



MINISTRE DES AFFAIRES ECONOMIQUES

NUMERO DE PUBLICATION : 1009129A3

NUMERO DE DEPOT : 09600093

Classif. Internat. : C07C

Date de délivrance le : 03 Décembre 1996

Le Ministre des Affaires Economiques,

Vu la Convention de Paris du 20 Mars 1883 pour la Protection de la propriété industrielle;

Vu la loi du 28 Mars 1984 sur les brevets d'invention, notamment l'article 22;

Vu l'arrêté royal du 2 Décembre 1986 relatif à la demande, à la délivrance et au maintien en vigueur des brevets d'invention, notamment l'article 28;

Vu le procès verbal dressé le 02 Février 1996 à 14H30 à l'Office de la Propriété Industrielle

ARRETE:

ARTICLE 1.- Il est délivré à : MOL Magyar Olaj- és Gazipari Rt.
18, Oktober 23. utca, HU-1117 BUDAPEST(HONGRIE)

représenté(e)(s) par : VAN MALDEREN Joëlle, OFFICE VAN MALDEREN, Place Reine
Fabiola 6/1 - B 1083 BRUXELLES.

un brevet d'invention d'une durée de 20 ans, sous réserve du paiement des taxes annuelles, pour : PROCEDE AMELIORE DE FABRICATION DE METHYLENE-BIS
(DIBUTYL-DITHIOCARBAMATE) AYANT UNE COLORATION ASTM INFERIEURE A 2.

INVENTEUR(S) : Dr. Jovér Béla, 34, Eötvös u., 1067 Budapest (HU); Forstner János, 5, Jókai Köz, 2440 Százhalombatta (HU); Petró József, 8, Bólyai u., 2440 Százhalombatta (HU); Dr. Szoboszlai Szabolcs, 3, Arany J. u., 2440 Százhalombatta (HU); Fesete Imre, 14, Fogoly u., 2440 Százhalombatta (HU); Csörgő Károly, 30, Kodály Z. u., 2440 Százhalombatta (HU); Sztreharszki Gyula, 7, Bólyai u., 2440 Százhalombatta (HU); Ráksi Gyula, 9, Irinyi J. u., 2440 Százhalombatta (HU); Kiss János, 23, Fő u., 2931 Almásfüzitő (HU); Dr. Mikó Ferenc, 27, Török I. u., 2900 Komárom (HU); Bladinec Jenő, 10, Báthori u., 2900 Komárom (HU); Tóth József, 10/B, Arany J. u., 2900 Komárom (HU)

PRIORITE(S) 03.02.95 HU HUA 3374/95

ARTICLE 2.- Ce brevet est délivré sans examen préalable de la brevetabilité de l'invention, sans garantie du mérite de l'invention ou de l'exactitude de la description de celle-ci et aux risques et périls du(des) demandeur(s).

Bruxelles, le 03 Décembre 1996
PAR DELEGATION SPECIALE :

WUYTS L.
Directeur.

BAD ORIGINAL



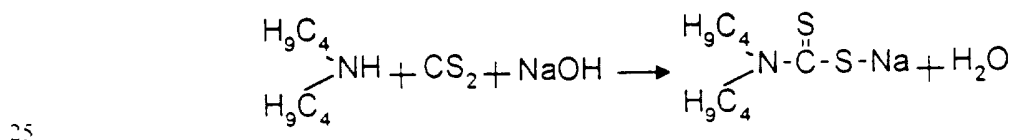
Procédé amélioré de fabrication de méthylène-bis(dibutyl-dithiocarbamate) ayant une coloration ASTM inférieure à 2.

Cette invention est relative à une fabrication améliorée de
 5 méthylène-bis(dibutyl-dithiocarbamate) ayant une coloration ASTM
 inférieure à 2, par réaction de solutions aqueuses de dibutylamine et
 d'hydroxyde de sodium avec le disulfure de carbone, par traitement du
 produit de la réaction avec du dichlorométhane, suivi d'une évaporation sous
 vide, d'une séparation de phases, et d'une filtration du chlorure de sodium
 10 précipité.

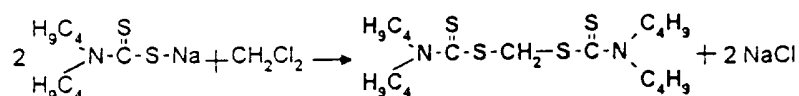
Le 4,4'-méthylène-bis(dibutyl-dithiocarbamate) est un
 antioxydant sans cendre largement utilisé, et un additif de pression extrême
 (EP). En raison de ses propriétés avantageuses, il est utilisé dans une
 multitude de produits à base de pétrole (lubrifiants, asphalte, et autres
 15 produits).

En tant qu'additif, il porte plusieurs noms de marque, tels
 que DITIO-9, VANLUBE 7723, ou KOMAD 503.

Il est préparé par une synthèse à deux étapes. Dans la
 première étape, NaOH et la dibutylamine sont mises en réaction en solution
 20 aqueuse pour donner le sel de sodium de l'acide N,N'-dibutyl-
 dithiocarbamique :



Dans la seconde étape, ce sel de sodium est couplé avec le dichlorométhane
 pour donner le produit final :



5 Plusieurs brevets décrivent des procédures de réalisation de la synthèse ci-dessus à une échelle de production de 0.5 à 2.0 kg.

Selon le Brevet Américain US n° 3,876,550, un produit de qualité acceptable peut être préparé à l'échelle de 1.5 mole (environ 500 g), si 627 g de dibutylamine, 240 g d'une solution aqueuse à 50 % d'hydroxyde
 10 de sodium, 200 g de toluène, et 200 g d'isopropanol sont mélangés et si 228 g de disulfure de carbone y sont ajoutés lentement en 5 heures. La température du mélange doit être maintenue à 42°C ou au dessous. Une fois la réaction effectuée, le mélange est chauffé lentement jusqu'à 65°C, alors que le disulfure de carbone n'ayant pas réagi est éliminé par distillation.
 15 Ensuite, en 2.5 heures, 225g de dichlorométhane sont ajoutés, la température du mélange passant entre temps à 75°C. Après l'addition de dichlorométhane, la température du mélange est maintenue à 60-65°C pendant encore 2,5 heures. On effectue ensuite un triple lavage, avec chaque fois 150 ml d'eau. L'élimination des matières volatiles a lieu par évaporation
 20 sous vide à 122°C sous une pression de 120 mm de Hg. Le chlorure de sodium précipité est séparé du produit par filtration.

Selon le Brevet Américain US n° 5,015,368 une quantité de 1.000 g de dibutylamine est mélangée à 650 g d'une solution aqueuse à 50 % d'hydroxyde de sodium. Après dilution avec 1.356 g d'eau, 603 g de
 25 disulfure de carbone sont ajoutés lentement. La limite supérieure admise pour la température est de 65°C. Dans une seconde étape, 363 g de dichlorométhane sont ajoutés en 4 heures, la température montant entre temps à 88°C. Le mélange est maintenu à cette température pendant encore trois heures. Puis l'agitation est arrêtée, et la phase aqueuse est séparée. Le
 30 reste du mélange est évaporé à 150°C sous 50 mm de pression, et filtré.

Comme il apparaît à la lecture de la littérature citée, les conditions de mélange et de transfert de chaleur sont essentielles lors de l'addition du disulfure de carbone et du dichlorométhane. C'est la raison pour laquelle les deux composants doivent être ajoutés lentement, et qu'une
 35 limite supérieure de température doit être respectée.

Au cours de nos travaux, nous avons l'intention de fabriquer du méthylène-bis(dibutyl-dithiocarbamate) à une échelle d'unité opératoire d'au moins 300 kg. Pour cette raison, nous avons tenté de reproduire les procédures décrites dans les Brevets Américains US mentionnés ci-dessus. Il est apparu cependant, que ces procédures donnent de très mauvais rendements. Le rendement était inférieur à 40 %, le produit contenait 150 à 200 ppm de NaCl, et sa coloration ASTM (mesurée selon la norme ASTM D 1500) était supérieure à 5, c'est-à-dire au-delà de la limite supérieure de l'échelle. Nous avons constaté que, comme cela était prévisible, avec de plus grandes unités opératoires, les conditions de mélange et de transfert de chaleur sont moins favorables, et que des produits secondaires analogues à des tensio-actifs peuvent se former, et qui empêchent la séparation du mélange réactionnel en phase aqueuse et phase organique, et empêchent également la séparation du NaCl par filtration.

C'est un objet de la présente invention, d'éliminer les inconvénients de l'art antérieur, et d'élaborer une procédure par laquelle le méthylène-bis(dibutyl-dithiocarbamate) peut être fabriqué avec un rendement élevé, et une coloration ASTM inférieure à 2.

Les avantages économiques du rendement élevé sont évidents. En pareil cas, nous devons en outre, ajouter aussi des considérations touchant à l'environnement. L'amine ou le disulfure de carbone n'ayant pas réagi, constituent des déchets nuisibles, et donc un rendement élevé est souhaitable de ce point de vue également. La coloration du produit n'est pas spécifiée par une norme quelconque, mais en pratique, plus le produit est clair, plus il présente de valeur. Cela tombe sous le sens, car l'écart de coloration par rapport à l'état incolore analogue à celui de l'eau, est dû à des impuretés de composition non définissable. En considérant que le produit est utilisé sous la forme d'additifs devant protéger des lubrifiants ou d'autres compositions, pendant une période prolongée, il est compréhensible que la présence d'une contamination quelconque, de composition non définissable, réduit son espérance de vie normale. Quant à la teneur en NaCl du produit, elle est acceptable au dessous de 100 ppm environ.

Il a été maintenant découvert que la formation de produits secondaires analogues à des tensio-actifs peut être pratiquement supprimée, si au cours de l'addition du disulfure de carbone la température du mélange

est maintenue à 15°C ou en dessous, l'évaporation sous vide est effectuée en deux stades, le premier entre 45°C et 100°C sous une pression de 5 à 50 kPa, suivi d'une séparation de phase, après quoi la phase organique séparée est évaporée de nouveau sous vide, également entre 45°C et 100°C sous une
5 pression de 5 à 50 kPa.

Il a été également découvert qu'une petite fraction de produits secondaires analogues à des tensio-actifs n'est pas éliminée lors de la première évaporation sous vide. Il a été aussi découvert que ces produits secondaires peuvent être éliminés dans un intervalle de température
10 optimisé, à savoir entre 35°C et 50°C.

A la lumière de ce qui précède, l'invention est relative à un procédé amélioré de fabrication de méthylène-bis(dibutyl-dithiocarbamate), qui, pour la première fois, ouvre un accès direct à grande échelle, à un produit commercial ayant une coloration ASTM inférieure à 2, et qui est
15 basé sur la réaction de la dibutylamine et du disulfure de carbone avec l'hydroxyde de sodium en solution aqueuse, et sur le traitement du mélange obtenu, avec le dichlorométhane, suivi d'une évaporation sous vide, d'une séparation de phases, et de la précipitation du chlorure de sodium précipité. Le procédé comprend l'étape de maintien de la température du mélange à,
20 ou au dessous de 15°C au cours de la réaction avec le disulfure de carbone, l'étape d'évaporation sous vide en deux stades, le premier à une température comprise entre 45°C et 100°C, et à une pression de 5 à 50 kPa, suivi de la séparation de phases entre 35°C et 50°C, et ensuite le second stade d'évaporation sous vide de la phase organique séparée, également à une
25 température comprise entre 45°C et 100°C et à une pression de 5 à 50 kPa.

Suivant la présente invention, une grande partie des produits analogues à des tensio-actifs est éliminée au cours du premier stade d'évaporation sous vide, et le résidu peut être séparé en une phase aqueuse et une phase organique. Après cette étape, la phase organique peut être
30 débarrassée complètement de ses matières volatiles, par une seconde évaporation sous vide.

Comparé à l'art antérieur, la présente invention présente les avantages majeurs suivants :

a) la qualité du produit est meilleure que celle des produits
35 fabriqués selon l'art antérieur, puisque sa coloration ASTM est inférieure à 2. Jusqu'à ce jour, il n'existait pas de procédure assurant un accès direct à un

produit commercial à grande échelle, ayant une coloration ASTM inférieure à 2.

b) la teneur en NaCl du produit est très faible, inférieure à 40 ppm

5 c) le rendement est très élevé, supérieur à 95 % de la valeur théorique.

L'invention va être illustrée davantage par les exemples suivants qui font état de configurations particulièrement avantageuses. Bien que les Exemples soient donnés pour illustrer la présente invention, ils n'ont pas pour but de la limiter.

10

EXEMPLE 1

64 kg de NaOH, 206,8 kg de dibutylamine, et 416 kg d'eau ont été mélangés dans un autoclave de 1 m³, et le mélange a été refroidi à 5°C sous agitation. Tout en maintenant l'agitation, 121,6 kg de disulfure de carbone ont été ajoutés lentement au mélange refroidi. La température était contrôlée par un système de refroidissement efficace, et ne pouvait pas s'élever au dessus de 15°C. Après addition du disulfure de carbone, l'agitation a été poursuivie pendant 0,5 heure, tout en maintenant la température à, ou au dessous de 15°C. Ensuite, 81,6 kg (excès de 20 %) de dichlorométhane ont été ajoutés, et l'autoclave a été chauffé lentement. L'alkylation, qui est un processus hautement exothermique, a débuté à 45°C. La chaleur de réaction était absorbée par le reflux du dichlorométhane. Au cours de la réaction, la température de l'autoclave s'est élevée à 75-80°C.

15

20

25

Un post-traitement de 2 heures a eu lieu à cette température.

Après alkylation, l'excès de dichlorométhane a été évacué par distillation à pression normale, laquelle a été suivie d'une distillation sous vide à 7 kPa de pression, à une température intérieure de 55°C. A ce stade, 80 kg d'eau ont été évacués par distillation, avec le reste des produits de départ non transformés, et avec les produits secondaires formés. Après la distillation sous vide, l'autoclave a été refroidi à 40 ± 2°C, ce qui a produit une séparation du mélange en une phase aqueuse et une phase organique. Les masses de la phase supérieure (organique), et de la phase inférieure (aqueuse), étaient respectivement, de 338 kg, et de 538,4 kg. Après séparation de la phase aqueuse, la phase organique a encore été distillée sous vide à une pression de 7 kPa, et à une température intérieure de 60°C, et de

30

35

cette façon, une autre portion de 20 kg d'eau a été éliminée. Cette fraction contenait les substances analogues aux tensio-actifs.

La phase organique restante de 318 kg a été lavée trois fois, avec chaque fois 320 kg d'eau, à une température de $40 \pm 2^\circ\text{C}$. Chaque lavage a été suivi d'une sédimentation de 0,5 heure, et d'une séparation de phases.

Cette procédure a donné un produit de couleur ambrée, avec une teneur en NaCl de 15 ppm. La coloration ASTM était de 1. Le rendement était de 98,2 %.

EXEMPLE 2

La procédure de l'Exemple 1 a été suivie avec la seule différence que le second stade d'évaporation sous vide a été effectué à une pression de 40 kPa et à une température intérieure de 90°C . La procédure a donné un produit de couleur ambrée avec une teneur en NaCl de 35 ppm. La coloration ASTM était de 1. Le rendement était de 96,5 %.

EXEMPLE 3

La procédure de l'Exemple 1 a été suivie avec les différences suivantes : le premier stade d'évaporation sous vide a été effectué à une pression de 10 kPa et à une température intérieure de 60°C . A ce stade, il a été éliminé, avec les produits de départ non transformés, et les produits secondaires, 60 kg d'eau. La température lors de la séparation de phases était de 45°C , et la seconde évaporation sous vide a été effectuée sous 35 kPa de pression, à une température intérieure de 70°C .

Cette procédure a donné un produit de couleur ambrée avec une teneur en NaCl de 20 ppm. La coloration ASTM était de 1, 5. Le rendement était de 97,8 %.

EXEMPLE 4

La procédure de l'Exemple 1 a été suivie avec les différences suivantes : au cours de l'addition du disulfure de carbone, la température a été maintenue au dessous de 12°C . Le premier stade d'évaporation sous vide a été effectué à une pression de 10 kPa et à une température intérieure de 60°C . La température lors de la séparation de phases était de 45°C .

Cette procédure a donné un produit de couleur ambrée avec une teneur en NaCl de 30 ppm. La coloration ASTM était de 1, 5. Le rendement était de 96,6 %.

5 EXEMPLE 5

La procédure de l'Exemple 1 a été suivie avec les différences suivantes : au cours de l'addition de disulfure de carbone, la température a été maintenue au dessous de 10°C. La première évaporation sous vide a été effectuée à une pression de 45 kPa et à une température
10 intérieure de 90°C. La température lors de la séparation de phases était de 36°C.

Cette procédure a donné un produit de couleur ambrée avec une teneur en NaCl de 24 ppm. La coloration ASTM était de 1, 5. Le rendement était de 97,6 %.

15

EXEMPLE COMPARATIF 1

En utilisant la procédure du Brevet Américain US n° 3,876,550, 80 kg d'une solution aqueuse à 50 % de NaOH, 209 kg de dibutylamine, 66,6 kg de toluène, et 66,6 kg d'alcool isopropylique ont été
20 mélangés dans un autoclave de 1 m³. En l'espace de 5 heures, 76 kg de disulfure de carbone ont été ajoutés au mélange, la température s'élevant entre temps, à 40°C. Au bout de cette période de temps, afin d'éliminer le disulfure de carbone n'ayant pas réagi, le mélange a été chauffé lentement à 65°C. A une température de condenseur de 15°C, aucun distillat n'a été
25 obtenu.

Ensuite, en l'espace de 2,5 heures, 75 kg de dichlorométhane ont été ajoutés, et le mélange a été mis en post-réaction pendant encore 2,5 heures à 60-65°C. Avant la séparation de phases, le mélange a été abandonné pendant 4 heures, mais seulement 10 % de la phase
30 aqueuse ont pu être séparés. La partie principale du mélange réactionnel est restée sous la forme d'une émulsion visqueuse analogue à de la gomme. Elle a été lavée trois fois avec 50 litres d'eau à chaque fois. Durant ce traitement, l'émulsion a capté 44 à 46 % de l'eau de lavage.

Les matières volatiles ont été éliminées par une évaporation
35 sous vide à une température intérieure de 105°C, sous une pression de 16 kPa. Suite à cette procédure, il a été éliminé par distillation, d'abord 230 kg

d'eau présentant une mauvaise odeur, et contaminée par du toluène et de l'alcool isopropylique. En poursuivant la distillation sous vide entre 105°C et 127°C, il a été obtenu 142 kg de produits secondaires malodorants, de composition non définie. Le produit restant, débarrassé des matières volatiles, a été filtré sur un tube filtrant en céramique. Le processus de filtration a nécessité 6 heures.

Le rendement était de 39 %. La teneur en NaCl du produit, malgré la longue durée de filtration, était comprise entre 150 et 200 ppm, et sa coloration était noir opalescent. Durant l'étude de solubilité dans l'huile, une sédimentation de 5 à 8 % a été observée.

EXEMPLE COMPARATIF 2

La procédure de l'Exemple Comparatif 1 a été appliquée avec les différences suivantes : au cours de l'addition de disulfure de carbone, la température a été maintenue au dessous de 15°C. Il en est résulté la formation d'une petite quantité de produits secondaires, et 40 % de la phase aqueuse ont pu être séparés. Lors du lavage avec 3 x 50 litres d'eau, seulement 20 % du lavage se sont incorporés à la phase organique. Au cours de l'élimination des matières volatiles sous une pression de 16 kPa, à une température intérieure de 105°C, il a été obtenu 195 kg d'une fraction aqueuse contenant du toluène et de l'alcool isopropylique, et la masse de la seconde fraction était inférieure de 15 % à celle obtenue dans l'Exemple Comparatif 1. Le rendement est monté à 55 %, la filtration est devenue moins dispendieuse en temps, ne nécessitant que 6 heures, et la teneur en NaCl du produit a été ramenée à 120 ppm. La coloration ASTM du produit était comprise entre 4,5 et 5.

EXEMPLE COMPARATIF 3

Nous avons utilisé la procédure de l'Exemple Comparatif 1, avec les différences suivantes : après l'alkylation, l'élimination des matières volatiles a été effectuées en deux stades, et la séparation de phases a été effectuée à température ambiante.

Après élimination des matières volatiles, 60 kg de produits de départ, et de produits secondaires analogues à des tensio-actifs avaient été captés, d'abord par distillation atmosphérique, ensuite par distillation sous vide. Suite à cette étape, la séparation de phases a pu être effectuée avec une

efficacité de 90 %. Lors du lavage avec 3 x 50 litres d'eau, seulement 6 à 8 % de l'eau se sont incorporés à la phase organique. Une température élevée lors de la séparation de phases a eu pour conséquence, une interface plus nette entre les phases, et une séparation plus parfaite de ces dernières. Le
5 rendement est monté à 83 %, et la teneur en NaCl du produit a baissé au dessous de 50 ppm. La coloration ASTM du produit était comprise entre 2.5 et 3.

Les Exemples Comparatifs 1 à 3 démontrent clairement,
10 comme cela a été découvert dans la présente invention, qu'il est indispensable qu'au cours de la réaction avec le disulfure de carbone, la température soit maintenue à 15°C, ou au dessous, l'évaporation sous vide étant effectuée en deux stades, et que la séparation de phases soit faite entre
15 35°C et 50°C. Ces conditions ont pour résultat de donner un produit de meilleure qualité (de coloration ASTM plus faible), et un rendement supérieur, comparé à ceux obtenus en appliquant les conditions de l'art antérieur.

REVENDICATIONS

1.- Procédé amélioré de fabrication de méthylène-
bis(dibutyl-dithiocarbamate) ayant une coloration ASTM inférieure à 2, par
5 réaction de solutions aqueuses de dibutylamine et d'hydroxyde de sodium
avec le disulfure de carbone, par traitement du produit de la réaction obtenu
avec du dichlorométhane, suivi d'une évaporation sous vide, d'une
séparation de phases, et d'une filtration du chlorure de sodium précipité,
lequel comprend le maintien de la température du mélange à 15°C ou au
10 dessous, durant la réaction avec la disulfure de carbone, et la mise en œuvre
de l'évaporation sous vide en deux stades, d'abord à une température
comprise entre 45°C et 100°C et à une pression de 5 à 50 kPa, ensuite la
mise en œuvre de la séparation de phases entre 35°C et 50°C, puis la mise en
œuvre de la seconde évaporation de la phase organique séparée, également à
15 une température comprise entre 45°C et 100°C et à une pression de 5 à 50
kPa.

2.- Procédé selon la revendication 1, dans lequel les deux
stades de ladite évaporation sous vide sont effectués à une température
comprise entre 50°C et 70°C, et à une pression de 7 à 12 kPa, et ladite
20 séparation de phases est effectuée à une température comprise entre 40°C et
45°C.



Office européen
des brevets

RAPPORT DE RECHERCHE
établi en vertu de l'article 21 § 1 et 2
de la loi belge sur les brevets d'invention
du 28 mars 1984

Numero de la demande
nationale

BO 5931
BE 9600093

DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS			
Catégorie	Citation du document avec indication, en cas de besoin, des parties pertinentes	Revendication concernée	CLASSEMENT DE LA DEMANDE (Int.Cl.6)
A	DE-A-42 20 767 (CHEMIE AG BITTERFELD-WOLFEN) * exemple 1 *	1	C07C333/20 //C10M135/18
A,D	US-A-3 876 550 (Z.M. HOLUBEC) * colonne 9, ligne 14 - ligne 40 *	1	
A,D	US-A-5 015 368 (S.A. DI BIASE ET AL) * exemple 1 *	1	
			DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHES (Int.Cl.6)
			C07C C10M
Date d'achèvement de la recherche		Examineur	
30 Avril 1996		Van Amsterdam, L	
CATEGORIE DES DOCUMENTS CITES			
X : particulièrement pertinent à lui seul Y : particulièrement pertinent en combinaison avec un autre document de la même catégorie A : arrière-plan technologique O : divulgation non-écrite P : document intercalaire		T : théorie ou principe à la base de l'invention E : document de brevet antérieur, mais publié à la date de dépôt ou après cette date D : cité dans la demande I : cité pour d'autres raisons & : membre de la même famille, document correspondant	

1

EPD FORM 1503.03.82 (P04C48)

**ANNEXE AU RAPPORT DE RECHERCHE
RELATIF A LA DEMANDE DE BREVET BELGE NO.**

B0 5931
BE 9600093

La présente annexe indique les membres de la famille de brevets relatifs aux documents brevets cités dans le rapport de recherche visé ci-dessus.
Lesdits membres sont contenus au fichier informatique de l'Office européen des brevets à la date du
Les renseignements fournis sont donnés à titre indicatif et n'engagent pas la responsabilité de l'Office européen des brevets.

30-04-1996

Document brevet cité au rapport de recherche	Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
DE-A-4220767	05-01-94	AUCUN	

US-A-3876550	08-04-75	CA-A- 1030945	09-05-78
		FR-A,B 2267366	07-11-75
		GB-A- 1483912	24-08-77
		JP-A- 57164191	08-10-82
		JP-A- 50134005	23-10-75

US-A-5015368	14-05-91	AU-B- 634412	18-02-93
		AU-B- 8213791	07-01-92
		WO-A- 9119569	26-12-91
