

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 707 059**

51 Int. Cl.:

C07C 333/16 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **01.07.2015 PCT/FR2015/051810**

87 Fecha y número de publicación internacional: **07.01.2016 WO16001582**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **01.07.2015 E 15756958 (3)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **21.11.2018 EP 3164383**

54 Título: **Procedimiento de preparación de ditiocarbamatos metálicos**

30 Prioridad:

03.07.2014 FR 1456370

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:

02.04.2019

73 Titular/es:

**MLPC INTERNATIONAL (100.0%)
209 Avenue Charles Despiou
40370 Rion-Des-Landes, FR**

72 Inventor/es:

**AUTAA, THIERRY y
AUBERT, THIERRY**

74 Agente/Representante:

ELZABURU, S.L.P

ES 2 707 059 T3

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín Europeo de Patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre Concesión de Patentes Europeas).

DESCRIPCIÓN

Procedimiento de preparación de ditiocarbamatos metálicos

La invención se refiere a la fabricación de compuestos del tipo ditiocarbamatos metálicos, agentes conocidos como aceleradores de vulcanización y utilizados regularmente para la vulcanización de diferentes tipos de cauchos. La invención se refiere, en particular, a un procedimiento de fabricación de ditiocarbamatos de zinc a partir de los ditiocarbamatos de sodio correspondientes y de una sal inorgánica de zinc.

Los ditiocarbamatos de zinc son muy utilizados en la industria del caucho, debido a sus excelentes rendimientos, ya sea desde el punto de vista de la cinética de vulcanización o de las propiedades físicas de los cauchos vulcanizados por medio de dichos ditiocarbamatos.

Sin embargo, uno de los problemas a los cuales debe hacer frente la industria del caucho es la formación de nitrosaminas cancerígenas volátiles en el curso de la vulcanización cuando se utiliza la mayoría de los ditiocarbamatos de zinc clásicos tales como los dimetil, dietil o dibutil-ditiocarbamatos de zinc.

Con el fin de paliar este problema, una de las soluciones más utilizadas actualmente es reemplazar los ditiocarbamatos mencionados previamente por el dibencil-ditiocarbamato de zinc, identificado también por su acrónimo ZBEC (o ZBDC o ZTC). En efecto, el ZBEC genera una nitrosamina no volátil a la cual no están expuestos los trabajadores, de donde proviene la denominación anglosajona de "nitrosamine-safe dithiocarbamate" para este acelerador de vulcanización.

Estos aceleradores de vulcanización, que son en forma de polvo, deben incorporarse en el caucho sólido, por ejemplo, con ayuda de un mezclador de cilindros, a fin de que la dispersión de este polvo sea lo más homogénea posible en la matriz de caucho, y ello para asegurar una vulcanización homogénea del caucho y unas propiedades físico-químicas óptimas.

Cuanto más regular es la granulometría de los polvos a dispersar y cuanto más pequeño es el tamaño de las partículas, mejor es la dispersión. Además, cuanto más pequeña es la granulometría del producto, más delicado es el procedimiento de fabricación del producto, y ello por dos razones principales: en el curso de la cristalización (o precipitación) del producto, generalmente en fase acuosa, la formación de partículas muy pequeñas genera problemas de agitación que pueden ir hasta la formación de un gel imposible de agitar; por otra parte, las etapas de acabado, a saber la filtración y el secado del producto, son tanto más delicadas cuanto más pequeño es el tamaño de las partículas. En particular, puede resultar muy largo y muy difícil filtrar un producto cuya granulometría media es del orden del micrómetro en volumen (necesidad de fuertes presiones).

Por lo tanto, hay que encontrar un compromiso en lo que se refiere al tamaño de las partículas del producto para satisfacer estos dos objetivos contradictorios: poder disponer de un procedimiento de fabricación industrial técnica y económicamente viable y dispersar lo mejor posible el producto acabado en el caucho antes de efectuar la vulcanización. Para la mayoría de los aceleradores de vulcanización, este compromiso se sitúa generalmente en una granulometría media en volumen comprendida entre 10 μm y 60 μm , gama del valor medio (D50 o D(4,3)) de las partículas medidas mediante las técnicas bien conocidas por los expertos en la técnica, tales como por ejemplo con un granulómetro láser.

A veces es difícil alcanzar tales valores de tamaño de partículas ya que ciertos ditiocarbamatos, en particular ciertos ditiocarbamatos de zinc, tales como por ejemplo los dimetil y dibencil-ditiocarbamatos de zinc, cristalizan naturalmente en forma de partículas muy pequeñas, típicamente con un valor medio de tamaño de las partículas muy inferior a 10 μm y, más generalmente, comprendido entre 2 μm y 5 μm en volumen.

El documento de la patente US2406960 ejemplifica la utilización de agentes tampón orgánicos (acetato, formiato y oxalato de sodio) para la fabricación de ditiocarbamatos de zinc o de cadmio (sin mención del dibencil-ditiocarbamato de zinc) de granulometría uniforme (sin mención del valor de granulometría media) adaptada a la utilización en el caucho.

El problema del procedimiento descrito en la patente US2406960 es que la utilización de agentes tampón orgánicos genera una carga carbonada contaminante muy elevada en los efluentes. En efecto, los agentes tampón utilizados durante la síntesis deben utilizarse en cantidades importantes para ser suficientemente eficaces (por ejemplo, preferiblemente del orden de 6 % a 15 % en peso respecto de la cantidad de ditiocarbamato de sodio soluble) y se vuelven a encontrar íntegramente en los efluentes acuosos que se desechan al medioambiente.

El documento de la patente US2258847 describe un procedimiento de fabricación de ditiocarbamatos metálicos particulares, sin mención del valor de granulometría media, que son derivados de aminas secundarias en los que uno de los radicales al menos es aromático, al contrario que en el ZBEC, gracias a la utilización de un agente tampón de tipo sal de ácido débil, tal como acetato de sodio, bórax o un hidrogenocarbonato.

El problema del procedimiento descrito en la patente US2258847 es que la síntesis se realiza en un disolvente, tal como un alcohol, lo que complica de forma significativa el procedimiento de preparación en el plano industrial si se

consideran los numerosos problemas que se encuentran, y por ejemplo los problemas relacionados con la salud laboral y la seguridad, la necesidad de reciclar el disolvente, a menudo purificándolo mediante técnicas costosas como la destilación, y otros.

5 El documento de la patente EP1142869 describe, por lo que a él respecta, un procedimiento de fabricación de ditiocarbamatos de zinc, entre ellos el ZBEC, que conduce a una granulometría media muy alta (del orden de 100 μm , determinada por microscopía), pero que necesita de manera obligatoria una etapa adicional de molienda para la utilización en el caucho, como se ha indicado precedentemente.

10 Los problemas del procedimiento descrito en el documento EP1142869 son que este procedimiento por una parte requiere una etapa posterior de molienda a fin de alcanzar una granulometría suficientemente fina para una dispersión satisfactoria en el caucho y, por otra parte, que no parece conducir a una pureza satisfactoria del acelerador de vulcanización para una aplicación apropiada en el caucho.

Por lo tanto, existe la necesidad de un procedimiento de preparación de ditiocarbamatos metálicos que se libere de los problemas que se encuentran en los procedimientos conocidos de la técnica anterior.

15 Así, un primer objetivo de la presente invención es la puesta a disposición de un procedimiento de preparación de ditiocarbamatos metálicos que conduzca directamente a un producto en forma de polvo de granulometría adaptada, comprendida típicamente entre 10 μm y 60 μm , ventajosamente entre 10 μm y 40 μm , y mejor aún entre 10 μm y 30 μm (incluyendo los extremos del intervalo), sin una etapa adicional, costosa, de molienda.

20 Otro objetivo de la presente invención radica en la puesta a disposición de un procedimiento de preparación de ditiocarbamatos metálicos, que no genera carga carbonada contaminante debida al agente tampón utilizado, en los efluentes procedentes de dicho procedimiento de preparación, típicamente una demanda química de oxígeno (DQO) inferior o igual a 10 g/l de efluentes, comprendida generalmente entre 2 g/l y 6 g/l y más generalmente entre 3 g/l y 5 g/l.

25 La demanda química de oxígeno (o DQO) se define como el consumo de oxígeno diatómico por los oxidantes químicos fuertes para oxidar las sustancias orgánicas y minerales del agua. Permite evaluar la carga contaminante de las aguas residuales, como se indica más adelante.

Otro objetivo es la puesta a disposición de un procedimiento de preparación de ditiocarbamatos metálicos que emplea un agente tampón barato y poco tóxico, incluso no tóxico para los seres humanos y para el medio ambiente.

30 Otro objetivo más es la puesta a disposición de un procedimiento de preparación de ditiocarbamatos metálicos que conduce a un producto de gran pureza, típicamente una pureza superior o igual a 97 % en peso, o al menos de pureza satisfactoria para la aplicación principal prevista como acelerador de vulcanización, en especial para cauchos.

La obtención de un ditiocarbamato metálico que presenta una muy buena apariencia visual, y en especial de un ditiocarbamato metálico de color blanco, representa otro objetivo más de la presente invención. Otros objetivos aparecerán todavía en la descripción de la invención que sigue.

35 Se ha descubierto ahora que los objetivos previamente citados se pueden alcanzar en su totalidad o al menos en parte gracias al procedimiento de la presente invención que emplea un agente tampón inorgánico poco tóxico, e incluso no tóxico, y cuyo valor de pKa es estrictamente inferior a 3 y más particularmente cuyo valor de pKa es estrictamente superior a -2 y estrictamente inferior a 3, preferiblemente estrictamente superior a 0 y estrictamente inferior a 3 e incluso todavía más preferiblemente estrictamente superior a 0,5 y estrictamente inferior a 2,5. Gracias a la utilización de este agente tampón inorgánico, el procedimiento de la invención no genera carga carbonada contaminante en los efluentes acuosos o genera poca.

40 Los valores de pKa en el sentido de la presente invención son tales como se definen en la obra de J. March "Advanced Organic Chemistry" (Química Orgánica Avanzada), 4ª edición, (1992), páginas 250-251.

45 De este modo, y según un primer aspecto, la presente invención se refiere a la utilización de un agente tampón inorgánico cuyo valor de pKa es estrictamente inferior a 3 y más particularmente cuyo valor de pKa es estrictamente superior a -2 y estrictamente inferior a 3, preferiblemente estrictamente superior a 0 y estrictamente inferior a 3, más preferiblemente todavía estrictamente superior a 0,5 y estrictamente inferior a 2,5, para la preparación de un ditiocarbamato metálico, y más particularmente para la preparación de un ditiocarbamato metálico a partir de un ditiocarbamato soluble, en agua, en un disolvente hidro-orgánico o en un disolvente orgánico, preferiblemente en agua.

50 Por "agente tampón" se entiende uno de los compuestos comúnmente utilizados por los expertos en la técnica en los procedimientos de síntesis donde es ventajoso, e incluso necesario, mantener constante el pH del medio de reacción. Por agente tampón "inorgánico" se entiende un agente tampón que no contiene átomos de carbono.

Ejemplos no limitadores de agentes tampón inorgánicos que pueden utilizarse en el marco de la presente invención son los hidrogenosulfatos ($pK_a = 2$) de metales alcalinos, preferiblemente el hidrogenosulfato de sodio y el hidrogenosulfato de potasio, o el hidrogenosulfato de amonio, para no citar más que los agentes tampón fácilmente disponibles en el comercio y que permiten una gestión económica de la producción de ditiocarbamatos metálicos a nivel industrial.

Entre estos agentes tampón inorgánicos se prefieren muy especialmente los hidrogenosulfatos de metales alcalinos, más en particular los hidrogenosulfatos de sodio o de potasio, y de manera totalmente preferida el hidrogenosulfato de sodio.

Se ha descubierto, de forma totalmente sorprendente, que la utilización de un agente tampón inorgánico cuyo pK_a es estrictamente inferior a 3 para la preparación de un ditiocarbamato metálico a partir de ditiocarbamato soluble en agua permite una buena agitación durante la síntesis y conduce a una filtración y a un secado facilitados.

Según otro aspecto, la presente invención se refiere al procedimiento de preparación de un ditiocarbamato metálico, que comprende al menos las etapas siguientes:

- a) preparación de una disolución de un ditiocarbamato en agua, en un disolvente hidro-orgánico o en un disolvente orgánico;
- b) preparación de una disolución de un catión metálico M^{n+} en agua, en un disolvente hidro-orgánico o en un disolvente orgánico;
- c) adición de un agente tampón inorgánico de pK_a estrictamente inferior a 3, preferiblemente cuyo pK_a está definido mediante la desigualdad $-2 < pK_a < 3$, más preferiblemente todavía $0 < pK_a < 3$, de manera ventajosa $0,5 < pK_a < 2,5$, a una u otra de las disoluciones preparadas en las etapas a) y/o b);
- d) puesta en contacto de las dos disoluciones preparadas en las etapas precedentes, provocando la reacción entre el ditiocarbamato soluble y el catión metálico M^{n+} y la aparición de cristales de la sal metálica del ditiocarbamato;
- e) etapa de acabado de la reacción, con agitación, durante un período de tiempo comprendido entre algunos minutos, incluso algunas decenas de minutos, y algunas horas;
- f) filtración, secado y recuperación de dicha sal metálica de ditiocarbamato.

En la presente invención se entiende por "ditiocarbamato" una sal de ácido ditiocarbámico. Por "ácido ditiocarbámico" se entiende el compuesto de fórmula $(RR')N-C(=S)-S-H$, en la cual R y R', idénticos o diferentes, se escogen independientemente uno del otro entre un átomo de hidrógeno y un radical hidrocarbonado saturado o total o parcialmente insaturado, lineal, ramificado o cíclico, que contiene de 1 a 30 átomos de carbono, entendiéndose que al menos uno de los radicales R y R' es distinto de un átomo de hidrógeno, o bien R y R' forman juntos, y con el átomo de nitrógeno al cual están unidos, un radical heterocíclico de 5, 6, 7 u 8 eslabones.

Entre los radicales hidrocarbonados saturados o total o parcialmente insaturados, lineales, ramificados o cíclicos, que tienen de 1 a 30 átomos de carbono, se pueden citar, como ejemplos no limitadores, los radicales metilo, etilo y los radicales lineales o ramificados propilos, butilos, pentilos, hexilos, heptilos, octilos, nonilos, decilos, undecilos, dodecilos, cadenas hidrocarbonadas grasas saturadas o insaturadas, fenilo, bencilo, fenetilo, naftilo y otros.

De manera no limitadora, ejemplos de ácidos ditiocarbámicos son el ácido dibencilditiocarbámico (R = R' = bencilo), el ácido pentametileno-ditiocarbámico (R y R' forman juntos el radical divalente $-CH_2(CH_2)_3CH_2-$), el ácido hexametileno-ditiocarbámico (R y R' forman juntos el radical divalente $-CH_2(CH_2)_4CH_2-$), el ácido diamilditiocarbámico, el ácido di-(2-etilhexil)ditiocarbámico, el ácido di-iso-nonilditiocarbámico, el ácido di-cocoditiocarbámico, el ácido dioleilditiocarbámico y el ácido di-seboditiocarbámico. Los ácidos ditiocarbámicos preferidos en el marco de la presente invención son aquellos para los cuales R y R' representan cada uno de ellos un radical hidrocarbonado tal como se define previamente y preferiblemente todavía más aquellos para los cuales R y R' son idénticos.

El procedimiento de la presente invención se adapta particularmente a la preparación de las sales metálicas de ácido ditiocarbámico, a partir de cualquier sal conocida de ácido ditiocarbámico soluble en agua. El procedimiento está muy especialmente adaptado a la preparación de las sales metálicas de ácidos N-aralquilditiocarbámicos, más particularmente sales metálicas de ácidos N-diaralquilditiocarbámicos. Entre estas sales, se prefieren las sales débilmente básicas, como por ejemplo las sales metálicas del ácido dibencilditiocarbámico.

El ditiocarbamato empleado en la etapa a) es una sal de ácido ditiocarbámico, siendo soluble dicha sal. Por "soluble" se entiende en el sentido de la presente invención el hecho de que un compuesto es soluble en agua, pero también es soluble en los disolventes hidro-orgánicos y/o en los disolventes orgánicos, preferiblemente en los disolventes polares, entre los cuales se pueden citar en especial los alcoholes, los glicoles, el dimetilsulfóxido, el dioxano, y otros, por ejemplo, el etanol, con una solubilidad comprendida entre 5 % y 50 %, incluyendo los extremos del intervalo, expresada en peso de compuesto respecto del peso del conjunto compuesto + disolvente, preferiblemente

entre 10 % y 30 %, incluidos los extremos del intervalo y más preferiblemente aún entre 20 % y 30 %, incluyendo los extremos del intervalo.

Ejemplos de sales de ácido ditiocarbámico solubles que se pueden emplear en el marco de la presente invención son, de manera no limitadora, las sales alcalinas o alcalinotérreas, en especial las sales de sodio, potasio, calcio, bario, pero también las sales de amonio y las sales de aminas. Entre estas sales se prefieren en particular las sales de metales alcalinos y muy especialmente las sales de sodio o de potasio.

Como se ha indicado precedentemente, las sales de ácidos ditiocarbámicos solubles empleadas en la etapa a) son bien conocidas y están disponibles comercialmente o bien se pueden preparar fácilmente a partir de modos operatorios conocidos y accesibles en los documentos de patentes, en la bibliografía científica, en los "Chemical Abstracts" o incluso en internet.

Como ejemplos no limitadores, las sales de ácido ditiocarbámico solubles se pueden obtener fácilmente a partir de aminas secundarias y de sulfuro de carbono (CS₂) en presencia de una disolución acuosa, hidro-orgánica u orgánica, de hidróxido de sodio, hidróxido de potasio, hidróxido de bario, hidróxido de amonio o incluso de amoniaco.

Preferiblemente, la sal de ácido ditiocarbámico se pone en disolución, preferiblemente en un disolvente acuoso, más preferiblemente aún en agua, en proporciones apropiadas, como se indica por ejemplo en "The dithiocarbamates and related compounds" ("Los ditiocarbamatos y compuestos relacionados"), G. D. Thorn y R. A. Ludwig, (1962), Elsevier Monographs, capítulo 2.

Por regla general, la concentración de sal de ácido ditiocarbámico soluble es de aproximadamente 10 % en peso, respecto del peso total del medio en el cual se disuelve. Una de las ventajas del procedimiento según la invención es que es posible emplear disoluciones más concentradas, típicamente en concentraciones comprendidas entre 10 % y 30 % en peso, incluyendo los extremos del intervalo, y más preferiblemente aún entre 20 % y 30 % en peso, respecto del peso total de la disolución. Se debe entender que esta concentración no puede exceder el límite de solubilidad de la sal del ácido ditiocarbámico en el disolvente considerado.

Generalmente, la cantidad de agente tampón está comprendida entre aproximadamente 0,5 % y aproximadamente 20 % respecto del peso del ditiocarbamato empleado. Se prefiere utilizar una cantidad de agente tampón comprendida entre aproximadamente 0,8 % y aproximadamente 10 % en peso respecto del peso del ditiocarbamato empleado, y más preferiblemente aún entre 1 % y 5 % en peso respecto del peso del ditiocarbamato empleado; se entiende que los intervalos de valores incluyen los extremos de los mismos.

El catión metálico Mⁿ⁺ se mezcla con un agente tampón tal como se ha definido precedentemente, preferiblemente con agitación, según cualquier medio conocido *per se* por el experto en la técnica. Por ejemplo, y según un aspecto preferido de la invención, el catión metálico Mⁿ⁺ se aporta en forma de sal metálica preparada a partir de un metal M y de al menos un ácido fuerte, preferiblemente un ácido mineral fuerte, por ejemplo, y de forma no limitadora, escogido entre los ácidos sulfúrico, clorhídrico, bromhídrico y nítrico, preferiblemente entre el ácido sulfúrico y el ácido clorhídrico. También se pueden considerar sales metálicas obtenidas a partir de ácidos débiles.

Las sales metálicas utilizadas son sales de metales pesados, tales como los que se emplean habitualmente como agentes de precipitación para la preparación de sales metálicas estables de ácidos ditiocarbámicos. De manera ventajosa, estas sales son sales metálicas que presentan una buena solubilidad en el medio disolvente previsto (agua, disolvente orgánico, o sistema agua / disolvente orgánico), es decir, una solubilidad que permite una concentración en disolución de los iones metálicos Mⁿ⁺ del mismo orden de magnitud que la concentración molar de sal de ácido ditiocarbámico soluble. En esta configuración, y sin estar sin embargo completamente adherido a la teoría, se piensa que la cinética de precipitación del ditiocarbamato metálico final es lo suficientemente rápida como para generar un gran número de cristales de pequeño tamaño. Generalmente, se observa entonces que los cristales de ditiocarbamato metálico aparecen a medida que se ponen en contacto las dos disoluciones preparadas en las etapas a) y b).

Los expertos en la técnica conocen bien tales sales de metales pesados. Ejemplos no limitadores de sales de metales pesados que se pueden emplear de manera ventajosa en el marco de la presente invención son sales de zinc, níquel, cobre, manganeso, molibdeno, paladio, arsénico, telurio, cromo, cadmio, mercurio, plomo, hierro y otros. El procedimiento de la presente invención está muy particularmente adaptado a la preparación de sales de zinc de ácidos ditiocarbámicos.

El número de moles de sal metálica Mⁿ⁺ corresponde a la estequiometría deseada, según el número de moles de sal de ácido ditiocarbámico soluble en agua, en el disolvente orgánico o en el disolvente hidro-orgánico. Por regla general, el número de moles de sal de ácido ditiocarbámico soluble corresponde a aproximadamente n veces el número de moles de catión Mⁿ⁺. Debe entenderse además que la concentración molar de la sal que tiene el catión Mⁿ⁺ depende de su solubilidad en agua, en el disolvente orgánico o en el disolvente hidro-orgánico. Por regla general, la concentración molar óptima de catión metálico Mⁿ⁺ depende de varios factores entre los que están la concentración final deseada de la sal metálica del ácido ditiocarbámico, la temperatura de la reacción o la

productividad deseada del procedimiento. Por concentración molar, se entiende el número de moles por litro de disolución.

5 Como ejemplo no limitador, en el caso del catión Zn^{2+} , éste es aportado por el sulfato de zinc (o uno de sus hidratos) en disolución en la mezcla agua y agente tampón, en concentración molar comprendida entre 0,1 y 4 moles por litro de disolución. Como se ha indicado precedentemente, la concentración molar de sal metálica debe ser, de manera ventajosa, del mismo orden de magnitud que la concentración molar de sal de ácido ditiocarbámico.

10 El catión metálico M^{n+} se puede poner en disolución en agua, en un disolvente hidro-orgánico o un disolvente orgánico, y se preferirá utilizar como medio disolvente para el catión metálico un medio disolvente de naturaleza parecida o idéntica al utilizado para solubilizar el ditiocarbamato (etapa a). Según un aspecto muy particularmente preferido, el catión metálico M^{n+} se pone en disolución en agua. Se prefiere así muy especialmente realizar el procedimiento de la invención con una disolución de ditiocarbamato en agua y una disolución de sal metálica en agua.

15 El agente tampón inorgánico (etapa c) se puede añadir en su totalidad en la disolución de ditiocarbamato preparada en la etapa a) o bien en su totalidad en la disolución de sal metálica preparada en la etapa b). De otra forma, se puede añadir una parte del agente tampón inorgánico en la disolución de ditiocarbamato y el resto del agente tampón inorgánico en la disolución de sal metálica.

20 Como se ha indicado precedentemente, la disolución obtenida en la etapa a) se pone en contacto con la disolución obtenida en la etapa b), que contiene preferentemente el agente tampón inorgánico. En un modo de realización preferido, la disolución obtenida en la etapa a) se añade progresivamente, en algunas horas, a la disolución de sal metálica que contiene el agente tampón inorgánico.

Esta puesta en contacto, bajo agitación, de las disoluciones de las etapas a) y b) con el agente tampón inorgánico de la etapa c) conduce a la precipitación (o cristalización) (etapa d) de la sal metálica del ácido ditiocarbámico esperado. A la etapa d) descrita antes sigue una etapa de acabado, que se produce bajo agitación (etapa e), comprendiendo esta fase de acabado eventualmente una fase de crecimiento de cristales.

25 La agitación se puede obtener por medio de cualquier tipo de agitador conocido por los expertos en la técnica y, por ejemplo, de forma no limitadora, por medio de un agitador de palas, preferiblemente con un agitador multi-palas, por ejemplo, tripalas. La velocidad de agitación depende de numerosos factores, entre los cuales pueden citarse la concentración y la temperatura del medio.

30 Por regla general, la velocidad de agitación está comprendida entre aproximadamente 100 revoluciones/minuto y aproximadamente 700 revoluciones/minuto, preferiblemente entre aproximadamente 300 revoluciones/minuto y aproximadamente 500 revoluciones/minuto, incluyendo los extremos de los intervalos. En el caso de un agitador de palas, la velocidad de agitación en el extremo de la pala está comprendida generalmente entre aproximadamente $0,4 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$ y aproximadamente $4,5 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$, preferiblemente entre aproximadamente $1,2 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$ y aproximadamente $3 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$, incluyendo los extremos de los intervalos.

35 El procedimiento de la invención se puede realizar a cualquier temperatura. Por razones evidentes de facilidad de realización, se prefiere sin embargo realizar el procedimiento en intervalos de temperaturas en los que los diferentes reactivos, disoluciones y medios de reacción estén en estado líquido. Además, se puede prever calentar ligeramente las disoluciones con el fin de facilitar y/o aumentar la solubilidad de las sales. Así, por ejemplo, las temperaturas que se pueden emplear en las etapas del procedimiento de la invención pueden estar comprendidas entre $0 \text{ }^\circ\text{C}$ y la temperatura de ebullición del CS_2 para la etapa a) y, para las etapas b) a f) entre $0 \text{ }^\circ\text{C}$ y la temperatura de ebullición del disolvente, preferiblemente entre la temperatura ambiente y la temperatura de ebullición del disolvente, más preferiblemente aún entre $30 \text{ }^\circ\text{C}$ y $60 \text{ }^\circ\text{C}$, más preferiblemente todavía entre $40 \text{ }^\circ\text{C}$ y $55 \text{ }^\circ\text{C}$ y mejor aún entre $45 \text{ }^\circ\text{C}$ y $50 \text{ }^\circ\text{C}$.

45 Generalmente, el procedimiento según la invención se lleva a cabo a presión atmosférica, pero no se estaría fuera del marco de la invención si el procedimiento se realizara con una ligera depresión o con una ligera sobrepresión respecto de la atmosférica. En efecto, el procedimiento de la invención no implica fases gaseosas, de modo que la presión aplicada al medio de reacción tiene muy poco efecto, e incluso ninguno.

Las etapas de puesta en contacto d) y de acabado e) se hacen particularmente fáciles debido a la presencia del agente tampón específico descrito precedentemente, el cual permite:

50 - una agitación muy fácil del medio de reacción, sin fenómenos de pegado, de espesado o de masificación; ello permite utilizar disoluciones concentradas de ditiocarbamatos solubles, típicamente con concentraciones entre 10 y 30 %, e incluso entre 20 y 30 %;

55 - un crecimiento de los cristales de la sal metálica del ácido ditiocarbámico completamente adecuado para la obtención de cristales de granulometría correspondiente al objetivo que se quiere conseguir, es decir, una granulometría comprendida entre $10 \text{ }\mu\text{m}$ y $60 \text{ }\mu\text{m}$ en volumen, incluyendo los extremos del intervalo, sin etapa adicional de molienda.

La granulometría de las sales metálicas de ácidos ditiocarbámicos obtenidas según el procedimiento de la presente invención se mide con la ayuda de un granulómetro láser de tipo MALVERN Mastersizer 2000 (<http://www.malvern.com/fr/products/product-range/mastersizer-range/mastersizer-2000/default.aspx>). Este aparato permite analizar la granulometría media en volumen D[4,3], expresada en micrómetros (µm).

- 5 Los cristales obtenidos en la etapa e) se filtran a continuación, según cualquier método conocido por los expertos en la técnica, por ejemplo, mediante un filtro-prensa, una escurridora-secadora o una centrifugadora. Luego, los cristales filtrados se secan según cualquier método conocido por los expertos en la técnica, antes de recuperarlos y utilizarlos directamente o bien almacenarlos después de su ensacado, ensilado u otro proceso de almacenamiento, sin operación adicional de molienda.
- 10 Las sales metálicas de ácidos ditiocarbámicos obtenidas mediante el procedimiento de la presente invención presentan, como se ha indicado precedentemente, una granulometría completamente adaptada, sin que sea necesario proceder a un molido adicional, para emplearlas directamente como aceleradores de vulcanización, para la vulcanización de diversos tipos de cauchos, como por ejemplo, a título no limitador, cauchos de tipo natural, de estireno-butadieno, nitrilo y butilo (véase por ejemplo "Vulcanization and Vulcanizing agents", (Vulcanización y agentes de vulcanización), W. Hoffmann (1967), Maclaren, páginas 106 y siguientes; o también: <http://nocil.com/DTechnicalNote-Vulcanization-Dec10.pdf>, página 8.

Además, el procedimiento de la presente invención permite obtener sales metálicas de ácidos ditiocarbámicos de gran pureza, típicamente superior a 96 %, que se caracterizan en especial por su color blanco.

- 20 Por último, el procedimiento de la presente invención emplea agentes tampón inorgánicos que permiten así limitar la DQO de los efluentes a valores bajos, inferiores o iguales a 10 g/l de efluentes o del orden de 45 g/kg de ditiocarbamato metálico producido.

- Se recuerda aquí que la DQO es una de las medidas principales de efluentes para las normas de rechazo. Generalmente se determina mediante colorimetría y, en el marco de la presente invención, la DQO se determina por medio de un colorímetro de tipo Hach y con el método asociado N°8000 (cf. <https://www.hach.com/asset-get.download.jsa?id=7639982260>, página 198 y siguientes.
- 25

- Expresada en g/kg de ditiocarbamato metálico producido, se ha observado que la DQO típica de los efluentes procedentes del procedimiento de la presente invención es, por regla general, típicamente inferior a un valor del orden de 45 g/kg, más generalmente está comprendida entre 9 g/kg y 27 g/kg y más generalmente aún entre 13 g/kg y 22 g/kg de ditiocarbamato metálico. Este valor de DQO depende de la concentración final de ditiocarbamato metálico y se expresa a la vez mediante la concentración por litro de efluente y por la cantidad total de DQO generada por kg de producto deseado.
- 30

Los ejemplos siguientes ilustran la invención sin limitarla.

- Ejemplo 1:** (de comparación) **Preparación del dibencilditiocarbamato de zinc (ZBEC)** utilizando uno de los agentes tampón descritos en el documento de la patente US2406960: acetato de sodio (agente tampón de pKa = 4,8)
- 35

En un reactor de vidrio de 2,5 litros de capacidad, provisto de:

- un agitador de tres palas (palas inclinadas a 45 °) de tipo Mixel de 77 mm de diámetro que giran a 400 revoluciones por minuto;
- una doble camisa que contiene un fluido termostático;
- 40 - una sonda de temperatura;
- un refrigerante alimentado por agua a 15 – 20 °C;
- un tubo de introducción unido a una bomba peristáltica y a un frasco que contiene el dibencilditiocarbamato de sodio (NaDBC),

- se añaden 300 g de una disolución de sulfato de zinc al 22,6 % en peso y 19,3 g (6 % en peso respecto de la disolución de sulfato de zinc, es decir 7,8 % respecto del peso de dibencilditiocarbamato de sodio) de acetato de sodio y se calienta esta disolución a 50 °C.
- 45

A la disolución precedente se añaden, siempre con agitación y en 4,5 horas, 1000 g de una disolución acuosa al 24,7 % en peso de dibencilditiocarbamato de sodio (NaDBC), preparada según uno de los métodos bien conocidos por los expertos en la técnica a partir de dibencilamina, disulfuro de carbono y NaOH.

- 50 La suspensión blanca y bien agitable obtenida al final de la adición se mantiene bajo agitación a la temperatura de 50 °C durante aproximadamente 2 horas y luego se filtra en un filtro cerrado de inoxidable bajo 1 bar (100 kPa) de

presión. La DQO (demanda química de oxígeno, función directa de la carga carbonada oxidable, medida con un colorímetro Hach, método número 8000, como se ha indicado precedentemente) del filtrado es de 13 g/l de filtrado, es decir 52 g/kg de ZBEC obtenido.

5 Después de lavar el producto mediante la adición de 600 ml de agua sobre el filtro y secado del producto a 90 °C en una estufa ventilada, se obtienen 277 g de un polvo blanco de 19 µm de diámetro medio en volumen, de punto de fusión 187 °C y de pureza 90 %, lo que corresponde a un rendimiento en ZBEC del 98 %.

Ejemplo 2: (según la invención) **Preparación del dibencilditiocarbamato de zinc (ZBEC)**

En un reactor de vidrio de 2,5 litros de capacidad, provisto de:

- 10
- un agitador de tres palas (palas inclinadas a 45 °) de tipo Mixel de 77 mm de diámetro que giran a 400 revoluciones por minuto;
 - una doble camisa que contiene un fluido termoprotector;
 - una sonda de temperatura;
 - un refrigerante alimentado por agua a 15 – 20 °C;
- 15
- un tubo de introducción unido a una bomba peristáltica y a un frasco que contiene el dibencilditiocarbamato de sodio (NaDBC),

se añade una disolución de 81,6 g (23,5 % en peso) de sulfato de zinc monohidratado y 5,4 g (1,6 % en peso respecto de la disolución de sulfato de zinc, es decir 2,2 % respecto del peso de dibencilditiocarbamato de sodio) de hidrogenosulfato de sodio en 260 g de agua y se calienta esta disolución a 50 °C.

20 A la disolución precedente se añaden, siempre con agitación y en 4,5 horas, 1000 g de una disolución acuosa al 24,3 % en peso de dibencilditiocarbamato de sodio (NaDBC), preparada según uno de los métodos bien conocidos por los expertos en la técnica a partir de dibencilamina, disulfuro de carbono e hidróxido de sodio.

25 La suspensión blanca y bien agitable obtenida al final de la adición se mantiene bajo agitación a la temperatura de 50 °C durante aproximadamente 2 horas y luego se filtra en un filtro cerrado de inoxidable bajo 1 bar (100 kPa) de presión. La DQO (demanda química de oxígeno, función directa de la carga carbonada oxidable, medida con un colorímetro Hach, método número 8000, como se ha indicado precedentemente) del filtrado es de 4 g/l de filtrado, es decir 18 g/kg de ZBEC obtenido.

Después de lavar el producto mediante la adición de 600 ml de agua sobre el filtro y secado del producto a 90 °C en una estufa ventilada, se obtienen 256 g de un polvo blanco de 15 µm de diámetro medio en volumen, de punto de fusión 185 °C y de pureza 97 %, lo que corresponde a un rendimiento en ZBEC del 98 %.

30 El agente tampón que ha dado, de manera muy sorprendente, los mejores resultados es el hidrogenosulfato de sodio, cuyo pKa es 2. Estos resultados son completamente inesperados y sorprendentes a la vista de lo que enseña el documento US2406960, pero conduciendo a los mismos efectos (medio de reacción muy fácilmente agitable, granulometría del producto satisfactoria, buena calidad del producto final) que los agentes tampón descritos en la técnica anterior, y en especial en el documento US2406960, en el que los pKa están comprendidos estrictamente

35 entre 3 y 6, según los autores.

De este modo, se ha constatado que la utilización de un agente tampón inorgánico, el hidrogenosulfato de sodio, permite obtener no solamente un rendimiento de ZBEC totalmente comparable al rendimiento obtenido con un agente tampón orgánico, el acetato de sodio, sino un producto final, ZBEC, de pureza mayor y con un impacto medioambiental de los efluentes rechazados reducido notablemente, del orden de 65 a 70 %.

40 Por último, la cantidad de agente tampón inorgánico necesaria es muy baja, del orden de algunos % respecto del ditiocarbamato soluble, lo que no tiene impacto sobre la economía global del procedimiento.

Ejemplo 3: (de comparación) **Preparación del dibencilditiocarbamato de zinc (ZBEC)** según el modo operatorio descrito en el documento de la patente EP1142869.

En un reactor de vidrio de 2,5 litros de capacidad, provisto de:

- 45
- un agitador de tres palas (palas inclinadas a 45 °) de tipo Mixel de 77 mm de diámetro que giran a 550 revoluciones por minuto;
 - una doble camisa que contiene un fluido termoprotector;
 - una sonda de temperatura;

ES 2 707 059 T3

- un refrigerante alimentado por agua a 15 – 20 °C,

se añaden 256 g de dibencilamina, 260 g de agua y 0,7 g de N-dodecylpirrolidona..

A la disolución precedente se añade, bajo agitación, a 20 °C en 15 minutos, una disolución de 187,2 g de sulfato de zinc heptahidratado en 1040 g de agua. Durante el curso de la adición aparece un precipitado blanquecino.

- 5 A continuación, se añaden, siempre a 20 °C, 102 g de CS₂ en 1,5 horas y luego se calienta el medio de reacción 35 minutos a 33°C. Finalmente, se neutraliza el medio de reacción mediante la adición, en 40 minutos, de una disolución de 52 g de hidróxido de sodio en 650 g de agua; la temperatura del medio pasa de 33 °C a 37 °C. Después de una hora de agitación a 36-38 °C, se filtra la suspensión sobre un filtro cerrado de inoxidable bajo una presión de 1 bar (100 kPa). La DQO (demanda química de oxígeno, función directa de la carga carbonada oxidable, medida con un colorímetro Hach, método número 8000, como se ha indicado precedentemente) del filtrado es de 1,6 g/l de filtrado, es decir 8,4 g/kg de ZBEC obtenido.
- 10

- A continuación, se lava el sólido sobre el filtro con 3 litros de agua a 80 °C antes de secarlo en una estufa bajo vacío (10 mbar; 1 kPa) a 50 °C. Se recuperan 284 g de un sólido blanquecino que contiene del orden de 15 % de dibencilamina (determinada por RMN) de 66 µm de granulometría media y que presenta un punto de fusión muy bajo, de 167 °C, característico de una baja pureza, que no conviene para las aplicaciones habituales en los cauchos, para los cuales el punto de fusión exigido es superior, generalmente, a 180 °C. El rendimiento obtenido de ZBEC es de 82 %.
- 15

20

REIVINDICACIONES

- 5 1. Utilización de un agente tampón inorgánico cuyo valor de pKa es estrictamente inferior a 3, y más particularmente cuyo valor de pKa es estrictamente superior a -2 y estrictamente inferior a 3, preferiblemente estrictamente superior a 0 y estrictamente inferior a 3, más preferiblemente aun estrictamente superior a 0,5 y estrictamente inferior a 2,5, para la preparación de un ditiocarbamato metálico y, más particularmente, para la preparación de un ditiocarbamato metálico a partir de un ditiocarbamato soluble, en agua, en un disolvente hidro-orgánico o en un disolvente orgánico, preferiblemente en agua.
- 10 2. Utilización según la reivindicación 1, en la cual el agente tampón inorgánico se escoge entre los hidrogenosulfatos de metales alcalinos o de amonio; preferiblemente el agente tampón inorgánico es el hidrogenosulfato de sodio o el hidrogenosulfato de potasio.
3. Procedimiento de preparación de un ditiocarbamato metálico, que comprende al menos las etapas siguientes:
 - 15 a) preparación de una disolución de un ditiocarbamato en agua, en un disolvente hidro-orgánico o en un disolvente orgánico;
 - b) preparación de una disolución de un catión metálico M^{n+} en agua, en un disolvente hidro-orgánico o en un disolvente orgánico;
 - 20 c) adición de un agente tampón inorgánico de pKa estrictamente inferior a 3, preferiblemente cuyo pKa está definido mediante la desigualdad $-2 < pKa < 3$, más preferiblemente todavía $0 < pKa < 3$, de manera ventajosa $0,5 < pKa < 2,5$, a una u otra de las disoluciones preparadas en las etapas a) y/o b);
 - d) puesta en contacto de las dos disoluciones preparadas en las etapas precedentes, provocando la reacción entre el ditiocarbamato soluble y el catión metálico M^{n+} y la aparición de cristales de la sal metálica del ditiocarbamato;
 - 25 e) etapa de acabado de la reacción, con agitación, durante un período de tiempo comprendido entre algunos minutos, incluso algunas decenas de minutos, y algunas horas;
 - f) filtración, secado y recuperación de dicha sal metálica de ditiocarbamato.
4. Procedimiento según la reivindicación 3, en el cual la concentración de sal de ácido ditiocarbámico está comprendida entre 10 % y 30 % en peso, incluyendo los extremos del intervalo, y más preferentemente aun
 - 30 entre 20 % y 30 % en peso, respecto del peso total de la disolución.
5. Procedimiento según la reivindicación 3 o la reivindicación 4, en el que la cantidad de agente tampón está comprendida entre aproximadamente 0,5 % y aproximadamente 20 %, respecto del peso de ditiocarbamato soluble empleado, preferiblemente entre aproximadamente 0,8 % y aproximadamente 10 % en peso
 - 35 respecto del peso de ditiocarbamato empleado y más preferiblemente aún entre 1 % y 5 % en peso respecto del peso de ditiocarbamato empleado, incluyendo los extremos del intervalo.
6. Procedimiento según una de las reivindicaciones 3 a 5, en el que se emplea una disolución de ditiocarbamato en agua y una disolución de sal metálica en agua.
7. Procedimiento según una de las reivindicaciones 3 a 5, en el que la disolución obtenida en la etapa a) se pone en contacto con la disolución obtenida en la etapa b), que contiene preferiblemente el agente tampón
 - 40 inorgánico, y preferiblemente la disolución obtenida en la etapa a) se añade progresivamente, en algunas horas, a la disolución de sal metálica que contiene el agente tampón inorgánico.