

①9 RÉPUBLIQUE FRANÇAISE
INSTITUT NATIONAL
DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE
PARIS

①1 N° de publication :
(à n'utiliser que pour les
commandes de reproduction)

2 579 980

②1 N° d'enregistrement national :

86 04884

⑤1 Int Cl⁴ : C 07 C 155/06 C 08 K 5/39.

⑫

DEMANDE DE BREVET D'INVENTION

A1

②2 Date de dépôt : 4 avril 1986.

③0 Priorité : PL, 4 avril 1985, n° P-252814.

④3 Date de la mise à disposition du public de la
demande : BOPI « Brevets » n° 41 du 10 octobre 1986.

⑥0 Références à d'autres documents nationaux appa-
rentés :

⑦1 Demandeur(s) : DOLNOSLASKIE ZAKŁADY CHEMICZNE
« ORGANIKA » — PL

⑦2 Inventeur(s) : Danuta Grzybowska, Jerzy Serwatka, Bog-
dan Pudło et Danuta Bryk.

⑦3 Titulaire(s) :

⑦4 Mandataire(s) : Cabinet Plasseraud.

⑤4 Procédé d'obtention d'un N-éthylphényldithiocarbamate de zinc.

⑤7 L'invention apporte une solution au problème technique
constitué par l'obtention d'un produit à très hauts paramètres
de qualité et à haut rendement.

L'invention concerne un procédé d'obtention d'un N-éthyl-
phényldithiocarbamate de zinc par voie de réaction directe de
la N-éthylaniline avec du bisulfure de carbone et de l'oxyde de
zinc, de filtration, de lavage et de séchage du produit. On
conduit la réaction au sein de la N-éthylaniline utilisée en
quantité telle que la masse issue de la réaction constitue une
suspension du produit, pour laquelle le milieu liquide de disper-
sion est la N-éthylaniline, appliquant cette dernière en excès
avantageusement dans les limites de 80 % à 120 % par
rapport à la quantité stoechiométrique. On utilise avantageuse-
ment dans la réaction une addition d'agent tensio-actif lipo-
phile en une quantité de 0,1 % à 8 % en poids par rapport au
produit.

FR 2 579 980 - A1

1

Procédé d'obtention d'un N-éthylphényldithiocarbamate de zinc.

Domaine technique

- 5 L'invention a pour objet un procédé d'obtention d'un N-éthylphényldithiocarbamate de zinc, trouvant son application comme agent d'accélération de la vulcanisation du caoutchouc.

10 Art antérieur

On connaît déjà des procédés d'obtention du N-éthylphényldithiocarbamate de zinc, dans lesquels les matières de départ sont la N-éthylaniline, le bisulfure de carbone et l'oxyde de zinc.

- 15 D'après le brevet US 2 258 847, on connaît un procédé d'obtention des dithiocarbamates de métaux consistant à faire réagir une alcoylarylamine secondaire, du bisulfure de carbone et un sel de métal d'acide faible, la réaction étant mise en oeuvre au sein
- 20 d'un milieu solvant, dans lequel les composants mis à réagir et les produits dérivés sont solubles, alors que le produit proprement dit y est insoluble. Selon cette invention, l'application d'un oxyde de zinc à la synthèse en question implique l'introduction dans le
- 25 milieu réactionnel d'un acide acétique, y compris le solvant. Dans ces conditions, l'oxyde de zinc se transforme en composé soluble dans le milieu de réaction. On obtient ainsi un produit à point de fusion de 475 à 475,5°K avec un rendement de 95,8 %.

- 30 De même suivant le brevet tchécoslovaque 107 070, on connaît un procédé d'obtention de sels d'acides alcoyl-aryl-dithiocarbamate de zinc consistant en la condensation directe de la N-alcoylarylamine, du bisulfure de carbone et de la poudre d'oxyde de zinc
- 35 dans un solvant polaire. La condensation est faite à la température d'ébullition en présence de 0,1 % à 10 %

d'hydroxyde d'ammonium ou d'un métal alcalin, et de 0,1 % à 5 % d'un émulsifiant du type des sels d'acides aryl-sulfoniques, ou phénolates. La réaction est conduite en présence d'un excès de bisulfure de carbone.

5 Selon cette méthode, on obtient un N-éthylphényldithiocarbamate de zinc d'une température de fusion de 477 à 479,5°K, avec un rendement de 98,5 %. Sans addition d'hydroxyde de sodium on obtient un produit d'une température de fusion de 476 à 478°K pour un rendement

10 de 90 %. Cependant la réalisation de cette réaction, sous des conditions industrielles, ne permet pas l'obtention d'un rendement aussi élevé et d'un produit aussi pur. Une caractéristique essentielle des procédés connus réside dans la mise en oeuvre de solvants

15 polaires ne participant pas à la réaction. Dans le cas du brevet US 2 258 847 le solvant mis en oeuvre avec l'acide acétique permet d'introduire toutes les matières premières dans un mélange liquide monophasé. Dans le cas du brevet tchécoslovaque 107 070, le solvant polaire

20 facilite la réaction des matières premières en système hétérogène, car il permet la dissolution de l'eau de condensation en phase liquide organique. Le contact direct de l'eau avec les particules d'oxyde de zinc en implique l'agglomération, ce qui diminue nettement

25 l'efficacité de la conduite du processus. La mise en oeuvre dans le cadre de la synthèse de solvants ne participant pas à la réaction provoque la dilution de la masse réactionnelle, ce qui exerce une influence négative sur la rapidité de la réaction. De ce fait, le pro-

30 cessus est conduit à la température d'ébullition de la masse réactionnelle, ce qui en plus a pour effet des pertes en substances volatiles. En outre, les solvants polaires, qui ordinairement sont des alcools, abaissent la basicité du milieu, donc réduisent le rendement du

35 procédé. L'obtention de hauts rendements par le procédé implique la nécessité d'apports additionnels d'hydroxydes

3

au milieu de réaction. Dans les conditions industrielles, l'emploi de solvants entraîne la nécessité de leur régénération par voie de distillation, donc selon un mode coûteux en énergie.

5

L'invention

L'invention a pour objet un procédé d'obtention d'un N-éthylphényldithiocarbamate de zinc par voie de réaction directe de la N-éthylaniline avec du bisulfure de carbone et de l'oxyde de zinc, de filtration, de lavage et de séchage du produit. L'invention consiste essentiellement en ce que la réaction est mise en oeuvre au sein de la N-éthylaniline utilisée en une quantité telle que la masse résultant de la réaction constitue une suspension du produit, pour laquelle le milieu liquide de dispersion est la N-éthylaniline, appliquée de préférence en un excès situé à l'intérieur des limites de 80 % à 120 % par rapport à la quantité stoechiométrique.

Avantageusement, on met en oeuvre dans le cadre de la réaction une addition d'un agent tensio-actif lipophile en une quantité de 0,1 % à 8 % en poids par rapport au produit. Il s'avère qu'en conduisant la synthèse au sein de la N-éthylaniline constituant simultanément la matière première, on peut de manière inattendue obtenir quantitativement un produit de qualité à très hauts paramètres. L'application en excès de la N-éthylaniline déplace l'équilibre du système réagissant vers la droite, en suite de quoi la réaction est plus rapide et se déroule uniquement dans le sens du produit essentiel. La température engendrée par effet thermique de la réaction proprement dite suffit pour conférer une allure effective à la réaction. Grâce à cela, le maniement de l'appareillage est simplifié, car le réacteur n'exige aucun refroidissement ou préchauffage, puisque dans les réacteurs industriels la température ordinairement n'excède pas 315°K. La

conduite de la synthèse du N-éthylphényldithiocarbamate de zinc, au sein de la N-éthylaniline, est très avantageuse, du fait que le contenu du réacteur, à toute étape du procédé est constitué par un mélange hétérogène. Au début de la réaction le réacteur contient deux phases, c'est-à-dire une phase liquide organique composée par de la N-éthylaniline et du bisulfure de carbone, et une phase solide composée par de l'oxyde de zinc. Au fur et à mesure de la durée du processus de réaction de condensation une seconde phase liquide est engendrée, sous forme d'eau de condensation, ainsi qu'une seconde phase solide constituant le N-éthylphényldithiocarbamate de zinc. En fin d'opération de la synthèse, on trouve pratiquement dans le réacteur trois phases, soit une phase liquide organique, une phase liquide aqueuse et une phase solide constituée par le produit de réaction. Pour de telles conditions de conduite du procédé, la N-éthylaniline constitue un très bon milieu liquide de dispersion. Grâce à la faible différence de la densité de l'eau envers la N-éthylaniline, l'eau engendrée dans la réaction de condensation se disperse immédiatement dans la phase organique, ce qui empêche d'une manière efficace l'agglomération de l'oxyde de zinc sous l'action de l'eau. Le maintien de l'oxyde de zinc sous une forme fortement fragmentée et les grandes densité et viscosité de la N-éthylaniline en comparaison avec les solvants polaires, ont pour effet une diminution de la vitesse de sédimentation des particules d'oxyde de zinc, ce qui facilite ensuite l'opération de mélange des réactifs. De ce fait, le procédé de synthèse du N-éthylphényldithiocarbamate de zinc s'effectue efficacement, même en utilisant des agitateurs typiques à basse vitesse de rotation. L'accroissement du degré d'homogénéisation du mélange réactionnel peut se faire par l'addition d'un agent tensio-actif. La conduite de la synthèse au sein

5

de la N-éthylaniline présente un avantage complémentaire, du fait que pratiquement on élimine les pertes de produit dues à sa faible solubilité dans la lessive mère ou eau mère. Le filtrat obtenu selon le
5 procédé suivant l'invention, après séparation du produit de la masse post-réaction, est soumis à la déshydratation, puis ensuite il est mis à profit comme charge brute pour les charges de production suivantes. Le produit dissous dans la phase organique retourne donc au
10 réacteur, accroissant le rendement total du procédé.

Dans le procédé selon l'invention on obtient un produit sous forme de cristaux, facile à filtrer et à laver. Le N-éthylphényldithiocarbamate de zinc technique obtenu se présente, après séchage, sous forme d'une
15 poudre fluante non saupoudrante.

Exemples d'exécution

L'objet de l'invention est illustré par deux exemples de réalisation.

20 EXEMPLE 1

Dans un réacteur d'une capacité de 2m^3 , équipé d'un agitateur, d'un réfrigérant à reflux et d'un thermomètre, on introduit 1024 dm^3 de N-éthylaniline d'une concentration de 98,5 % ; 44 kg d'un émulsifiant
25 constitué par un mélange de produits d'éthoxylation d'alcoyl-phénols et 160 kg d'oxyde de zinc, puis on met en marche l'agitateur et après 10 minutes, on ajoute 249 dm^3 de bisulfure de carbone, après quoi le contenu du réacteur est agité durant 20 heures. La température du
30 mélange s'élève d'elle-même à 315°K elle se maintient à ce niveau durant quelques heures puis tombe lentement. La suspension du produit ainsi obtenue est ensuite centrifugée. Le produit est lavé avec de l'eau additionnée d'un émulsifiant, puis séché.

35 Le filtrat est déshydraté par voie de relargage

6

et de décantation, et la phase organique obtenue est utilisée pour compléter la nouvelle charge de N-éthylaniline durant les charges de production suivantes. On obtient 882 kg de N-éthylphényldithiocarbamate de zinc technique à point de fusion minimal de 478°K. Le rendement du procédé est de 98 % par rapport à l'oxyde zinc.

EXEMPLE 2

On conduit le procédé de la même manière que dans l'exemple 1, mis à part le fait que comme charge en amine on introduit dans le réacteur 512 dm³ de N-éthylaniline fraîche et 500 dm³ de phase organique récupérée du filtrat selon l'exemple 1.

On obtient 894 kg de N-éthylphényldithiocarbamate de zinc technique à point de fusion minimal de 478°K. Le rendement du procédé est égal à 99,3 % par rapport à l'oxyde de zinc.

REVENDICATIONS

1. Procédé d'obtention d'un N-éthylphényldithio-carbamate de zinc par voie de réaction directe de la
5 N-éthylaniline avec du bisulfure de carbone et de l'oxyde de zinc, de filtration, de lavage et de séchage du produit, caractérisé en ce que la réaction est conduite au sein de la N-éthylaniline utilisée en une
10 quantité telle que la masse obtenue à l'issue de la réaction constitue une suspension du produit, pour laquelle la N-éthylaniline constitue le milieu liquide de dispersion l'excès en N-éthylaniline étant avantageusement dans les limites de 80 % à 120 % par rapport à la quantité stoechiométrique.
- 15 2. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que dans la réaction on a recours à une addition d'un agent tensio-actif lipophile en une quantité de 0,1 % à 8 % en poids par rapport au produit.