



MINISTERE DES AFFAIRES ECONOMIQUES

NUMERO DE PUBLICATION : 1013030A3

NUMERO DE DEPOT : 09900115

Classif. Internat. : C07C

Date de délivrance le : 07 Août 2001

Le Ministre des Affaires Economiques,

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 19 Février 1999 à 24H00 à l'Office de la Propriété Industrielle

ARRETE:

ARTICLE 1.- Il est délivré à : UCB S.A.
allée de la Recherche 60, B-1070 BRUXELLES(BELGIQUE)

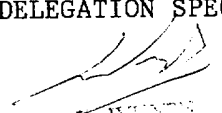
représenté(e)(s) par : ROELANTS François, U C B S.A. - Département IPD, Allée de la Recherche, 60 - B 1070 BRUXELLES.

un brevet d' invention d' une durée de 20 ans, sous réserve du paiement des taxes annuelles, pour : PROCEDE DE PREPARATION DE DISULFURES DE TETRA-ALKYLTHIURAME.

INVENTEUR(S) : Matthijs Guido, Pinksterbloemstraat 28, B-9030 Gent (BE);Christians Patrick, Koetsierstraat 15, B-8790 Waregem (BE); Van Gysel August, route de Sivry 355, F-59740 Solre-Le-Chateau (FR)

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) demandeurs(s).

Bruxelles, le 07 Août 2001
PAR DELEGATION SPECIALE :


L. WUYTS
CONSEILLER

Procédé de préparation de disulfures de tétra-alkylthiurame.

- 5 La présente invention se rapporte à un nouveau procédé de préparation de disulfures de tétra-alkylthiurames, dans lequel on oxyde un dialkyldithiocarbamate de dialkylammonium en solution aqueuse par de l'oxygène, en présence de disulfure de carbone, d'un agent de dispersion et d'un catalyseur métallique. De nombreux procédés de préparation de disulfures de tétra-alkylthiurame (le
- 10 terme abrégé de DTAT sera utilisé plus loin dans toute la description) sont décrits dans la littérature. Dans beaucoup de ces procédés, on prépare d'abord un sel de dialkyldithiocarbamate en solution aqueuse, par réaction entre une dialkylamine et le disulfure de carbone en milieu basique. Le sel de dialkyldithiocarbamate ainsi obtenu est ensuite oxydé en DTAT par divers oxydants, par exemple le peroxyde
- 15 d'hydrogène (brevet DE 2.527.898), le chlore (brevets US 2.751.415 et US 2.751.416), le nitrite de sodium (brevet de 1.164.394), etc. Un inconvénient majeur est la formation d'un sel dont il devra être séparé. Le sel lui-même devra trouver une utilisation ou être rejeté.
- 20 L'oxygène a plus rarement été utilisé en tant qu'oxydant. Ainsi, les brevets FR 1.322.579 et FR 1.322.580 décrivent 2 procédés fort proches pour la préparation de disulfures de thiurame substitués, le premier au départ de sels alcalins d'acides dithiocarbamiques substitués, le second au départ d'amines secondaires disubstituées et de sulfure de carbone. Dans les 2 procédés, l'oxydation est
- 25 produite par l'oxygène de l'air en présence de phthalocyanines de métaux du groupe VIII comme catalyseurs et le solvant peut être de l'eau, le pH étant maintenu entre 7 et 12. Le rendement du premier procédé atteint environ 80% au maximum, tandis qu'il est limité à environ 30% dans le deuxième.
- Dans le brevet BE 892.143, on décrit la synthèse de disulfures de thiurame
- 30 substitués par un procédé dans lequel on fait réagir une amine secondaire disubstituée dont le pKa est d'au moins 8, avec le sulfure de carbone, en présence d'oxygène ou d'air en tant qu'oxydant et d'un catalyseur métallique. Les métaux sont choisis parmi le cérium, le manganèse, le cuivre, le molybdène, le vanadium ou l'un de leurs dérivés, et ils sont utilisés à raison de 0,01 à 5 millimoles par mole de
- 35 l'amine secondaire. Le procédé est conduit soit en une seule étape, soit en 2 étapes, l'oxygène n'intervenant qu'à la deuxième étape, et le dithiocarbamate intermédiaire étant isolé ou non. Le solvant utilisé de préférence comme milieu réactionnel est un hydrocarbure aromatique, un alcool à faible poids moléculaire, ou un mélange de ce dernier avec l'eau. Dans ces solvants organiques, le rendement est pratiquement
- 40 quantitatif et les produits obtenus possèdent généralement une pureté suffisante

pour qu'il ne soit pas nécessaire de les purifier davantage. A l'inverse, dans l'eau pure, la réaction est possible, mais elle est beaucoup plus lente et le rendement et la sélectivité sont moins bons, ce qui constitue un désavantage considérable. Selon ce brevet, il est possible de recycler le solvant avec son catalyseur plus de 10 fois, sans perte de rendement et d'activité catalytique. Toutefois, il est clair qu'à un certain moment, il sera nécessaire de séparer le catalyseur désactivé du solvant et de purifier ce dernier, ce qui constitue un désavantage.

Dans le brevet BE 892.144, on décrit un procédé qui ne se distingue essentiellement de celui du brevet BE 892.143 que par le fait qu'on ajoute de l'ammoniac ou une amine tertiaire aux réactifs, et que le choix des métaux catalytiques est plus étendu.

Il serait intéressant de disposer d'un procédé de synthèse de DTAT dans lequel:

- les rendements et sélectivités seraient quasiment quantitatifs, évitant autant que possible la formation de produits secondaires;
- le milieu réactionnel serait de l'eau;
- l'oxydation se ferait par de l'oxygène, ou par un gaz contenant de l'oxygène;
- la formation du DTAT ne s'accompagnerait pas de la formation d'autres produits, tels que des sels.

En outre, pour des applications agrochimiques, le produit obtenu devrait l'être à une concentration suffisamment élevée dans le milieu réactionnel pour que ce dernier puisse être directement séché par pulvérisation, sans la nécessité d'une filtration et de lavages donnant des eaux-mères dont la disposition ou le traitement poserait des problèmes.

Pour d'autres applications, comme dans la vulcanisation du caoutchouc, le DTAT doit avant tout être de pureté élevée.

Il a été trouvé de manière surprenante que tous ces objectifs réunis, évoqués ci-dessus, pouvaient être atteints en réalisant l'oxydation d'un dialkyldithiocarbamate de dialkylammonium (ou DADTC en abrégé, terme utilisé dans toute cette description) par de l'oxygène, avec maintien du pH entre 7,0 et 8,0, dans l'eau et en présence d'un agent de dispersion synthétique et d'un catalyseur métallique.

C'est pourquoi, la présente invention concerne un procédé de préparation de disulfures de tétra-alkylthiurames (DTAT), dans lequel on oxyde un dialkyldithiocarbamate de dialkylammonium (DADTC) en solution aqueuse par de l'oxygène, avec ajout de disulfure de carbone et en présence d'un catalyseur métallique, caractérisé en ce que la réaction est réalisée en présence d'un agent de dispersion synthétique, à une valeur du pH du mélange réactionnel comprise entre 7,0 et 8,0.

Les groupes alkyles des disulfures de tétra-alkylthiurames (DTAT) visés par la présente invention, ainsi que des DADTC utilisés comme réactifs, sont des groupes

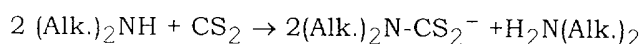
linéaires ou ramifiés, et ils comportent de 1 à 8, de préférence 1 à 4, atomes de carbone. On choisit ces groupes parmi les groupes méthyle, éthyle, propyle, isopropyle, butyle, isobutyle, sec.-butyle, tert.-butyle, pentyle, hexyle, etc.

N'importe quel agent de dispersion, qu'il soit de type anionique ou non-ionique, peut être utilisé selon la présente invention. A titre d'exemples non limitatifs, on peut citer le phénylsulfonate de sodium, le méthylnaphtalènesulfonate de sodium, le méthylindanaphtalènesulfonate de sodium, un copolymère d'esters acryliques et d'acide acrylique neutralisé au moyen de triéthanolamine, les sels potassiques ou sodiques d'acides polycarboxyliques, un polyacrylate de sodium, un phosphate de polyarylphénol éthoxylé et neutralisé au moyen de triéthanolamine, etc. L'agent de dispersion est utilisé à raison de 0,1 à 3%, de préférence de 0,1 à 1% en poids, calculé sur la quantité théorique de DTAT à former.

Un bon contrôle du pH durant l'oxydation du DADTC en solution aqueuse est un élément important pour obtenir une sélectivité très élevée en DTAT. En effet, l'oxydation du DADTC libère de la dialkylamine suivant le schéma réactionnel:



Par ajoute graduelle de disulfure de carbone, la dialkylamine libérée est transformée en DADTC, suivant le schéma réactionnel:



Ce DADTC est à son tour oxydé en DTAT suivant la première réaction.

Dans ce schéma réactionnel, Alk. représente un groupe alkyle linéaire ou ramifié comportant de 1 à 8 atomes de carbone, comme décrit ci-dessus.

Si l'on admet un excès temporaire de disulfure de carbone au cours de l'oxydation, il y a des risques d'inhibition de l'oxydation, d'agglomération du DTAT sur les surfaces du réacteur et d'explosion de la phase gazeuse. Si, au contraire, on admet trop peu de disulfure de carbone, il y aura un excès temporaire de dialkylamine qui entraînera la formation de produits secondaires et une perte de sélectivité en DTAT. Il est donc important de n'admettre dans le réacteur d'oxydation que la quantité exacte de disulfure de carbone nécessaire à sa réaction avec la dialkylamine, à mesure que celle-ci se forme. La solution de ce problème consiste à régler automatiquement le débit de disulfure de carbone en fonction du pH mesuré en permanence dans le mélange réactionnel. Ainsi, en maintenant le pH à une valeur comprise entre 7,0 et 8,0 on obtient une très bonne sélectivité. De préférence, on maintient le pH entre 7,0 et 7,3, ce qui permet d'obtenir une sélectivité voisine de 99,5% en DTAT.

Le catalyseur métallique utilisé dans la synthèse des DTAT selon la présente invention est choisi parmi le cuivre, le manganèse, le cérium, le molybdène, le vanadium et leurs composés. Parmi ces métaux, par ailleurs tous excellent catalyseurs, le cuivre, le manganèse et le cérium sont préférés, car ils sont les plus actifs. Ces catalyseurs peuvent être utilisés sous forme élémentaire, sous forme de sels inorganiques ou organiques, sous forme de complexes ou encore d'oxydes ou d'hydroxydes, seuls ou en mélange.

Le cuivre par exemple peut être utilisé sous forme de poudre et sous forme d'une foule de composés comme les oxydes cuivreux et cuivrique, les chlorures et autres halogénures cuivreux et cuivrique, les sulfures cuivreux et cuivrique, les chlorocuprates alcalins comme ceux de potassium, le tricyanocuprate de potassium, les acétates, thiocyanates et dithiocarbamates cuivreux et cuivrique. Le manganèse sous forme élémentaire en poudre, le dioxyde de manganèse, le sulfate de manganèse, les acétate et dithiocarbamate de manganèse, le permanganate de potassium conviennent bien comme catalyseurs.

Le cérium peut également être utilisé sous forme élémentaire en poudre, comme dioxyde, chlorure, nitrate, sulfate, carbonate, sélénate, oxalate et sels complexes au chlore.

Le vanadium et le molybdène peuvent être utilisés comme oxydes, chlorures, sulfates, molybdates alcalins, vanadates alcalins et sels complexes bien connus. Selon l'invention, le catalyseur métallique est utilisé à raison de 0,5 à 100 mg, de préférence de 1 à 10 mg de métal pour 1 kg de disulfure de tétra-alkylthiurame à former.

Les meilleurs résultats sont obtenus selon l'invention si l'oxydation du DADTC est réalisée à des températures situées entre la température ambiante et 120°C, de préférence entre 50 et 90°C, et sous des pressions comprises entre 1 et 20 atmosphères, de préférence 2 et 10 atmosphères. La pression est maintenue constante par ajout d'oxygène jusqu'à la fin de l'oxydation.

Le DADTC en solution aqueuse, utilisé comme réactif dans le procédé de préparation de DTAT selon la présente invention, peut être obtenu par des méthodes bien connues de l'homme de métier, par exemple par réaction entre la dialkylamine en solution aqueuse et le disulfure de carbone. On obtient facilement des solutions aqueuses de haute concentration en DADTC, qui conviennent très bien comme réactifs selon l'invention.

Le mélange réactionnel tel qu'obtenu en fin de réaction selon le procédé de la présente invention peut être traité de différentes manières, en fonction de l'utilisation prévue du DTAT qu'il contient.

Si le DTAT doit être de pureté élevée, comme dans ses applications pour la vulcanisation du caoutchouc, on filtre le mélange réactionnel, on lave le gâteau de filtration pour en éliminer l'agent de dispersion et les traces de produits

secondaires formés et on le sèche. Un produit ainsi obtenu peut également servir à préparer des formulations pour l'agrochimie.

Si le DTAT formé est destiné d'emblée à des usages agrochimiques, il n'est pas nécessaire de purifier davantage le mélange réactionnel qui peut être directement
 5 séché par pulvérisation, tel quel, pour fournir du DTAT utilisable comme fongicide. Dans ce cas, on veille toutefois à utiliser une quantité de catalyseur métallique telle qu'elle ne soit pas supérieure aux taux trouvés dans la nature, ce qui correspond environ à 10 mg de catalyseur métallique pour 1 kg de DTAT formé. Ce taux de catalyseur convient très bien pour obtenir les avantages du procédé de la présente
 10 invention. Pour ce type d'application, le DTAT sera essentiellement le disulfure de tétraméthylthiurame.

C'est pourquoi, la présente invention concerne également un procédé de préparation de disulfure de tétra-alkylthiurame (DTAT), caractérisé en ce que:

- on prépare un DTAT selon son procédé de préparation précité;
- 15 • le mélange réactionnel obtenu selon ce procédé est directement séché par pulvérisation.

En variante pour des applications agrochimiques sous forme de granulés dispersibles dans l'eau, on peut broyer le mélange réactionnel contenant la suspension de DTAT jusqu'à une taille de particules suffisamment fine, y ajouter les
 20 ingrédients habituels tels que un supplément d'agents de dispersion, des agents de mouillage et des charges inertes, et granuler le mélange par pulvérisation.

C'est pourquoi, la présente invention concerne également un procédé de préparation de granulés dispersibles dans l'eau contenant un disulfure de tétra-alkylthiurame (DTAT), caractérisé en ce que:

- 25 • on prépare un DTAT selon son procédé de préparation précité;
- on broie le mélange réactionnel obtenu selon ce procédé;
- on y ajoute les ingrédients habituels pour des granulés dispersibles dans l'eau;
- on granule le mélange précité par pulvérisation.

Le procédé de préparation de DTAT par oxydation par l'oxygène de DADTC en solution aqueuse, en présence d'un catalyseur métallique et d'un agent de
 30 dispersion, selon la présente invention, présente de nombreux avantages:

- le degré de conversion est pratiquement quantitatif, avec des rendements en DTAT supérieurs à 98%, pour une sélectivité qui peut atteindre 99,5%;
- le milieu réactionnel est de l'eau, ce qui évite les nombreux inconvénients des
 35 solvants organiques;
- l'oxygène utilisé comme oxydant est bon marché et non toxique, à l'inverse d'autres oxydants utilisés dans l'état de la technique pour préparer des DTAT (chlore, nitrite, etc.);

- pour des applications agrochimiques, la formation quasi-inexistante de produits secondaires permet d'utiliser le mélange réactionnel contenant le DTAT directement, sans filtration préalable, ce qui évite les gâteaux de filtration et les eaux de lavages; de ce fait, le procédé est économique et non nuisible pour l'environnement;
 - la présence de l'agent dispersant dans le mélange réactionnel confère une action dispersante et liquéfiant sur le DTAT, ce qui permet de l'obtenir à une concentration aussi élevée que 40%, et même 45% en fin de réaction, particulièrement dans le cas du disulfure de tétraméthylthiurame. Sans agent de dispersion, il est difficile de dépasser une concentration de 30% en DTAT dans le mélange réactionnel, car une agitation adéquate de la suspension de DTAT n'est plus possible à cette concentration. Une concentration aussi élevée en DTAT facilite l'utilisation directe des mélanges réactionnels qui le contiennent dans des formulations agrochimiques.
- Le procédé selon l'invention peut être mis en œuvre de façon continue, ou par lots. Dans ce dernier cas, on peut par exemple se servir d'un réacteur supportant des pressions de 20 atmosphères ou plus, comportant un agitateur d'un type assurant un bon contact entre la phase liquide et l'atmosphère gazeuse au-dessus du liquide.
- On charge d'abord le réacteur au moyen de la solution aqueuse de DADTC et on y ajoute ensuite le catalyseur, l'agent de dispersion et de l'eau en quantité telle que pour obtenir en fin de réaction une suspension contenant entre 35 et 45 % de DTAT.
- Puis on ajoute de l'oxygène jusqu'à une pression de 1 à 20 atmosphères.
- Ensuite, on chauffe le contenu du réacteur à une température suffisamment élevée pour amorcer la réaction d'oxydation.
- On maintient la température à une valeur fixe (entre la température ambiante et 120°C) par refroidissement du réacteur.
- On maintient la pression initiale par ajoute constante d'oxygène, réglée par manostat.
- On maintient le pH du mélange réactionnel entre 7,0 et 8,0 par ajoute continue de sulfure de carbone, réglée par une vanne automatique actionnée par un signal pH-stat.
- La réaction est terminée quand la consommation d'oxygène et de sulfure de carbone s'arrêtent.
- On vide alors le réacteur et on élimine les dernières traces de sulfure de carbone par entraînement au moyen d'un courant d'azote.
- Le mélange réactionnel est alors traité comme expliqué ci-avant. Soit on le filtre, le lave et le sèche, soit on le sèche directement par pulvérisation dans un sécheur,

comme par exemple un atomiseur, un lit fluidisé ou un « flash-drier » (selon la terminologie anglosaxonne).

Les exemples qui suivent illustrent l'invention sans toutefois la limiter.

5

Exemple 1.

- Dans un réacteur de 1,2 litre en acier inoxydable, résistant à la pression, équipé d'un manteau de réchauffement ou de refroidissement, d'un thermomètre à
- 10 résistivité Pt-100, d'un tube d'amenée de disulfure de carbone comprenant une pompe à piston asservie à une électrode de mesure du pH du mélange réactionnel, d'un tube d'amenée d'oxygène, d'un manomètre et d'un agitateur, on introduit: 450 g d'une solution aqueuse à 55,05% de diméthyldithiocarbamate de diméthylammonium (1,49 mole);
- 15 1,8 g de Supragil GN (nom de marque d'un phénysulfonate de sodium commercialisé par la société Rhône-Poulenc Geronazzo S.p.A.); 9,6 mg de sulfate de manganèse (soit 10 mg de manganèse pour 1 kg de disulfure de tétraméthylthiurame qu'il est théoriquement possible d'obtenir); 250 ml d'eau.
- 20 Le pH est maintenu constant à 7,2 durant toute la réaction par ajoute automatique de disulfure de carbone en fonction de cette valeur du pH. La température du réacteur est portée à 80°C et de l'oxygène est ajouté jusqu'à une pression de 4 atmosphère. La consommation d'oxygène débute dès son ajoute et la pression est maintenue constante par ajoute continue d'oxygène. La
- 25 consommation d'oxygène est déterminée au moyen d'un débitmètre. Dès que la consommation d'oxygène débute, le disulfure de carbone est admis dans le réacteur. Après 130 minutes, l'absorption d'oxygène s'arrête, marquant la fin de la réaction. Le mélange réactionnel est filtré et le gâteau de filtration est lavé à l'eau déminéralisée et séché. On obtient 355 g de disulfure de tétraméthylthiurame, soit
- 30 un rendement de 99,1% par rapport à la valeur théorique. Le produit présente un point de fusion de 153,3°C.

Exemple 2.(comparatif)

- On procède comme à l'exemple 1, avec les mêmes quantités de réactifs, aux mêmes
- 35 concentrations et dans le même appareillage, en omettant toutefois d'asservir le fonctionnement de la pompe à piston délivrant le disulfure de carbone à l'électrode mesurant le pH du mélange réactionnel. A l'inverse, on ajoute le disulfure de carbone au réacteur en réglant manuellement le débit de la pompe, en diminuant progressivement ce débit à mesure que l'oxygène est consommé dans la réaction.
- 40 La consommation d'oxygène s'arrête après 120 minutes.

On obtient ainsi 329 g de disulfure de tétraméthylthiurame, ce qui représente un rendement de 91,8%.

Cet exemple montre qu'une mauvaise concordance entre l'ajoute de disulfure de carbone et d'oxygène (qui conditionne l'apparition de diméthylamine qui influence
5 elle-même le pH) entraîne un abaissement du rendement en disulfure de tétraméthylthiurame obtenu.

Exemple 3.(comparatif)

On procède exactement comme à l'exemple 2, en omettant toutefois d'ajouter le
10 Supragil GN. La consommation d'oxygène s'arrête après 180 minutes.

On obtient ainsi 308 g de disulfure de tétraméthylthiurame, ce qui représente un rendement de 86%.

Cet exemple montre que si le pH est mal contrôlé, et qu'en outre le milieu réactionnel ne contient pas de dispersant, le rendement en disulfure de
15 tétraméthylthiurame est encore plus mauvais.

Exemples 4 à 10.

Ces exemples sont réalisés dans des conditions identiques à celles de l'exemple 1, si ce n'est qu'on a fait varier la nature et la quantité du dispersant et du catalyseur.

20 Le Tableau I indique les résultats obtenus. Dans ce Tableau I, les colonnes indiquent successivement le n° de l'exemple, la nature du catalyseur, sa quantité exprimée en mg de métal pour 1 kg de disulfure de tétraméthylthiurame, le nom commercial du dispersant utilisé, sa quantité en % en poids par rapport au poids de disulfure de tétraméthylthiurame pouvant théoriquement se former, la durée de
25 la réaction et le rendement obtenu en disulfure de tétraméthylthiurame.

Tableau I

Exemple No.	Catalyseur	mg metal/kg DTMT(1)	Dispersant	DTMT (1)	Durée	Rendement
4	KMnO ₄	5	Supragil GN(1)	0,5 %	140'	98,9 %
5	Cu(Ac) ₂	10	Supragil GN(1)	0,5 %	115'	98,7 %
6	CeCl ₃	10	Supragil GN(1)	0,5 %	110'	99,1 %
7	KMnO ₄	10	Supragil GN(1)	1,0 %	100'	99,3 %
8	KMnO ₄	10	Supragil MNS 90(3)	0,5 %	120'	98,6 %
9	KMnO ₄	10	Soprophor FL(1)	0,25 %	125'	98,9 %
10	KMnO ₄	1	Supragil(2)	0,5 %	180'	97,8 %

DTMT : disulfure de tétraméthylthiurame;

Supragil GN : nom de marque du phénysulfonate de sodium commercialisé par la société Rhône-Poulenc Geronazzo S.p.A.;

Supragil MNS90 : nom de marque du méthylnaphtalènesulfonate de sodium commercialisé par la même société;

Soprophor FL : nom de marque d'un phosphate de polyarylphténol éthoxylé commercialisé par la société Rhône-Poulenc Geronazzo S.p.A.;

Exemple 11.

Dans un réacteur de 100 litres en acier inoxydable, équipé comme à l'exemple 1, on introduit:

- 40 kg d'une solution aqueuse de diméthyldithiocarbamate de diméthylammonium à
- 5 55,6% en poids (133,73 moles);
- 96,5 g de Soprophor FL, soit 0,3% de la quantité théorique de DTMT qu'il est possible d'obtenir;
- 27,5 litres d'eau déminéralisée.
- 8 g d'une solution à 10% de KMnO_4 (5 mg de Mn par kg de DTMT)

- 10 Le contenu du réacteur est placé sous agitation et chauffé à 60°C, sous une pression d'oxygène constante de 4 atmosphère. Dès que la consommation d'oxygène commence, la température s'élève rapidement à 80°C. Cette température est maintenue constante pendant toute la réaction, en faisant circuler de l'eau dans le manteau de refroidissement. La consommation d'oxygène est déterminée au
- 15 moyen d'un débitmètre. Une électrode de mesure du pH plonge dans le mélange réactionnel et règle la vitesse d'addition du disulfure de carbone au moyen d'une pompe à piston. La consommation d'oxygène s'arrête après 145 minutes. La quantité totale de disulfure de carbone ajouté est de 10,190 kg (133,83 moles). Après élimination des traces de disulfure de carbone résiduelles au moyen d'un
- 20 courant d'azote, on obtient 79,72 kg de suspension contenant 39,9% en poids de disulfure de tétraméthylthiurame.
- Après filtration, lavage et séchage du gâteau de filtration, on obtient 31,790 kg d'un disulfure de tétraméthylthiurame dont le point de fusion est de 152,8°C, soit un rendement de 98,8% de la valeur théorique.

25

Exemple 12.

- On procède comme à l'exemple 11, en utilisant toutefois 160 g de Supragil GN et 660 mg de sulfate de manganèse, soit 5 mg de manganèse pour 1 kg de disulfure de tétraméthylthiurame qu'il est théoriquement possible d'obtenir. La
- 30 consommation d'oxygène s'arrête après 150 minutes, et un total de 10,190 kg de disulfure de carbone a été ajouté (133,83 moles). Après élimination des traces de disulfure de carbone résiduelles au moyen d'un courant d'azote, filtration, lavage et séchage du gâteau de filtration, on obtient 31,750 kg d'un disulfure de
- tétraméthylthiurame dont le point de fusion est de 153,5°C, soit un rendement de
- 35 98,75% de la valeur théorique.

Revendications.

1. Procédé de préparation de disulfures de tétra-alkylthiurames, dans lequel on oxyde un dialkyldithiocarbamate de dialkylammonium en solution aqueuse par de l'oxygène, avec ajout de disulfure de carbone et en présence d'un catalyseur métallique, caractérisé en ce que la réaction est réalisée en présence d'un agent de dispersion synthétique, à une valeur du pH du mélange réactionnel comprise entre 7,0 et 8,0.
5
2. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que le groupe alkyle est linéaire ou ramifié, et en ce qu'il comporte de 1 à 8, de préférence 1 à 4 atomes de carbone.
10
3. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 ou 2, caractérisé en ce que l'agent de dispersion est utilisé à raison de 0,1 à 3%, et de préférence de 0,1 à 1% en poids, calculé sur la quantité théorique de disulfure de tétra-alkylthiurame pouvant se former.
- 15 4. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 3, caractérisé en ce que le catalyseur métallique est choisi parmi le cuivre, le manganèse, le cérium, le molybdène, le vanadium et leurs composés.
5. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 4, caractérisé en ce que le catalyseur métallique est utilisé à raison de 0,5 à 100 mg, de préférence de 1 à 10 mg de métal pour 1 kg de disulfure de tétra-alkylthiurame à former.
20
6. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 5, caractérisé en ce que la réaction est réalisée à une température comprise entre la température ambiante et 120°C et sous une pression comprise entre 1 et 20 atmosphères.
7. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 6, caractérisé en ce que la réaction est réalisée à une température comprise entre 50 et 90°C et sous une pression comprise entre 2 et 10 atmosphères.
25
8. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 7, caractérisé en ce que la réaction est conduite à une valeur du pH du mélange réactionnel comprise entre 7,0 et 7,3.

9. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 8, caractérisé en ce que la quantité de disulfure de carbone admise dans le réacteur est conditionnée par la valeur du pH.
10. Procédé de préparation de formulations de disulfures de tétra-alkylthiurames, caractérisé en ce que:
- on prépare un disulfure de tétra-alkylthiurame selon les revendications 1 à 9;
 - le mélange réactionnel obtenu selon le procédé précité est directement séché par pulvérisation.
11. Procédé de préparation de granulés dispersibles dans l'eau contenant du disulfure de tétra-alkylthiurame, caractérisé en ce que:
- on prépare un disulfure de tétra-alkylthiurame selon les revendications 1 à 9;
 - on broie le mélange réactionnel obtenu selon le procédé précité;
 - on y ajoute les ingrédients habituels pour des granulés dispersibles dans l'eau;
 - on granule le mélange précité par pulvérisation.
12. Procédés de préparation selon l'une quelconque des revendications 1 à 11, caractérisé en ce que le disulfure de tétra-alkylthiurame est le disulfure de tétraméthylthiurame.

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

BO 7357
BE 9900115

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	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 014, no. 020 (C-676), 17 janvier 1990 (1990-01-17) & JP 01 261361 A (OOUCHI SHINKO KAGAKU KOGYO KK), 18 octobre 1989 (1989-10-18) * abrégé *	1	C07C333/32
A	US 5 021 603 A (M. BERGFELD, ET AL.) 4 juin 1991 (1991-06-04) * revendication 1; exemples 14-16 *	1	
A	US 4 459 424 A (L. EISENHUTH, ET AL.) 10 juillet 1984 (1984-07-10) * colonne 6, ligne 60 - colonne 7, ligne 9 *	1	
			DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHES (Int.Cl.6)
			C07C
Date d'achèvement de la recherche		Examineur	
19 octobre 1999		English, R	
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 L : cité pour d'autres raisons & : membre de la même famille, document correspondant	

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

BO 7357
BE 9900115

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.

19-10-1999

Document brevet cité au rapport de recherche	Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
JP 01261361 A	18-10-1989	AUCUN	
US 5021603 A	04-06-1991	EP 0179931 A	07-05-1986
		BR 8501032 A	16-09-1986
		CA 1285946 A	09-07-1991
		ES 540514 A	16-11-1985
		JP 1714809 C	27-11-1992
		JP 4001741 B	14-01-1992
		JP 61103868 A	22-05-1986
US 4459424 A	10-07-1984	DE 3105622 A	02-09-1982
		BE 892143 A	27-05-1982
		BR 8200810 A	21-12-1982
		ES 509591 A	01-04-1983
		FR 2499984 A	20-08-1982
		GB 2093028 A, B	25-08-1982
		IT 1154271 B	21-01-1987
		JP 1673023 C	12-06-1992
		JP 3039057 B	12-06-1991
		JP 57150661 A	17-09-1982