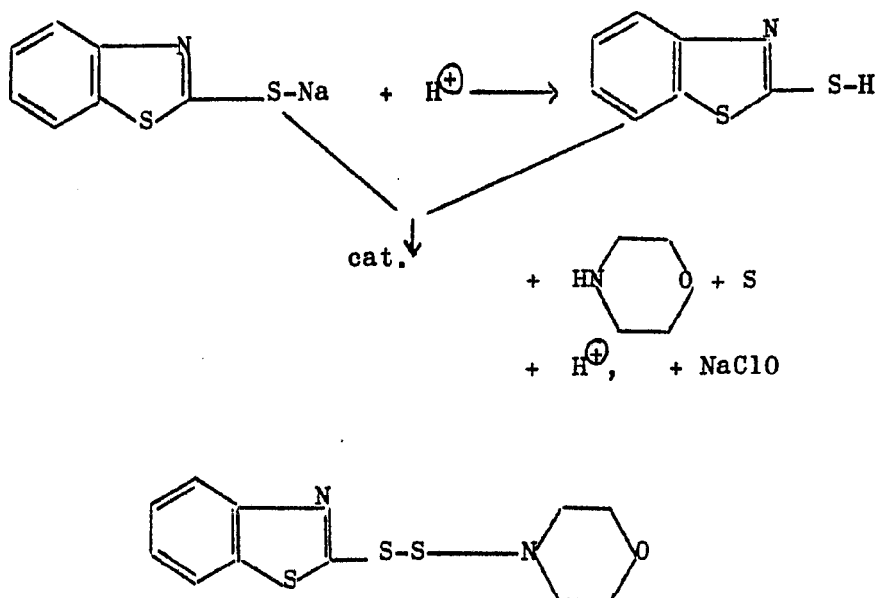
Los catalizadores empleados son las aminas primarias o secundarias alifáticas y las aminas cicloalifáticas o secundarias heterocíclicas, las amidas de ácido o sus mezclas. Catalizadores preferentes son la metilamina, dimetilamina, ciclohexilamina, dicitclohexilamina, piperidina, etilamina, dietilamina, propilamina, butilamina y dimetilformamida. El catalizador se agrega en una cantidad de 0,01 a 300 partes en peso y, preferentemente en cantidades de 0,03 hasta 12 partes en peso, calculado sobre 100 partes en peso del compuesto tiazol.

La reacción se desarrolla a temperaturas desde 20°C hasta 120°C, pero preferentemente la temperatura se mantiene entre 40°C y 75°C. La reacción se puede realizar isotérmicamente o, a temperaturas diferentes dentro del margen de 20 hasta 120°C. El límite superior de la temperatura de reacción está determinado por el punto de ebullición de la fase acuosa o de la mezcla de disolventes.

El tiempo durante la reacción en la cual los

5 morfolino-ditiotiazoles formados se cristalizan no tienen ningún efecto sobre su pureza ni sobre su rendimiento. La cristalización se puede presentar durante todo el proceso de oxidación sin afectar en forma adversa las propiedades del producto. Los morfolino-ditiotiazoles obtenidos por el procedimiento de la presente invención son altamente puros y se obtienen en buenos rendimientos.

10 El esquema a continuación ilustra la reacción prefiriéndose, como ejemplo, a la sal sódica del mercaptobenzotiazol empleando hipoclorito sódico como agente de oxidación:



Los compuestos obtenidos según la presente invención son adecuados, entre otros, para la aceleración de la vulcanización de gomas naturales y/o sintéticas.

15 El producto que se forma durante la reacción se caracteriza por un grano fino por lo que industrialmente se puede elaborar bien sin necesidad de molturación.

Las indicaciones de porcentajes indicados en los ejemplos a continuación son porcentajes en peso.

EJEMPLO 1.-

En un aparato agitador se introducen los siguientes componentes:

- 120,1 g de una solución acuosa al 50,2% de mercaptobenzotiazol sódico (NaMBT) correspondiente a 53,3 g (0,319 moles) de mercaptobenzotiazol (MBT)
- 27,7 g (0,318 moles) de morfolino,
- 10,0 g (0,313 moles) de azúfre,
- 0,65 g de ciclohexilamina,
- 72 cc de isopropanol (100%) y
- 13 cc de agua.

28 cc (0,26 moles de HCl) de ácido clorhídrico al 30% se agregan a 59°C, después de que la mezcla de reacción haya alcanzado un valor pH de 7,8. Se agregan entonces 215cc (0,46 moles) de una solución aproximadamente al 14% en peso de hipoclorito sódico en el transcurso de 35 minutos, y comenzando a precipitar el morfolino dibenzotiazol en forma de un depósito amarillo después de haberse agregado aproximadamente 125cc de la solución de hipoclorito sódico. Durante la adición sube la temperatura a 74°C.

Terminada la reacción el depósito se separa por filtración y se lava dos veces con 100 cc de isopropanol y 4 veces con 200 cc de agua. Rendimiento: 75,5 g = 83,3% (referido al MBT empleado); punto de fusión: 129-131°C; pureza 95,1%.

EJEMPLO 2.-

En un aparato agitador se introducen los siguientes componentes:

- 120,1 g de NaMBT (solución acuosa al 50,2%),
- 53,3 g de MBT (0,319 moles),
- 72 cc de isopropanol (al 100%),

13 cc de agua,
 27,7 g (0,318 moles) de morfolino,
 0,65 g de ciclohexilamina y
 10,0 g (0,313 moles) de azúfre.

5 15,5 cc (0,147 moles de HCl) de ácido clorhídrico al 30% se agregan a 58°C (pH= 8,7). La solución contiene 158 partes en peso de agua por 100 partes en peso de MBT. En el transcurso de 33 minutos se agregan entonces 198 cc (aproximadamente 0,42 moles) de solución de hipoclorito sódico,
 10 (concentración aproximadamente 14% en peso) a una temperatura entre 58°C y 73°C al mismo tiempo que se agregan 10,2 cc (0,096 moles de HCl) de ácido clorhídrico al 30%. La temperatura sube a 74°C.

15 Después de enfriar a temperatura ambiente se separa por filtración el morfolino-ditiobenzotiazol que ha comenzado a precipitar después de haberse agregado aproximadamente la mitad de la solución de hipoclorito sódico, se lava 2 veces con 100 cc de isopropanol y 5 veces con 200 cc de agua y se seca. Rendimiento 73,6 g= 81% (calculado sobre el MBT empleado); punto de fusión: 129 - 131°C; dureza 96,6%.

20 EJEMPLO 3.-

 En un aparato agitador se introducen los siguientes componentes:

25 116,9 g de NaMBT (solución al 51,6% en peso),
 ^ = 53,3 g de MBT (0,319 moles),
 55,7 g de morfolino,
 0,65 g de ciclohexilamina y
 10,0 g de azúfre.

30 15 g de ácido sulfúrico al 96% (0,29 moles) se agregan a 58°C. A una temperatura entre 58°C y 74°C se agregan

170 cc (0,32 moles) de solución de hipoclorito sódico (concentración aproximadamente al 14% en peso), precipitándose el morfolino ditiobenzotiazol en forma de un depósito amarillo después de haberse agregado 140 cc de la solución de hipoclorito sódico.

Después de enfriar el depósito se separa por filtración y se lava 12 veces con 120 cc de agua. Rendimiento 84,5 g $\hat{=}$ 93,3% (calculado sobre el MBT empleado); punto de fusión: 125 - 131°C; dureza 96,1%.

EJEMPLOS 4 a 24.-

Los ejemplos 4 a 24 demuestran el efecto que la adición de distintos tipos diferentes y cantidades de ácido tienen sobre el rendimiento y la dureza del morfolino ditiobenzotiazol. En cada caso se parte de una solución acuosa de mercaptobenzotiazol (en general una concentración de aproximadamente un 50% con 53.3 g de MBT = 0,319 moles, correspondiente a aproximadamente 120 g de solución), en general, 85 cc de una mezcla de isopropanol/H₂O (correspondiente a una mezcla azeotrópica al 85% de isopropanol y agua), 27,7 g (0,318 moles) de morfolino, 0,65 g de ciclohexilamina y 10 g de azúfre (0,313 moles) se agregan consecutivamente. Después de calentar a 55 - 60°C se agrega bien la cantidad total de ácido ó la primera porción de ácido (veáse tabla). La solución de hipoclorito sódico (en general un exceso de 30 a 70 moles - %) se agrega entonces durante un período de aproximadamente 30 minutos, la segunda porción, en caso dado, de ácido se agrega al mismo tiempo. En general el morfolin-ditiotiazol se precipita en forma de un sólido teñido debilmente amarillo después de haberse agregado la solución de hipoclorito sódico. Los datos de reacción de los ejemplos 4 a 24 están resumidos en la tabla

a continuación.

TABLA

Cantidad de H ₂ O (partes en peso/100 partes en peso de MBT)	Punto de fusión °C	Pureza (%)	Rendimiento (%)	Ejemplo n°	1ª porción de ácido clorhí- drico (cc)	2ª porción de ácido clorhí- drico	Cantidad total de ácido clorhídrico (mol/mol de MBT)
169	127-134	98,7	53,6	41)	10	-	0,29
130	130-133	99,1	58,4	42)	11,5	-	0,34
153	120-125	97,9	86,7	62)	12,5	15	0,81
132	129-131	96,3	84,3	8	12,5	15	0,81
159	119-121	92,3	83,9	9	15	15	0,89
136	129-130	95,7	83,4	10	15	15	0,89
170	128-132	98,8	72,4	11	22	-	0,62
175	128-131	98,5	78,4	11	25	-	0,74
178	128,0	97,7	81,5	12	27	-	0,80
172	125-127	92,6	82,8	13	23	5	0,82
181	125-132	95,7	81,7	14	29	-	0,86
182	126-138	95,5	75,5	15	30	-	0,89
184	122-135	90,9	84,9	16	31	-	0,92
164	120-128	81,5	84,4	17)	33,8	-	1,0
170	129-131	98,6	81,9	18	22	6	0,83
173	128-130	97,4	75,1	19	24	5	0,86
175	122-128	80,6	71,7	20)	23	-	0,68
207	130-132	98,2	79,0	21	50 g de H ₂ SO ₄ al 25,2% ²	-	0,81
231	124-127	98,3	73,6	22)	13,1 g de H ₂ SO ₄ al 96%	-	0,80
178	123-127	97,3	84,5	23)	27	-	0,80
173	121-130	96,4	85,3	24)	98g de HSO ₄ al 96%	-	0,60

TABLA

Cantidad de H ₂ O (partes en peso/100 partes en peso de MBT)	Punto de fusión °C	Pureza (%)	Rendimiento (%)	Ejempl
169	127-134	98,7	53,6	4 ¹⁾
130	130-133	99,1	58,4	5 ²⁾
153	120-125	97,9	86,7	6 ²⁾
132	129-131	96,3	84,3	7 ²⁾
159	119-121	92,3	83,9	8
136	129-130	95,7	83,4	9
170	128-132	98,8	72,4	10
175	128-131	98,5	78,4	11
178	128,0	97,7	81,5	12
172	125-127	92,6	82,8	13
181	125-132	95,7	81,7	14
182	126-138	95,5	75,5	15
184	122-135	90,9	84,9	16
164	120-128	81,5	84,4	17 ²⁾
170	129-131	98,6	81,9	18
173	128-130	97,4	75,1	19
175	122-128	80,6	71,7	20 ³⁾
207	130-132	98,2	79,0	21
231	124-127	98,3	73,6	22 ⁴⁾
178	123-127	97,3	84,5	23 ⁵⁾
113	121-130	96,4	85,3	24 ⁶⁾

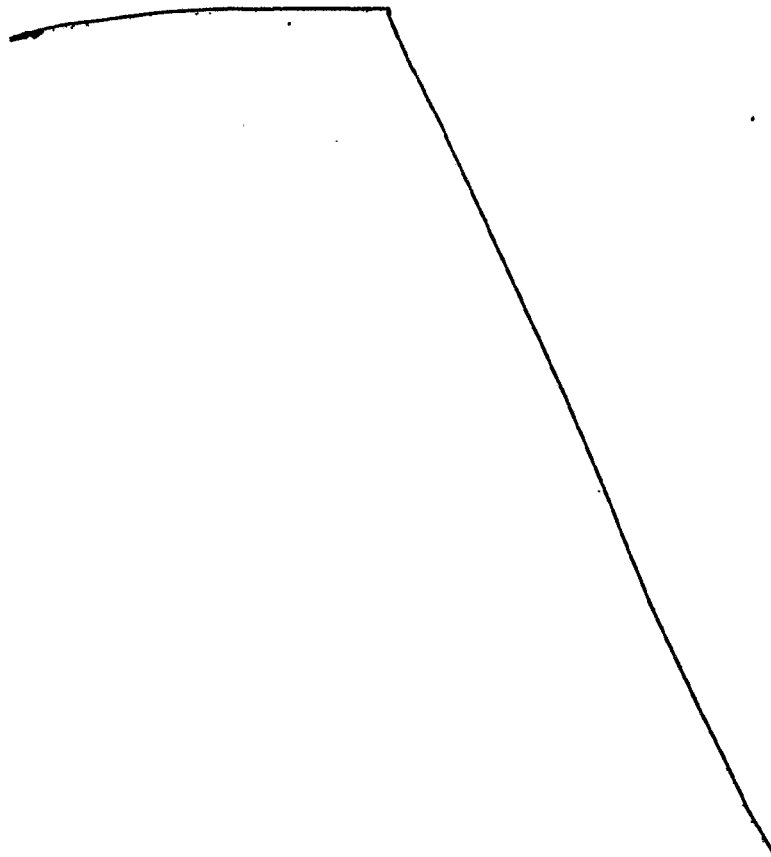
a continuación.

TABLA

Ejemplo nº	1ª porción de ácido clorhídrico (cc)	2ª porción de ácido clorhídrico	Cantidad total de ácido clorhídrico (mol/mol de MBT)
4 ¹⁾	10	-	0,29
5 ²⁾	11,5	-	0,34
6 ²⁾	12,5	15	0,81
7 ²⁾	12,5	15	0,81
8	15	15	0,89
9	15	15	0,89
10	22	-	0,62
11	25	-	0,74
12	27	-	0,80
13	23	5	0,82
14	29	-	0,86
15	30	-	0,89
16	31	-	0,92
17 ²⁾	33,8	-	1,0
18	22	6	0,83
19	24	5	0,86
20 ³⁾	23	-	0,68
21	50 g de H ₂ SO ₄ al 25,2%	-	0,81
22 ⁴⁾	13,1 g de H ₂ SO ₄ al 96%	-	0,80
23 ⁵⁾	27	-	0,80
24 ⁶⁾	98g de HSO ₄ al 96%	-	0,60

- 1) + 10 cc de H_2O antes de la oxidación
- 2) 70 cc de isopropanol en lugar de 85 cc de mezcla de isopropanol/ H_2O
- 3) en forma de $Ca(MBT)_2$ (22% en peso de MBT) + 72 cc de isopropanol al 100%
- 4) + 50 cc de H_2O antes de la oxidación
- 5) + 50 cc de agua a $60^\circ C$ después de la oxidación
- 6) sin isopropanol, 41,6g de morfolino.

10 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.



REIVINDICACIONES

1.- Procedimiento para la obtención de morfolino-ditiotiazoles de fórmula general (I):



5 donde R significa un resto 2-benzotiazol ó 2-naftiazol que en caso dado puede estar sustituido por uno o varios grupos alquilo de cadena recta o ramificada conteniendo de 1 a 10 átomos de carbono, caracterizado porque una solución acuosa de una sal de mercaptotiazol correspondiente a la fórmula general (II):



10 donde R tiene el significado arriba indicado, M es un ión de un metal o un semimetal y \underline{n} es un número entero de 1 a 3, con morfolino, azúfre y un agente oxidante en presenciade un catalizador en un medio predominantemente acuoso y agregando un ácido a la mezcla durante la reacción.

2.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque el ácido se agrega en una cantidad entre 0,01 y 2,0 moles por mol de sal de mercaptotiazol.

20 3.- Procedimiento según la reivindicación 1 ó 2, caracterizado porque el ácido es un ácido inorgánico.

4.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, caracterizado porque la cantidad total

del ácido se agrega antes de la oxidación.

5 5.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, caracterizado porque de 0,05 a 0,99 moles de ácido por mol de sal de mercaptotiazol se agrega antes de la oxidación, añadiéndose el ácido restante durante la reacción de oxidación.

6.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, caracterizado porque se emplea una sal sódica o cálcica del mercaptitiazol.

10 7.- Procedimiento según las reivindicaciones 1-6, caracterizado porque la reacción se efectúa en presencia de agua y un disolvente orgánico.

15 8.- Procedimiento según la reivindicación 7, caracterizado porque el disolvente orgánico es un alcohol alifático conteniendo de 3 a 5 átomos de carbono.

9.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 8, caracterizado porque la cantidad en peso de morfolino, basado en 100 partes en peso de mercaptotiazol seco, asciende entre 30 y 200 partes en peso.

20 10.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 9, caracterizado porque la cantidad en peso de agua, calculado sobre 100 partes en peso de mercaptotiazol seco, asciende entre 50 y 1000 partes en peso.

11.- Procedimiento para la obtención de morfolino-ditiotiazoles, tal y como queda sustancialmente descrito en la presente Memoria.

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

Madrid,

13 SET. 1978

BAYER AKTIENGESELLSCHAFT

DE AGRO Y FOMBU
P. p. Firmador: J. Suarez Diaz

