

376596



376596

| | |
|----------------------|-----------|
| SECCION TECNICA | |
| CLASIFICACION I. Y C | |
| CLASE | C-07 C-10 |
| SUBCLASE | E A |

P A T E N T E D E I N V E N C I O N

a favor de

KEMICHROM, S. A. - de nacionalidad española - con domicilio en calle Caracas nº 15, BARCELONA,

por :

"Procedimiento para la fabricación de soluciones en aceites minerales de ditiocarbamatos disustituidos de metales pesados".

=====:oOo:=====

M e m o r i a d e s c r i p t i v a



Se refiere la presente patente de invención a un nuevo procedimiento para preparar ditiocarbamatos disustituidos de metales de los grupos II, IV, V y VI, en especial de aquellos metales que por tendencia de sus sales solubles a sufrir una hidrólisis resultan difíciles de obtener por los métodos convencionales.

La novedad de este nuevo método radica, además del establecimiento de las condiciones óptimas para obtener el ditiocarbamato disustituido del metal con alto rendimiento y elevada pureza, en la introducción de un aceite mineral en la fase de reacción. Esto da lugar a la inmediata solubilización del ditiocarbamato del metal pesado en el aceite mineral, a medida que se va formando, aislándolo del medio acuoso y evitando ulteriores hidrólisis que podría experimentar. Así resultan los ditiocarbamatos disustituidos, disueltos en aceite mineral, útiles ya como aditivos para aceites lubricantes a los que mejoran sus propiedades de extrema presión y actuando también como agentes antioxidantes, antienviejecimiento y conservadores de las propiedades específicas del aceite final.

Por otra parte, para que el producto final sea soluble en aceite mineral, se elige para la reacción una amina secundaria cuya cadena sea suficientemente larga para impartir esta propiedad al producto final. Ejemplos de aminas secundarias aptas para que el producto final sea fácilmente soluble en aceites minerales son: las dibutilaminas; las diamilaminas; la dicitclohexilamina; las hexilaminas; la 2-etil-hexilamina ... etc. Como es lógico también pueden ser aminas secundarias mixtas, como: amil-ciclohe-



xilamina ... etc.

Como ya es sabido, la reacción del sulfuro de carbono con aminas secundarias y álcalis da lugar a la formación de los ditiocarbamatos disustituidos. Estos, con una sal soluble del metal pesado darán lugar a la formación de los ditiocarbamatos del metal correspondiente. El problema estriba en esta segunda etapa, debido a la tendencia a hidrólisis que experimentan las sales solubles de metales pesados (comprendiendo por tales los de los grupos II, IV, V y VI, especialmente: antimonio, hierro, telurio, zirconio, molibdeno, estaño, plomo, cadmio, zinc, etc. ...). Si bien esta hidrólisis puede evitarse a pH bajos, por adición de exceso de ácido, en estas condiciones se destruye el ditiocarbamato disustituido alcalino previamente formado (invirtiéndose la primera reacción, liberándose sulfuro de carbono y la amina secundaria en forma de sal de amonio). Aquí es donde resalta la utilidad y novedad de este invento, realizando el proceso de formación del ditiocarbamato disustituido de metal pesado, en unas condiciones tales que tenga lugar con alto rendimiento, consiguiéndose además una elevada pureza en el producto final.

De evitarse el exceso de ácido, precipitan sales básicas o hidróxidos del metal pesado, que impurifican el producto acabado y bajan extraordinariamente el rendimiento.

Este nuevo procedimiento, objeto de la presente invención, evita todos estos inconvenientes, a base de



operar de la siguiente manera, para el caso de un dialquil ditiocarbamato de antimonio, por ejemplo.

Partiendo de óxido de antimonio III, con ácido clorhídrico en exceso se prepara una solución acuosa de tricloruro de antimonio, en medio fuertemente ácido. Previamente se ha preparado una solución acuosa de dialquil ditiocarbamato sódico, por reacción de sulfuro de carbono, la dialquilamina e hidróxido sódico en solución acuosa. A la solución del dialquil ditiocarbamato se le agrega aceite mineral en cantidad suficiente, y luego la solución de ácido de tricloruro de antimonio muy lentamente, pero conjunta y simultáneamente se va agregando una solución al 15 % de hidróxido sódico, con fuerte agitación, de modo que ambas soluciones compensen el pH que ha de mantenerse siempre entre 10 y 11. La temperatura debe mantenerse entre 20° y 30°C. De este modo, a medida que se va formando el dialquilditiocarbamato de antimonio insoluble pasa a disolverse en el aceite mineral, quedando así protegido frente a la acción de los reactivos. Finalizando las adiciones, se agita una hora más y luego se eliminan las aguas salinas, se lava el producto con agua y se deshidrata el aceite por los métodos convencionales (ya sea al vacío o con un agente deshidratante como el sulfato de magnesio anhidro). La solución en aceite del dialquil ditiocarbamato de antimonio, se filtra para dar ya el producto final.

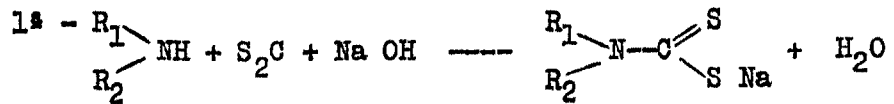
Análogamente y eligiendo convenientemente el pH adecuado para cada metal se preparan las soluciones en



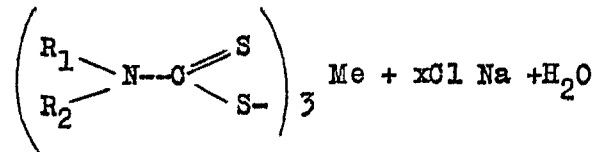
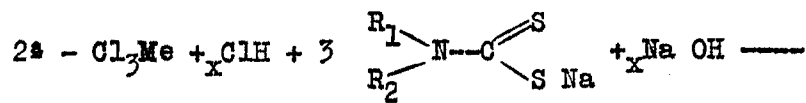
aceite de los dialquil, diaril o alquil-aril ditiocarbama-
tos de: plomo, estaño, molibdeno, zirconio, telurio, zinc,
etc.

Las reacciones que tienen lugar son las siguientes:

5



10



15

en que Me es un metal de los grupos II, IV, V y VI en espe-
cial uno de los ya mencionados, R₁ y R₂ son los radicales
arilo o alquilo, iguales o distintos, de cadena con 4 o
más C, para dar la solubilidad en aceite requerida al pro-
ducto final.

20

En muchos casos la reacción puede tener lugar di-
rectamente según la reacción 1^a en medio aceite mineral sus-
tituyendo al hidróxido alcalino por un óxido u hidróxido
del metal deseado.

25

A continuación, se describen más detalladamente
varios ejemplos del objeto de esta invención, pero sin ca-
rácter limitativo alguno.



E J E M P L O 1

Preparación del diaril ditiocarbamato de antimonio.

En un reactor equipado con un agitador de gran eficacia y de sistema de refrigeración por circulación de agua fría se introducen 60 moles de diamilamina, 3.000 moles de agua y se va añadiendo lentamente 60 moles de sulfuro de carbono, de manera que la temperatura no sobrepase los 30°C. A continuación, se añaden 60 moles de sosa cáustica en solución al 30 %, sin permitir que la temperatura alcance los 30 °C. Se mantiene una hora más en estas condiciones y se añaden 30 Kgs. de un aceite mineral de baja viscosidad, de tipo parafínico.

En otro recipiente se tratan 10 moles de óxido de antimonio III con 80 moles de ácido clorhídrico en solución al 20 %, calentando si es preciso. Esta solución se va agregando sobre la primera, de diarilditiocarbamato sódico, simultáneamente con una solución de sosa cáustica al 15 % de tal manera que el pH durante las adiciones se mantenga entre 10 y 11. La agitación debe ser muy buena para mantener el aceite en suspensión y la temperatura debe mantenerse por debajo de 30 °C.

Se sigue agitando, y calentando el conjunto hasta 50-60 °C. Se detiene la agitación, decantándose las aguas salinas y lavando la fase aceitosa 2-3 veces con agua a 40-50 °C;

La capa aceitosa, se deshidrata con sulfato magnésico y se filtra en caliente.



E J E M P L O 2

Análogo al anterior pero utilizando el tartrato de antimonio como sal soluble de éste.

E J E M P L O 3

5 Análogo al ejemplo 1, pero utilizando sales solubles en agua de: zinc, plomo, molibdeno, circonio, bismuto; obteniéndose soluciones en aceite de los diarilditiocarbamatos de: zinc, plomo, molibdeno, zirconio y bismuto.

E J E M P L O 4

10

Análogo a los ejemplos 1 y 3, pero sustituyendo la diamilamina por otras aminas secundarias, simples, o mixtas, como: dibutilamina, dicitclohexilamina, dihexilamina, butil ciclohexilamina; obteniendo soluciones en aceite de los di-
15 butil ditiocarbamatos, dicitclohexil ditiocarbamato, dihexil-
ditiocarbamatos, butil ciclohexil ditiocarbamatos de : antimonio, zinc, plomo, molibdeno, zirconio y bismuto.

E J E M P L O 5

20

Análogo al ejemplo 4 pero sustituyendo el álcali por el óxido hidróxido del metal deseado.

Debe entenderse que en la aplicación práctica de este procedimiento, podrán variar todos aquellos detalles que no alteren las características esenciales del mismo, las cua-
25 les se resumen a continuación.



N O T A

Se reivindica como objeto de la presente patente de invención :

- 5 1. - Procedimiento para la fabricación de soluciones en aceites minerales de ditiocarbamatos disustituidos de metales pesados, especialmente de metales de los grupos II, IV, V y VI, caracterizado por la introducción del aceite mineral en cantidad adecuada en la fase de reacción entre un ditiocarbamato disustituido alcalino y una sal
- 10 soluble de un metal de los grupos II, IV, V y VI, de manera que a medida que se va formando el ditiocarbamato disustituido del metal pesado se solubiliza en el aceite mineral que lo aísla del medio acuoso y evita su ulterior hidrólisis.
- 15 2. - Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado por efectuar la reacción a temperatura comprendida entre 20 y 30 °C, y manteniendo el pH al valor adecuado a cada metal para obtener el ditiocarbamato disustituido de metal pesado final con alto rendimiento y elevada
- 20 pureza.
- 25 3. - Procedimiento según las reivindicaciones anteriores, en el que se obtiene previamente el ditiocarbamato disustituido alcalino por reacción entre una amina secundaria, sulfuro de carbono y un álcali, caracterizado porque el grupo dialquil, diaril o alquil-aril de la amina secundaria empleada tiene una magnitud molecular suficientemente grande para conferir la solubilidad en aceite al ditiocarbamato disustituido de metal pesado final.



4. - Procedimiento según la reivindicación 3, caracterizado porque cada uno de los radicales alquilo o arilo de la amina secundaria empleada tiene una cadena de al menos cuatro carbonos.

5 5. - Procedimiento según las reivindicaciones anteriores, caracterizado por sustituir la sal soluble del metal pesado por el óxido o el hidróxido del mismo metal.

10 6. - Procedimiento para la fabricación de soluciones en aceites minerales de ditiocarbamatos disustituidos de metales pesados.

Esta memoria consta de nueve hojas, escritas por una sola cara.

BARCELONA, 6 de febrero de 1970.

P. A.

Fig. 1

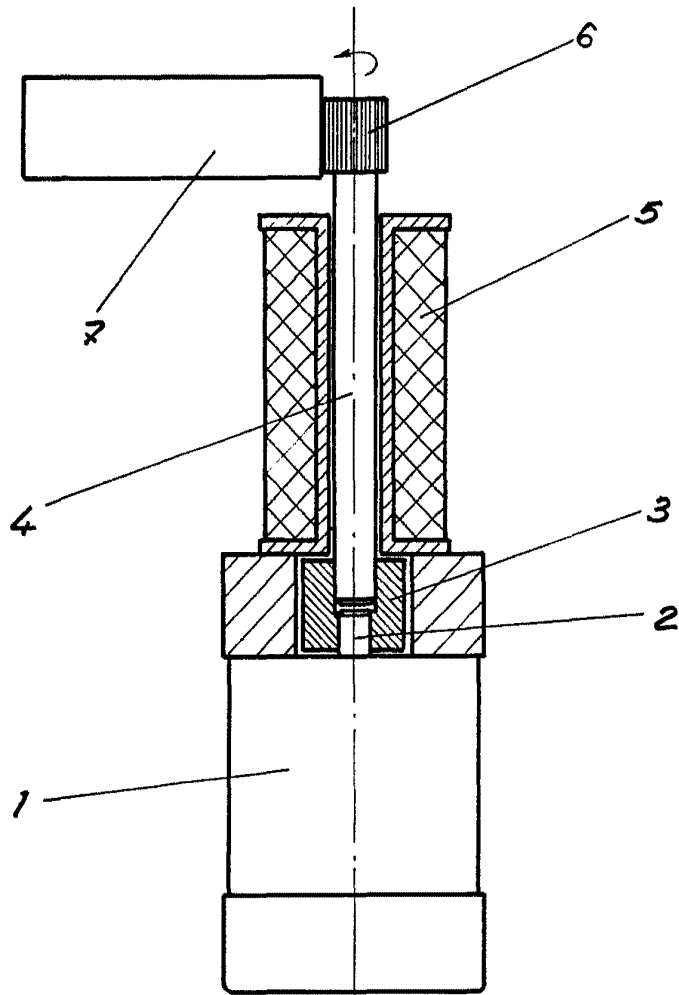
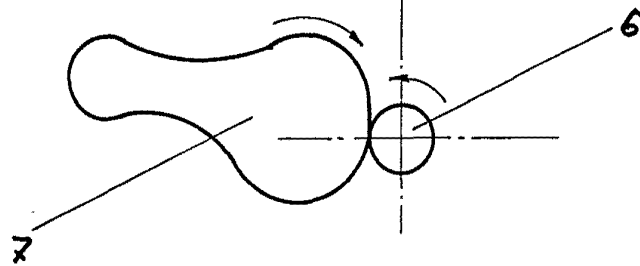


Fig. 2



POR AUTORIZACION:

[Handwritten signature]

ESCALA VARIABLE



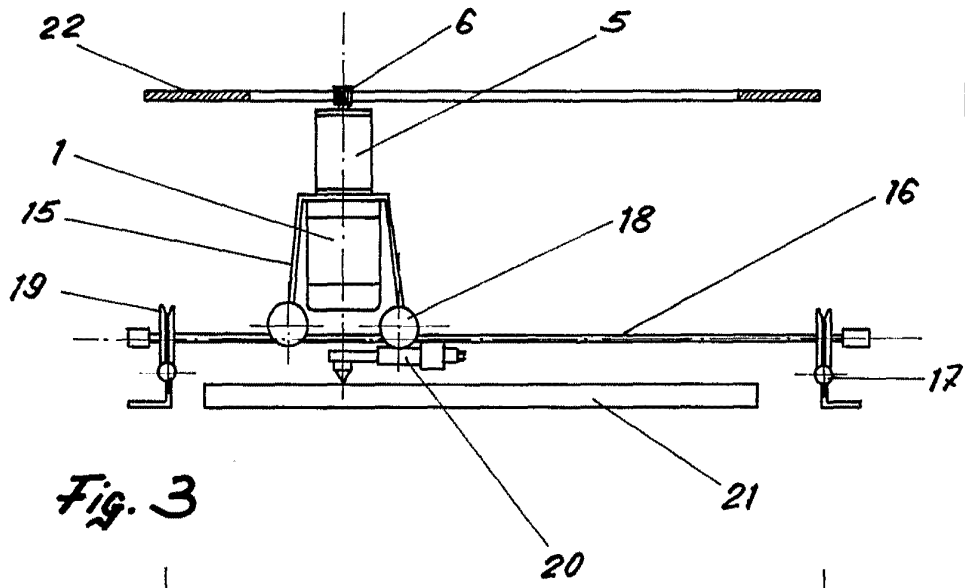


Fig. 3

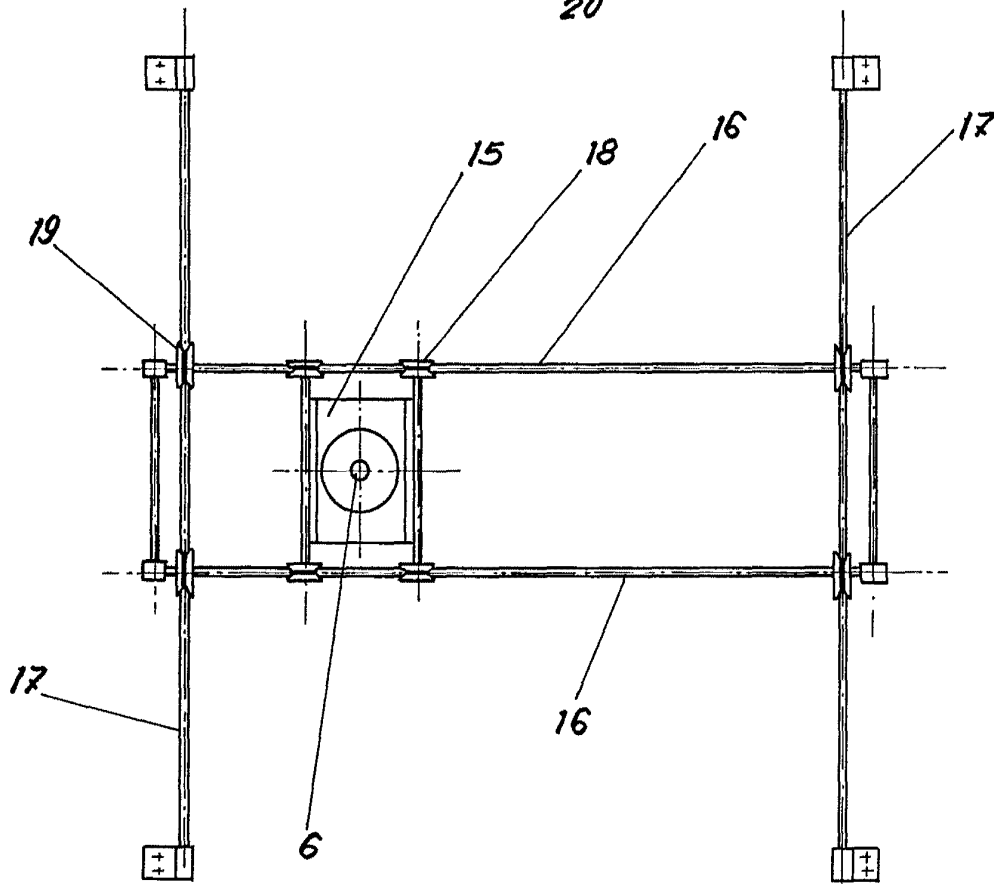


Fig. 4

DE AUTORIZACIÓN

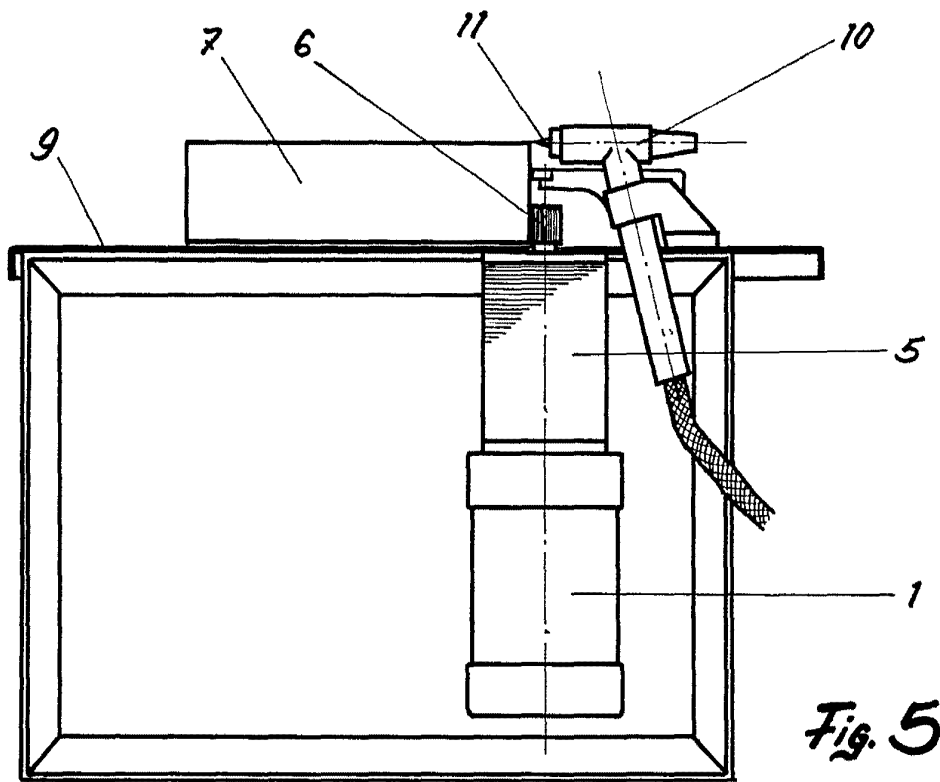


Fig. 5

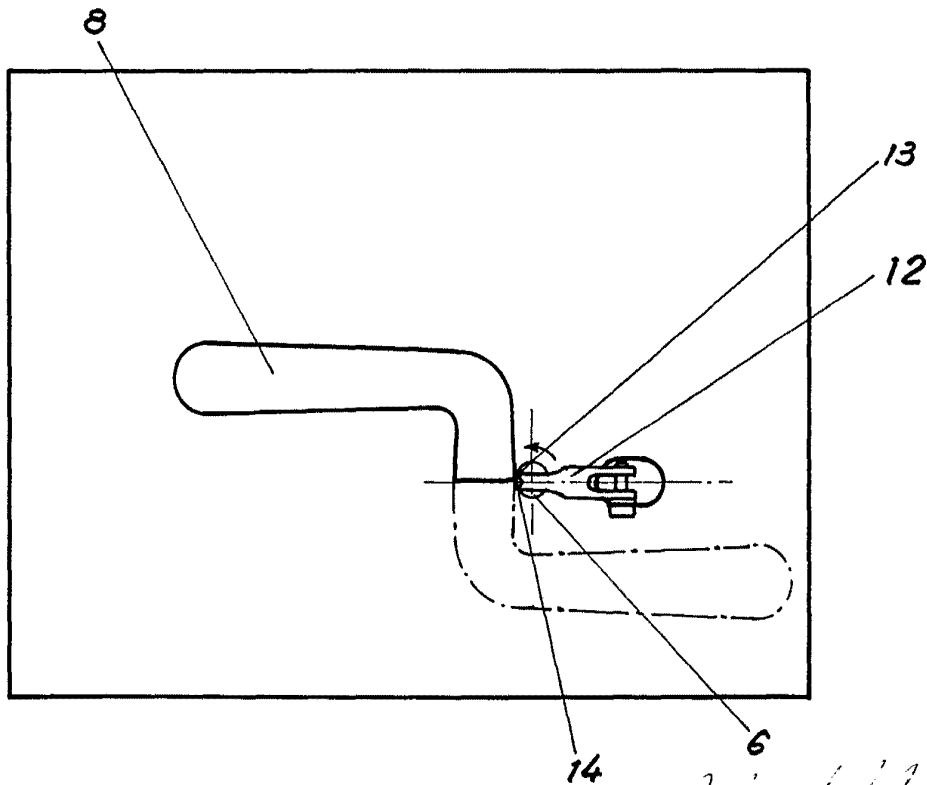


Fig. 6

FOR AUTHORIZATION

ESCALA VARIABLE