

MINISTERIO DE INDUSTRIA Y ENERGIA

Registro de la Propiedad Industrial



ESPAÑA

19 ES	11 NUMERO	10 A1
	21 483.278	
	22 FECHA DE PRESENTACION	
	9-8-79.	

Concedido el Registro de acuerdo con los datos que figuran en la presente descripción y en el contenido de la memoria adjunta.

PATENTE DE INVENCION

20 PRIORIDADES:	22 FECHA	23 PAIS
21 NUMERO		
P 28 35 068.7	10 de agosto de 1.978	República Federal Alemana.
<i>COFC 155/10, COPI 3/24, COPL 9/00, COPC 19/20</i>		

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

64 TITULO DE LA INVENCION
PROCEDIMIENTO PARA LA OBTENCION DE DI-(N-METIL-N-FENIL-TIURAM)-DISULFURO.

71 SOLICITANTE (S)
BAYER AKTIENGESELLSCHAFT.

DOMICILIO DEL SOLICITANTE
Leverkusen-Bayerwerk, República Federal Alemana.

72 INVENTOR (ES)
Dr. Carl-Dieter Barnikel.

73 TITULAR (ES)
-----------------

74 REPRESENTANTE
GOMEZ ACEBO.

El N-metil-N-fenil-tiuram-disulfuro simétrico se emplea como acelerador con un efecto ligeramente retardador del comienzo de la vulcanización y como agente de reticulación en el caucho.

5 Básicamente este compuesto se prepara en dos etapas.

10 En la primera etapa de reacción la N-metil-anilina se hace reaccionar con disulfuro de carbono en presencia de hidróxido sódico, amoníaco o hidróxido cálcico al correspondiente ditiocarbamato. En el último de los casos la sal cálcica se ha de transformar en la sal sódica empleando sulfato sódico o carbonato sódico.

15 En la segunda etapa el ditiocarbamato se transforma en el disulfuro por oxidación. Como agentes de oxidación se emplean para esta finalidad lejía de cloro, cloro, politionatos, solución de nitrito, ferricianuro potásico, persulfato amónico y peróxido de hidrógeno. En principio ambas etapas de reacción se realizan en fase acuosa.

20 Todos los procedimientos conocidos implican desventajas. Por ejemplo, el empleo de ferricianuro potásico es demasiado costoso y precisa de amplia elaboración de la lejía madre. En los demás casos se obtiene unos rendimientos deficientes de un 60 hasta 70% de la teoría, calculado sobre la amina.

25 Además, el disulfuro correspondiente no es lo suficientemente puro, lo que se demuestra por su bajo punto de fusión de 175 a 180°C.

30 Además, el producto contiene más de un 1% de azufre libre, que afecta negativamente el comportamiento contra el envejecimiento de los vulcanizados obtenidos empleando

el compuesto como acelerador de la vulcanización o agente reticulador.

Se ha descubierto ahora que se obtiene el N-metil-N-fenil-tiuram-disulfuro simétrico que contiene menos de un 1% de azufre libre y que comienza a fundir a 188°C, en un rendimiento superior a un 90%, si la reacción de la N-metil-anilina se realiza con un ligero exceso de disulfuro de carbono en fase acuosa en presencia de un emulsionante, empleándose la base en exceso. Después de la oxidación con los agentes de oxidación usuales se acidifica la mezcla de reacción y los sólidos obtenidos se separan por filtración.

Por lo tanto, la presente invención se refiere a un procedimiento para la obtención de di-(N-metil-N-feniltiuram)-disulfuro por reacción de N-metil-anilina con disulfuro de carbono en presencia de uno o más compuestos básicos, seguido de oxidación empleando uno o más agentes de oxidación convencionales, caracterizado porque N-metil-anilina se hace reaccionar con un ligero exceso de disulfuro de carbono en fase acuosa empleando un emulsionante, el compuesto básico se agrega en exceso y, una vez terminada la oxidación, la mezcla de reacción se acidifica empleando uno o más ácidos inorgánicos y/o orgánicos, y el producto sólidos obtenido se aísla en la forma usual.

Emulsionantes adecuados son, por ejemplo, los alquibencilsulfonatos, los productos de condensación de alquilenfenoles, los ácidos grasos o los alcoholes grasos con óxidos alquilénicos.

Estos compuestos se emplean preferentemente en cantidades de 0,1 hasta una parte en peso y, con especial preferencia, en cantidades de un 0,1 hasta 0,3 partes en peso,

calculado sobre 100 partes en peso de N-metil-anilina.

El amoniaco se emplea preferentemente como compuesto básico en un exceso de 2 hasta 2,5 veces, calculado sobre el peso de la N-metil-anilina.

5 El disulfuro de carbono se emplea preferentemente en un exceso de 5 hasta 15 moles-% y, con especial preferencia, en un exceso de 5 hasta 10 moles-%, calculado sobre la N-metil-anilina.

10 El agua usada como medio de dispersión se emplea preferentemente en cantidades de 150 a 200 partes en peso por 100 partes en peso de N-metil-anilina.

En la primera etapa, la reacción se realiza a temperaturas de 10 a 30°C, preferentemente de 15 a 25°C.

15 El ditiocarbamato obtenido al terminar la primera etapa de reacción se precipita debido a que se sobrepasa el punto de solubilidad.

20 Terminada la etapa de oxidación conocida, efectuada a continuación, el medio de reacción se acidifica empleando ácidos inorgánicos y/u orgánicos, tales como ácido clorhídrico diluido, ácido sulfúrico diluido o ácido acético, preferentemente hasta un pH de 6, y el sólido obtenido se separa en la forma convencional, por ejemplo, por filtración.

25 En la segunda etapa la reacción se realiza asimismo a una temperatura de 10 a 30°C, preferentemente entre 15 y 25°C.

Según el procedimiento de la presente invención se obtiene un producto con un grano muy fino pudiéndose evitar por lo tanto una costosa molturación.

30 El objeto de la presente invención se ilustra mediante el siguiente ejemplo.

EJEMPLO 1.-

107 g de metilanilina (1 mol), 200 cc de agua, 136 g de amoniaco al 25% en peso (2 moles) y 0,2 g de un emulsionante (derivado de ciclohexanon-sulfonato sódico) se introducen en un recipiente de sulfonación dotado de un embudo goteador, de agitador de rejilla, termómetro y condensador.

80 g de CS<sub>2</sub> (1,05 moles) se agregan gota a gota a la mezcla bajo agitación durante un período de unas 3 1/2 a una temperatura de 22 hasta 25°C. La mezcla se agita entonces a esta temperatura durante un período de 12 horas.

Después de diluir la mezcla empleando 900cc de agua la solución amarilla clara se oxida gota a gota empleando 75 g de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> al 30% (1,3 moles) diluidos en 250 cc de agua, durante un período de unas 3 horas a 25°C, se agita durante 15 horas, a continuación se acidifica a un pH de 6 empleando H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> al 20% (aproximadamente 170cc y se agita durante otras 1,5 horas. Los sólidos precipitados se filtran, se lavan empleando agua y se secan.

Rendimiento: 166 g = 91,2% de la teoría.

Punto de fusión: 188 a 199°C.

S libre: 0,7%.

SR 63 (\*)  $\mu$ : 0,1%.

(\*) residuo en un tamiz de 0,063 mm de malla.

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

5 1.- Procedimiento para la obtención de di-  
(N-metil-N-fenil-tiuram)-disulfuro por reacción de N-metil-  
anilina con disulfuro de carbono en presencia de uno o más  
compuestos básicos, seguido de oxidación empleando uno o más  
agentes de oxidación convencionales, caracterizado porque N-  
metil-anilina se hace reaccionar, empleando un emulsionante,  
con un ligero exceso de disulfuro de carbono en fase acuosa,  
agregándose en exceso el compuesto básico, una vez terminada  
10 la oxidación la mezcla de reacción se acidifica empleando uno  
o más ácidos inorgánicos y/u orgánicos, y el producto sólido ob-  
tenido se aísla en la forma usual.

15 2.- Procedimiento según la reivindicación  
1, caracterizado porque el disulfuro de carbono se emplea en  
un exceso de 5 hasta 15 moles-%, referido a la N-metil-anilina.

3.- Procedimiento según las reivindicaciones  
1 y 2, caracterizado porque el disulfuro de carbono se emplea  
en un exceso de 5 hasta 10 moles-%, referido a la N-metil-anilina.

20 4.- Procedimiento según las reivindicaciones  
1 hasta 3, caracterizado porque como compuesto básico se emplea  
amoníaco.

25 5.- Procedimiento según las reivindicaciones  
1 hasta 4, caracterizado porque el compuesto básico se emplea  
en un exceso de dos hasta tres veces el peso de la N-metil-

anilina.

6.- Procedimiento según las reivindicaciones 1 hasta 5, caracterizado porque una vez terminada la oxidación la mezcla de reacción se acidifica a un pH de 6.

5 7.- Procedimiento para la obtención de di-(N-metil-N-fenil-tiuram)-disulfuro, tal y como queda sustancialmente descrito en la presente Memoria.

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

Madrid, -5 OCT. 1979

10 BAYER AKTIENGESELLSCHAFT.

J. M. GÓMEZ ACEBO Y POMBO  
D. B. Firmado: J. Suarez Diaz

