



ДЕРЖАВНА СЛУЖБА
ІНТЕЛЕКТУАЛЬНОЇ
ВЛАСНОСТІ
УКРАЇНИ

УКРАЇНА

(19) **UA** (11) **87746** (13) **U**
(51) МПК (2014.01)
C07C 333/00

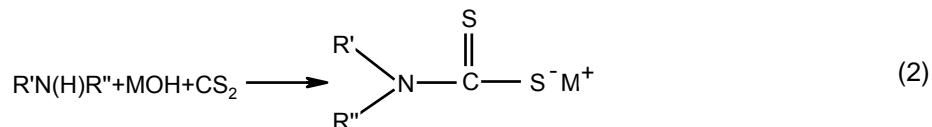
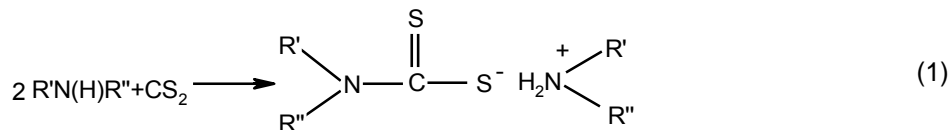
(12) ОПИС ДО ПАТЕНТУ НА КОРИСНУ МОДЕЛЬ

(21) Номер заявки: а 2010 09929	(72) Винахідник(и): Штейнберг Леон Якович (UA)
(22) Дата подання заявки: 10.08.2010	(73) Власник(и): Штейнберг Леон Якович, вул. Короленка, 2, кв. 11, м. Рубіжне, Луганська обл., 93000 (UA)
(24) Дата, з якої є чинними права на корисну модель: 25.02.2014	
(41) Публікація відомостей про заявку: 26.04.2011, Бюл.№ 8	
(46) Публікація відомостей про видачу патенту: 25.02.2014, Бюл.№ 4	

(54) СПОСІБ ОТРИМАННЯ СОЛЕЙ ДИТІОКАРБАМІНОВИХ КИСЛОТ

(57) Реферат:

Спосіб отримання солей дитіокарбамінових кислот реакцією тіоацилювання амінів у присутності або у відсутності луга згідно з рівняннями (1, 2):



де M=Na, K;

R', R''=H, -CH₃, -CH₂CH₃, цикло-(CH₂)₅.

Як тіоацилюючий агент використовують сірковуглецевмісну фракцію, отриману при переробці сирого коксохімічного бензолу, яка має склад, мас. %:

сірковуглець 5-50

бензол 28-67

насичені та ненасичені вуглеводні та домішки 10-50

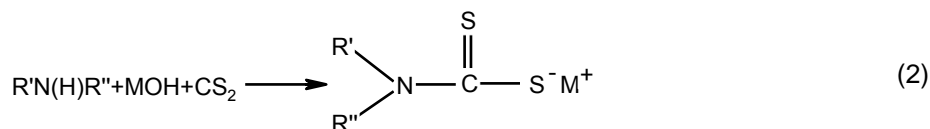
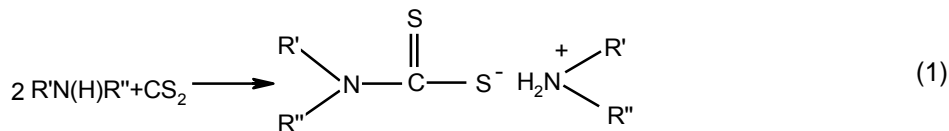
цикло- і дициклопентадієн 5-30,

з подальшим відділенням бензольного шару, який не містить сірковуглецю, та виділенням солей дитіокарбамінових кислот звичними методами.

U
UA 87746

Корисна модель належить до способів отримання солей дитіокарбамінових кислот. Відомо, що вони широко використовуються у різних галузях промисловості для отримання прискорювачів вулканізації гумових сумішей, пестицидів, інгібіторів корозії, присадок для мастил, аналітичних реагентів, флотагентів [1-4].

- 5 Традиційний спосіб їх синтезу, прийнятий за найближчий аналог (прототип), включає взаємодію амінів з сірковуглецем (реакція тіоацилування) у водному середовищі у відсутності (рівняння 1) або у присутності (рівняння 2) лужних сполук [2, 5, 6]:



- 10 де M=Na, K; R', R''=H, алкіл.

Сірковуглець отримують при переробці сирого бензолу коксохімічних виробництв [7-10]. Спочатку з сирого бензолу виділяють сірковуглецевмісну фракцію (яка також має назву сірковуглецевої), склад якої може вагатися у широких межах, мас. %:

сірковуглець	5-50
бензол	28-67
насичені та ненасичені	10-50
вуглеводні та домішки	
цикло- і дициклопентадієн	5-30.

Виділення сірковуглецю з сірковуглецевмісної фракції, зважаючи на складність її складу, має багато труднощів:

- 15 - вимагає наявності ректифікаційних колон з великою кількістю теоретичних тарілок;
 - ненасичені сполуки, які входять до складу сірковуглецевмісної фракції, полімеризуються та окислюються як у процесі ректифікації, так і при зберіганні отриманого сірковуглецю;
 - останнє призводить до зниження якості сірковуглецю і потребує використання інгібіторів
 20 полімеризації та окислення при його зберіганні;
 - у ряді випадків додатково полімеризують при підвищеній температурі циклопентадієн, який також входить до складу сірковуглецевмісної фракції, тому що через близькість його температури кипіння до температури кипіння сірковуглецю їх дуже нелегко розділити навіть ректифікацією;
 25 - ректифікація і виділення сірковуглецю у вигляді легкокиплячої фракції призводять до його великих витрат, значного забруднення навколишнього природного середовища сірковуглецем, що, в сукупності з його високою токсичністю, пожежо- і вибухонебезпечністю, є вкрай небажаним;
 - при відносно низьких концентраціях сірковуглецю у сірковуглецевмісній фракції (менше ніж
 30 15 %) його виділення ректифікацією взагалі стає не вигідним.

З метою виключення вказаних недоліків пропонується інший спосіб отримання солей дитіокарбамінових кислот. Його відмінними особливостями є:

- виключення використання у синтезі чистого сірковуглецю;
 - використання як джерела сірковуглецю та реакційного середовища
 35 сірковуглецевмісної фракції – продукту переробки сирого коксохімічного бензолу, і, відповідно, виключення стадії ректифікації з виділенням сірковуглецю;
 - проведення реакції тіоацилування при відносно низьких температурах (0-25 °C), що виключає забруднення навколишнього природного середовища парами сірковуглецю;
 - практично повне зв'язування сірковуглецю у солі дитіокарбамінових кислот з їх
 40 використанням як цільових та проміжних продуктів у подальших синтезах;
 - відділення після проведення реакції тіоацилування бензольного шару, який вже не має у своєму складі сірковуглецю, і виділення солей дитіокарбамінових кислот відомими методами;
 - використання амінів, які дозволяють отримати відносно стабільні солі дитіокарбамінових
 45 кислот у присутності або у відсутності сильних лужних сполук, у приведених вище умовах;
 - використання амінів, дозволяючих отримати солі дитіокарбамінових кислот, які легко розчиняються у воді і погано у бензолі при підвищеній температурі, що дозволяє розділити бензольний і водний шари методом сепарації після проведення синтезу.

Порівняльний аналіз рішення, що заявляється, з методом отримання солей дитіокарбамінових кислот, виходячи з сірковуглецю (табл. 1), показує, що спосіб, що заявляється, має принципові відмінності.

Таблиця 1

№	Показники	Прототип	Об'єкт, що заявляється
1	Тіоацилюючий агент	Сірковуглець	сірковуглецевмісна фракція
2	Спосіб отримання тіоацилюючого агента	Ректифікація сірковуглецевмісної фракції	Стадія ректифікації відсутня
3	Температурний режим при роботі з джерелом сірковуглецю	до 80-100 °С	до 25 °С
4	Забруднення навколишнього природного середовища парами сірковуглецю	Сильне за рахунок втрат при ректифікації	Менше на два порядки
5	Ступінь використання сірковуглецю	70-75 %	93-96 %
6	Реакційне середовище	Водний розчин	Вода + сірковуглецевмісна фракція
7	Додаткова апаратура	Ректифікаційні колони, сховища і схеми уловлювання парів сірковуглецю	Відсутня

5

У науково-технічній і патентній літературі інформація по отриманню солей дитіокарбамінових кислот у середовищі сірковуглецевмісної фракції відсутня.

Запропоноване технічне рішення дозволяє:

- отримати солі дитіокарбамінових кислот і продукти на їх основі з використанням як тіоацилюючого агента сірковуглецевмісної фракції - продукту переробки сирого коксохімічного бензолу;
- виключити використання чистого сірковуглецю і, відповідно, його виділення методом ректифікації, а також зберігання і транспортування;
- значно зменшити тим самим капітальні витрати на організацію виробництва;
- істотно знизити забруднення навколишнього природного середовища сірковуглецем;
- зменшити витратні норми по сірковуглецю у виробництві солей дитіокарбамінових кислот на 30-35 %.

15

Наведені нижче приклади ілюструють суть корисної моделі, що заявляється.

20

У табл. 2 приведений склад різних зразків сірковуглецевмісної фракції, з якими далі проводили різні досліді.

Таблиця 2

Склад сірковуглецевмісної фракції (основні компоненти)

№ CS ₂ -фракції*	Склад, % мас.			
	CS ₂	Бензол	ЦПД+ДЦПД **	Інші***
1	45	38	12	5
2	12	63	15	10
3	27	51	9	13
4	50	28	5	17
5	5	67	15	13
6	31	48	12	9
7	42	43	5	10
8	27	52	11	10

Примітки:

* CS₂-фракція - сірковуглецевмісна фракція.

** ЦПД – циклопентадієн; ДЦПД - дициклопентадієн.

*** Насичені та ненасичені вуглеводні та домішки.

У прикладах № 1–11 наведені різні варіанти проведення процесу тіоацилювання з використанням замість сірковуглецю сірковуглецевмісної фракції. Умови проведення окремих дослідів та їх результати надані у табл. 3. Загальна методика наведена у прикладі 1.

Таблиця 3

Приклад №	№ CS ₂ -фракції по табл. 2*/г	Завантажено, г				Умови реакції			Отримано продукт		
		CS ₂ ** г	Амін/ г	Амін/г	Вода	T, °C	час, годин	Метод виділення	Назва	Вихід, %	T. плавл. осаду, °C
1	1/44,5	20	Діетиламін/18,95	NaOH/11,05	55	5-7	3,5		N, N'-діетилдитіокарбамат натрію	95	92-94
2	2/166,7	20	-II-	-II-	60	8-10	3	по пр. 1	-II-	94	-II-
3	3/74,1	20	-II-	-II-	55	12-14	4	-II-	-II-	93	-II-
4	4/40	20	-II-	-II-	55	4-7	4,5	-II-	-II-	96	-II-
5	5/400	20	-II-	-II-	70	15-25	4	-II-	-II-	93	-II-
6	3/74,1	20	-II-	кон/15,46	80	3-5	3	***	N, N'-діетилдитіокарбамат калію	93	
7	6/64,5	20	-II-	-II-	80	8-12	4	***	-II-	93	
8	7/47,6	20	диметил-амін/14,2	NaOH/11,05	85	3-5	3	попр.1	N, N'-диметилдитіокарбамат натрію	94	116-119
9	8/74,1	20	-II-	-II-	90	4-7	3	-II-	-II-	93	115-118
10	6/64,5	20	диметил-амін/28,4	0	50	9-12	3	-II-	N, N'-диметилдитіокарбамат диметиламонію	95	125-128
11	4/40	20	піперидин/33,9	-II-	50	10-14	3,5	-II-	пентаметилендитіокарбамат натрію	94	275-278

Примітки.

CS₂-фракція

*** - сірковуглецевмісна фракція.

**Вміст сірковуглецю у відповідній CS₂-фракції, г. Нагрівання до 40-50 °C та сепарація водного і органічного шару.

5

Приклад 1. Сірковуглецевмісну фракцію аналізують попередньо відомими методами (наприклад, ГРХ), визначаючи відсотковий вміст сірковуглецю. Виходячи з величини цього показника, беруть у потрібному мольному співвідношенні або з невеликим надлишком (1-3 мольних %) інші реагенти (згідно з рівняннями 1, 2): аміни та луги.

10

У колбу, забезпечену мішалкою, зворотним водним холодильником, термометром, завантажують сірковуглецевмісну фракцію, діетиламін, натрієвий луг, воду. Проводять витримку з перемішуванням протягом 3,5 годин при 5 °C. Потім нагрівають реакційну масу до 50 °C, розділяють бензольний та водний шари методом сепарації у ділильній лійці, промиваючи додатково бензольний шар водою та приєднуючи промивний водний шар до основного водного шару. Потім водний шар охолоджують до кімнатної температури, відфільтровують осад, що випав, сушать при 90-100 °C. Отримують N, N'-діетилдитіокарбамат натрію у вигляді тригідрату. Фільтрат також є N, N'-діетилдитіокарбаматом натрію у вигляді його водного насиченого розчину. Загальний вихід N, N'-діетилдитіокарбамату натрію по сухому продукту та насиченому розчину становить 95 %. Відсоток зв'язування сірковуглецю складає 99,2 % (визначений у бензольному шарі методом ГРХ).

20

В усіх інших прикладах одержано зв'язування сірковуглецю на рівні 99,2-99,8 %.

Приклади 1-5 ілюструють зв'язування сірковуглецю з отриманням N, N'-діетилдитіокарбамату натрію в різних умовах (рівняння 2, M=Na, R', R"=CH₂CH₃).

Приклади 6, 7 ілюструють зв'язування сірковуглецю з отриманням N, N'-діетилдитіокарбамату калію (рівняння 2, M=K, R', R"=CH₂CH₃).

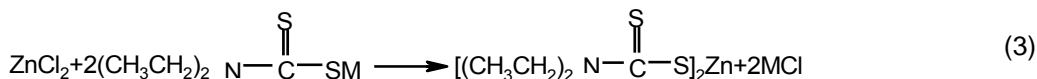
25

Приклади 8, 9 ілюструють зв'язування сірковуглецю з отриманням N, N'-диметилдитіокарбамату натрію (рівняння 2, M=Na, R', R''=CH₃).

Приклад 10 ілюструє зв'язування сірковуглецю з отриманням N, N'-диметилдитіокарбамату диметиламонію (рівняння 1, R', R''=CH₂CH₃).

5 Приклад 11 ілюструє зв'язування сірковуглецю з отриманням пентаметилендитіокарбамату натрію (рівняння 2, M=Na, R', R''=цикло-(CH₂)₅).

Приклад 12 ілюструє отримання на основі N, N'-діетилдитіокарбамату натрію N, N'-діетилдитіокарбамату цинку (рівняння 3, M=Na).



10

де M=Na, K.

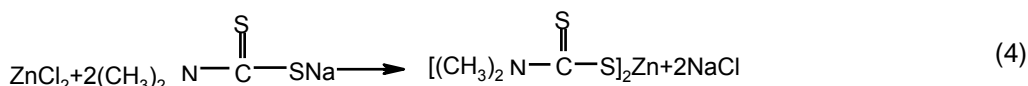
У колбу, забезпечену мішалкою, зворотним водним холодильником, термометром, завантажують 26,15 г тригідрату N, N'-діетилдитіокарбамату натрію, отриманого з сірковуглецевмісної фракції, 180 г води, 7,9 г хлориду цинку, перемішують дві години при 35-40 °С, відфільтровують осад, промивають водою, сушать. Отримують 20,6 г N, N'-діетилдитіокарбамату цинку (вихід 98 %) з температурою плавл. 175-176 °С.

15

Приклад 13 ілюструє отримання на основі N, N'-діетилдитіокарбамату калію N, N'-діетилдитіокарбамату цинку (рівняння 3, M=K). Він виконується по способу, наведеному у прикладі 12, але замість N, N'-діетилдитіокарбамату натрію в масу додається 16,75 г N, N'-діетилдитіокарбамату калію у вигляді водного розчину. Отримують 17,16 г N, N'-діетилдитіокарбамату цинку (вихід 97 %) з температурою плавл. 174-176 °С.

20

Приклад 14 ілюструє отримання на основі N, N'-диметилдитіокарбамату натрію N, N'-диметилдитіокарбамату цинку.

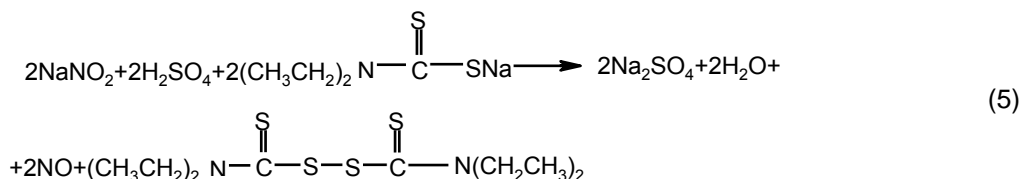


25

Він виконується по способу, наведеному у прикладі 12, але замість N, N'-діетилдитіокарбамату натрію в масу додається 16,75 г N, N'-диметилдитіокарбамату натрію. Отримують 17,16 г N, N'-диметилдитіокарбамату цинку (вихід 97 %) з температурою плавл. 249-253 °С.

30

Приклад 15 ілюструє отримання на основі N, N'-діетилдитіокарбамату натрію тетраетилтіурамдисульфід.



35

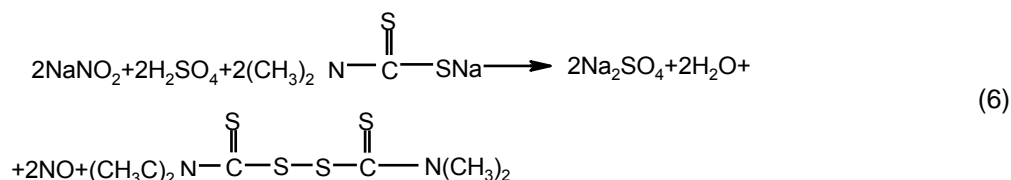
У колбу, забезпечену мішалкою, зворотним водним холодильником, термометром, завантажують 130 г водного розчину N, N'-діетилдитіокарбамату натрію (50 г), отриманого з сірковуглецевмісної фракції; додають 20,14 г нітриту натрію у 100 г води, масу охолоджують до 2-4 °С і поступово по краплях додають 191 г 15 %-ної сірчаної кислоти. Реакційну масу перемішують протягом 2,5 годин, відфільтровують осад, промивають водою, сушать. Отримують 38,7 г (вихід 90 %) тетраетилтіурамдисульфід, з температурою плавл. 68-71 °С.

40

Приклад 16 ілюструє отримання на основі N, N'-диметилдитіокарбамату натрію тетраметилтіурамдисульфід.

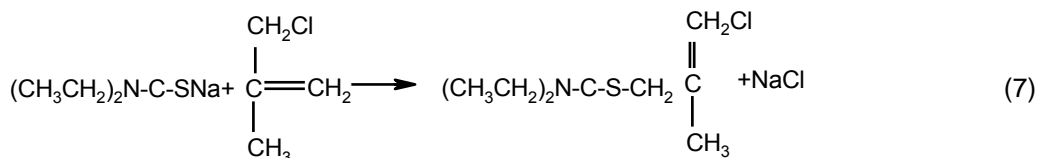
Він виконується по способу, наведеному у прикладі 14, але замість N, N'-діетилдитіокарбамату натрію в колбу додається така ж кількість N, N'-диметилдитіокарбамату натрію,

45



24,08 г нітриту натрію у 100 г води, 228,3 г 15 %-ної сірчаної кислоти. Отримують 37,44 г (вихід 89 %) тетраметилтіурамдісульфіду, з температурою плавл. 148-152 °С.

Приклад 17 ілюструє отримання на основі N, N'-діетилдитіокарбамату натрію присадки до трансмісійних мастил:



У колбу, забезпечену мішалкою, зворотним водним холодильником, термометром, завантажують 450 г водного розчину N, N'-діетилдитіокарбамату натрію (100 г), отриманого з сірковуглецевмісної фракції; додають 71,5 г металилхлориду, видержують при змішуванні при температурі 60-70 °С протягом 4,5 годин. Переносять реакційну масу у ділильну ліжку, сепарують водний шар, промивають органічний шар водою.

Потім переносять органічний шар у колбу, змінюють зворотний холодильник на прямий та відганяють при температурі 80-150 °С усі летучі сполуки. Масу охолоджують до кімнатної температури та далі використовують як присадку до трансмісійних мастил.

У таблицях 4-7 наведені результати випробувань синтезованих карбаматів та тіурамдісульфідів як прискорювачів вулканізації гумових сумішей. Дослідні продукти випробовувалися у базових гумових сумішах в порівнянні з відомими прискорювачами вулканізації.

Таблиця 4

Випробування дослідного прискорювача - N, N'-діетилдитіокарбамату натрію

Стандартна суміш на основі СКМС-30	АРКМ-15		
Показники	Базовий	Дослідний 1	Дослідний 2
Склад:			
СКМС-30 АРКМ-15	100,0	100,0	100,0
Сульфенамід Ц	2,0	-	-
N, N'-діетилдитіокарбамат натрію	-	0,5	1,0
Показники випробувань:			
Твердість по Шору, умови, од.	60	53	63
Умовна міцність при розтягуванні, МПа	9,9	7,2	10,6
Відносне подовження, %	240	230	220
Зміни після старіння у повітрі (100 °С, 24 години):			
- по твердості, умови, од.	-6	-7	-4
- по міцності, %	-13	-13	-27
- по подовженню, %	-58	-52	-45
Мінімальний крутний момент, Нм	15,0	17,3	20,0
Час початку вулканізації, хвилини	5,5	2,3	2,05

Таблиця 5

Випробування дослідного прискорювача - тетраметилтіурамдисульфід

Стандартна суміш на основі наїриту ДВ		
Показники	Базовий	Дослідний
Склад:		
Наїрит ДВ	100,0	100,0
Тіурам Д	0,5	-
Тетраметилпурамдисульфід - дослідний	-	0,5
Показники випробувань:		
Умовна міцність при розтягуванні, МПа	18,4	18,3
Відносне подовження, %	310	315
Остаточне подовження, %	4	4
Мінімальний крутний момент, Нм	35,0	36,0
Максимальний крутний момент, Нм	78,0	75,0
Час початку вулканізації, хвилини	0,8	0,9
Оптимальний час вулканізації, хвилини	4,7	4,6

Таблиця 6

Випробування дослідного прискорювача - тетраетилтіурамдисульфід

Стандартна суміш на основі наїриту ДВ		
Показники	Базовий	Дослідний
Склад:		
Натрит ДВ	100,0	100,0
Тіурам Е	0,5	-
Тетраетилтіурамдисульфід - дослідний	-	0,5
Показники випробувань:		
Умовна міцність при розтягуванні, МПа	18,1	18,0
Відносне подовження, %	200	295
Остаточне подовження, %	5	4
Мінімальний крутний момент, Нм	33,0	32,0
Максимальний крутний момент, Нм	72,0	71,0
Час початку вулканізації, хвилини	0,9	0,9
Оптимальний час вулканізації, хвилини	4,9	5,0

Таблиця 7

Випробування дослідного прискорювача - N, N'-діетилдитіокарбамату цинку

Стандартна суміш на основі СКН - 36 АСМ			
Показники	Базовий	Дослідний	Дослідний
Склад:			
СКМ-36АСМ	100,0	100,0	100,0
Сірка	2,0	2,0	2,0
Стеарин	1,0	1,0	1,0
Техвуглець Т-900	15,0	15,0	15,0
Техвуглець П-234	25,0	25,0	25,0
Сульфенамід Ц	1,5	1,3	1,0
N, N'-діетилдитіокарбамат цинку - дослідний	-	0,2	0,4
Показники випробувань:			
Твердість по Шору, умови, од.	67	68	69
Умовна міцність при розтягуванні, МПа	9,5	9,8	10,0
Відносне подовження при розриві, %	160	190	170

Продовження таблиці 7

Зміни після старіння у повітрі (100 °С, 24 години):			
- по твердості, умови, од.	3	2	2
- по міцності, %	35	-5	-12
- по подовженню, %	-10	-15	-20
Час початку вулканізації, хвилини	2,8	2,8	2,0
Оптимальний час вулканізації, хвилини	5,3	3,6	2,9

У таблиці 8 наведені результати випробувань синтезованої присадки до мастил.

Таблиця 8

Випробування дослідної присадки, зробленої по прикладу 16

Показники	Базова	Дослідна
- Кінематична в'язкість при 50 °С, сСт	2,8-3,4	3,2
- Масова доля сірки, %	27-31	28,5
- Масова доля азоту, %	6,6-6,9	6,6
- Вміст води, %, не більше	Сліди	Сліди
- Механічні домішки, %, не більше	0,05	0,02
- Темп, застигання, °С, не вище	-50	-50 (рухлива)
- Темп, спалаху у відкритому тиглі, °С, не нижче	125	135
Трибологічні характеристики базового мастила з 5,5 % присадки при 20±5 °С:		
- Критичне навантаження, н/кгс, не менше	100	106
- індекс задиру, н/кгс, не менше	55	60,7
Навантаження зварювання, н/кгс, не менше	400	447
Розчинність у мастилах	Повна	Повна

5

Як видно з таблиць 4-8, усі синтезовані продукти мають показники якості на рівні базових відомих продуктів.

Використана

Джерела інформації:

10

[1] Справочник резинщика. - М.: Химия, 1971 г.

[2] Горбунов Б.Н., Гурвич Я.А., Маслова И.П. Химия и технология стабилизаторов полимерных материалов. - М.: Химия, 1981 г.

[3] Кламман Д. Смазки и родственные продукты. Синтез, свойства, применение, международные стандарты. - М.: Химия, 1988 г.

15

[4] Мельников Н.Н. Пестициды. Химия, технология и применение. - М.: Химия, 1987 г.

[5] Пеликс А.А., Аранович Б.С., Петров Е.А., Котомкина Р.В. Химия и технология сероуглерода. Л.: Химия, 1986 г.

[6] Houben-Weyl. Methoden der Organischen Chemie. Stuttgart: Georg Thieme, 1955. B.IX.

20

[7] Справочник коксохимика - М: Metallurgiya, 1966. – Т.3. [8] Лейбович Р.Е., Яковлева Б.И., Филатов А.Б. Технология коксохимического производства. - М.: Metallurgiya, 1982 г.

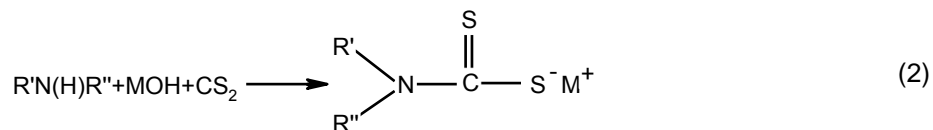
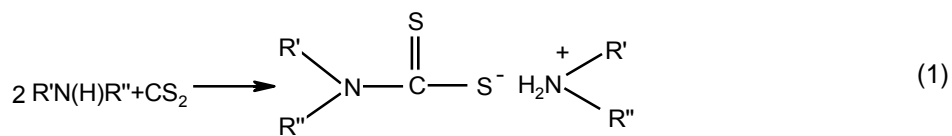
[9] Гомельский А. З. Аппаратчики коксохимических производств. Х. - М.: ГОНТИ литературы по черной и цветной металлургии, 1953 г.

[10] Коляндра М.Я. Переработка сырого бензола. - М.: Metallurgiya, 1960 г.

25

ФОРМУЛА КОРИСНОЇ МОДЕЛІ

Спосіб отримання солей дитіокарбамінових кислот реакцією тіоацилювання амінів у присутності або у відсутності луга згідно з рівняннями (1, 2):



де M=Na, K;

R', R''=H, -CH₃, -CH₂CH₃, цикло-(CH₂)₅,

- 5 який **відрізняється** тим, що як тіоацилюючий агент використовують сірковуглецевмісну фракцію, отриману при переробці сирого коксохімічного бензолу, яка має склад, мас. %:

сірковуглець	5-50
бензол	28-67
насичені та ненасичені вуглеводні та домішки	10-50
цикло- і дициклопентадієн	5-30,

з подальшим відділенням бензольного шару, який не містить сірковуглецю, та виділенням солей дитіокарбамінових кислот звичними методами.

2. Спосіб за п. 1, який **відрізняється** тим, що при тіоацилюванні використовують аміни, які мають таку основність, що достатня для отримання стійких солей дитіокарбамінових кислот, у тому числі, діетиламін, диметиламін, піперидин.

3. Спосіб за п. 1, який **відрізняється** тим, що тіоацилювання проводять у присутності лужних агентів, у тому числі, їдкого натру, їдкого калію, отримуючи відповідні солі дитіокарбамінових кислот.

15

Комп'ютерна верстка І. Мироненко

Державна служба інтелектуальної власності України, вул. Урицького, 45, м. Київ, МСП, 03680, Україна

ДП "Український інститут промислової власності", вул. Глазунова, 1, м. Київ – 42, 01601