



República Federativa do Brasil  
Ministério do Desenvolvimento, Indústria  
e do Comércio Exterior  
Instituto Nacional da Propriedade Industrial.

(21) **PI 1004397-7 A2**



\* B R P I 1 0 0 4 3 9 7 A 2 \*

(22) Data de Depósito: 05/07/2010  
(43) Data da Publicação: 17/04/2012  
(RPI 2154)

(51) *Int.Cl.:*  
C07D 285/125

**(54) Título:** PROCESSO PARA A PREPARAÇÃO DE BIS-(DIMERCAPTOTIADIAZOL)

**(73) Titular(es):** MLPC International

**(72) Inventor(es):** Carole Couchariere, Dominique Bonhomme, Jean-Yves Ehlinger, Thierry Aubert

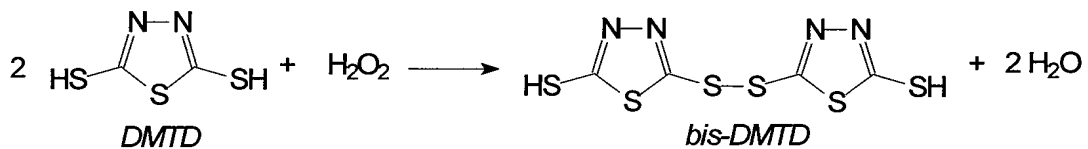
**(57) Resumo:** PROCESSO PARA A PREPARAÇÃO DE BIS-(DIMERCAPTOTIADIAZOL). A presente invenção refere-se a um processo de preparação de bis-(dimercaptotiazol), mais particularmente de 5,5' -ditiobis-( 1,3,4-tiazol-2-tiol), sendo o referido processo realizado num reator único e permitindo uma preparação com rendimentos melhorados e mais respeitador do ambiente.

“PROCESSO PARA A PREPARAÇÃO DE BIS-(DIMERCAPTOTIADIAZOL)”

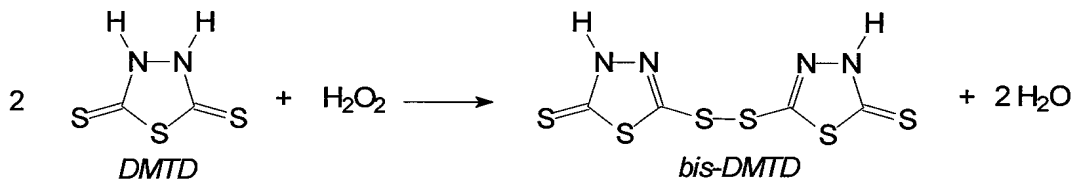
A presente invenção refere-se a um processo melhorado de preparação de bis-(dimercaptotiadiazol), abreviadamente bis-DMTD, mais particularmente de 5,5'-ditiobis-(1,3,4-tiadiazol-2-tiol), igualmente denominado 5,5'-ditiobis-(1,3,4-tiadiazol-2(3H)-tiona), sob a sua forma tautomérica, permitindo o referido processo uma preparação com rendimentos melhorados e mais respeitadora do ambiente.

A preparação de bis-DMTD é conhecida desde há inúmeros anos e está descrita, por exemplo, no pedido de patente CN-A-101096366.

Assim, a síntese de bis-DMTD é realizada por oxidação de 2,5-dimercapto-1,3,4-tiadiazol (ou DMTD, CAS nº 1072-71-5), por exemplo, com o peróxido de hidrogênio, de acordo com a seguinte equação química:



podendo esta reação ser escrita igualmente, fazendo aparecer as formas tautoméricas:



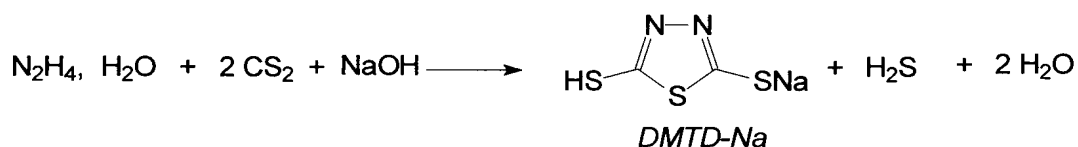
Esta reação foi objeto de um grande número de estudos, como por exemplo, o publicado em 2006 no pedido de patente US 2006/0168741, e mostrando, entre outros, a dificuldade de se obter seletivamente o bis-DMTD, quer dizer, minimizando a formação do dímero cíclico ou a formação de oligómeros, ou mesmo de polímeros.

Todavia, todos estes estudos são fundados na utilização, como produto de partida, do 2,5-dimercapto-1,3,4-tiadiazol (DMTD).

Ora, é bem conhecido que a reação de síntese do DMTD

origina efluentes aquosos, nos quais uma quantidade não negligenciável do DMTD está dissolvida. A solubilidade na água do DMTD é de cerca de 8 g/L a 30 g/L, em função das condições de temperatura e de pH, o que provoca uma perda de rendimento, mas também, e sobretudo, um tratamento oneroso dos efluentes para reduzir o seu teor muito importante em matéria orgânica oxidável, medido pela Exigência Química em Oxigênio (DCO), que é geralmente da ordem de cerca de 15 g/L a 60 g/L.

Com efeito, a síntese do DMTD é geralmente realizada a partir de hidrazina e de sulfeto de carbono, em solução aquosa, de acordo com a seguinte equação química:



sendo em seguida o sal de sódio do DMTD (DMTD-Na) acidificado ao DMTD, por meio de uma solução aquosa ácida, por exemplo, o ácido sulfúrico em solução aquosa.

Há, portanto, hoje em dia, uma necessidade referente a um processo de preparação do bis-DMTD que seja seletivo e mais respeitador do ambiente, em relação aos processos existentes.

Assim, um primeiro objetivo da presente invenção é propor um processo de síntese do bis-DMTD o mais seletivo possível, e com rendimentos o mais elevados possível.

Um outro objetivo da presente invenção é propor um processo de síntese do bis-DMTD o mais respeitador possível do ambiente, e em particular um processo de síntese cujos efluentes produzidos estejam mais fracamente carregados em produtos orgânicos, necessitando por consequência dos tratamentos dos referidos efluentes com custos menores.

A requerente desenvolveu agora um processo que permite atingir, na totalidade ou pelo menos em parte, os objetivos acima citados,

graças ao processo da invenção que é pormenorizado no seguimento da presente exposição.

5 A invenção refere-se a um processo de preparação do bis-DMTD, no qual o intermediário de síntese DMTD, obtido em suspensão em água (com uma solubilidade de cerca de 8 g/L a 30 g/L em função das condições de temperatura e de pH, como foi indicado anteriormente) não é isolado, o que não origina, portanto, efluentes aquosos fortemente carregados em DMTD, que dão origem a uma DCO importante.

10 O processo da invenção é assim realizado num só reator («one pot reaction») por introdução das matérias-primas (hidrazina e sulfeto de carbono) e recuperação do produto final, o bis-DMTD.

15 De maneira surpreendente em relação ao estado da técnica, em que a síntese «one pot» não é privilegiada, o processo de acordo com a presente invenção, sem isolamento do DMTD intermediário, conduz à obtenção do bis-DMTD com bons rendimentos, assim como uma grande seletividade. Além disso, o produto final obtido é de uma grande pureza, o que é raramente o caso em tais sínteses «one pot», em que as impurezas originadas nas primeiras etapas não são eliminadas.

20 Mais precisamente, a presente invenção refere-se a um processo de preparação do bis-DMTD, compreendendo pelo menos as seguintes etapas reativas:

- a) a reação da hidrazina  $N_2H_4$  com sulfeto de carbono  $CS_2$ , em meio básico;
- b) a acidificação do meio reativo;
- 25 c) a oxidação do meio reativo;
- d) a recuperação e a purificação eventual do bis-DMTD formado.

A etapa a) é realizada em fase aquosa, por exemplo, em água. A utilização de uma fase hidro-orgânica pode ser considerada, mas não é

preferida, por causa das dificuldades de tratamento destes efluentes hidro-orgânicos e orgânicos no final da reação, e do seu impacto no ambiente.

5 A hidrazina utilizada pode ser de qualquer tipo, e prefere-se utilizar o monohidrato de hidrazina  $N_2H_4 \cdot H_2O$ . Da mesma maneira, não existe qualquer especificação particular quanto à natureza do sulfeto de carbono  $CS_2$  utilizado, a não ser as precauções de emprego habituais ligadas à utilização deste produto.

De acordo com um modo de realização preferido, as matérias-primas utilizadas no processo da presente invenção compreendem um teor em metais dissolvidos o menor possível, ou mesmo são isentas de metais dissolvidos. De acordo com um modo de realização mais particularmente preferido, os teores em metais dissolvidos nas matérias-primas são inferiores a 300 ppm, vantajosamente inferiores a 200 ppm, e muito vantajosamente inferiores a 100 ppm.

15 A relação molar sulfeto de carbono/hidrazina ( $CS_2/N_2H_4$ ) pode variar dentro de grandes proporções, e fica vantajosamente compreendida entre 1,8 e 4,0, de preferência entre 2,0 e 3,0, de preferência ainda entre 2,0 e 2,5, de maneira inteiramente preferida entre cerca de 2,2 e 2,4.

20 Esta primeira etapa da reação entre a hidrazina e o sulfeto de carbono é realizada em meio básico, por exemplo, na presença de uma base forte, mineral ou orgânica, de preferência mineral. De preferência ainda, a base mineral é um hidróxido alcalino ou alcalino-terroso, sendo o hidróxido de sódio preferido, notadamente em virtude do seu baixo custo.

25 A quantidade de base no meio reativo pode igualmente variar dentro de grandes proporções. Geralmente, a relação molar base/hidrazina fica compreendida entre 0,8 e 1,5, de preferência entre cerca de 1,0 e 1,2.

De acordo com um aspeto preferido, o sulfeto de carbono é adicionado lentamente à solução aquosa básica de hidrazina, a uma temperatura compreendida entre 20°C e 45°C de preferência, por exemplo, a

cerca de 40°C.

Após a adição do sulfeto de carbono, a temperatura da reação pode ser ajustada de acordo, notadamente, com a cinética da reação desejada. Assim, a temperatura da reação pode ser fixada num valor compreendido entre 0°C e 100°C, por exemplo, em cerca de 98°C.

Esta primeira etapa é geralmente realizada à pressão atmosférica, mas não se exclui o fato de se trabalhar sob pressão, ou ainda sob um ligeiro vácuo. De maneira particularmente vantajosa, esta etapa, assim como o conjunto do processo, é realizada sob uma atmosfera inerte, por exemplo, sob nitrogênio.

A reação entre a hidrazina e o sulfeto de carbono conduz à formação de um sal de DMTD, não isolado, com a liberação de sulfeto de di-hidrogênio, que pode ser vantajosamente absorvido, de acordo com qualquer método conhecido dos peritos na técnica e, por exemplo, num recipiente contendo uma solução aquosa de hidróxido de sódio.

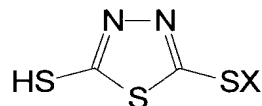
Após o resfriamento do meio reativo no seguimento da etapa a), o sal de DMTD é acidificado, no interior do mesmo reator de síntese, em DMTD.

Esta etapa b) de acidificação é realizada sob a ação de um ácido, geralmente um ácido forte, mineral ou orgânico, de preferência mineral, tal como, por exemplo, o ácido sulfúrico, o ácido nítrico ou o ácido clorídrico, de preferência o ácido sulfúrico.

Deverá ser utilizada, de preferência, uma solução de ácido em água para a realização desta etapa. A concentração em ácido pode variar dentro de grandes proporções, de acordo com a natureza da base utilizada na etapa a), e consoante o pH do meio reativo.

De preferência, a quantidade de ácido adicionada ao meio reativo é tal que o pH do meio seja inferior a 5, de preferência inferior a 4, mais especificamente compreendido entre 0 e 4.

De acordo com uma variante, a quantidade de ácido adicionada é a necessária e suficiente para acidificar o meio reativo, mantendo ao mesmo tempo o DMTD formado sob a forma de mono-sal de DMTD, compreendendo uma função -SH livre, e uma função -SX, em que X representa o contra-íon da base utilizada na etapa a), como é ilustrado pela seguinte fórmula:



A título de exemplo, quando a base utilizada na etapa a) é o hidróxido de sódio, X representa o átomo de sódio Na. A utilização do mono-sal acima na etapa c) de oxidação ao bis-DMTD, definida mais abaixo, apresenta as vantagens descritas no pedido de patente US 2006/168741, permitindo melhorar a seletividade da formação do dímero do DMTD, diminuindo os riscos de formação de polímeros superiores e de dímeros cíclicos.

A etapa b) é geralmente realizada à temperatura ambiente, e pode ser necessário, mas não obrigatório, resfriar o meio reativo, para manter a temperatura próxima da do ambiente, durante a adição da solução ácida.

No seguimento desta etapa de acidificação, o meio reativo, contendo principalmente DMTD maioritariamente em suspensão na água, e uma parte em solução na água, passa diretamente, sempre no mesmo reator, sem isolamento nem secagem do DMTD intermediário, na etapa c) de oxidação do DMTD a bis-DMTD.

Para este efeito, adiciona-se ao meio reativo uma quantidade de um agente oxidante, que pode ser de qualquer tipo utilizado geralmente neste domínio e é escolhido, por exemplo, entre os peróxidos, tais como o peróxido de hidrogênio (água oxigenada), os perácidos orgânicos ou minerais, e notadamente o ácido peracético, e as misturas entre si ou com ácidos fortes, por exemplo, as misturas peróxido de hidrogênio/ácidos fortes, tais como os

ácidos sulfúrico ou clorídrico.

Prefere-se utilizar o peróxido de hidrogênio como agente oxidante. A utilização de ácido peracético libera, após a reação, ácido acético nos efluentes, aumentando então a carga de DCO. Todavia, esta carga de DCO devida à presença de ácido acético pode ser facilmente abatida por tratamento clássico dos efluentes (por exemplo, estação de depuração). Este tratamento de efluentes carregados de ácido acético é, bem entendido, muito mais fácil do que o tratamento dos efluentes carregados de DMTD observados com os processos clássicos conhecidos da técnica anterior.

10 O agente oxidante preferido para o processo da presente invenção é a água oxigenada (peróxido de hidrogênio) numa concentração compreendida entre 30% e 70%, por exemplo, cerca de 35% em peso.

A relação molar agente oxidante/DMTD fica geralmente compreendida entre 0,35:1 e 0,65:1, de preferência a relação molar fica 15 compreendida entre 0,45:1 e 0,55:1. Uma relação molar abaixo de 0,45:1 pode ser insuficiente para assegurar a conversão mais completa possível do DMTD a bis-DMTD, sem originar subprodutos, enquanto uma relação molar acima de 0,55:1 pode conduzir à formação de subprodutos não desejados, tais como produtos de polimerizações do DMTD.

20 Para a etapa de oxidação, o agente oxidante é adicionado ao meio reativo proveniente da etapa b) e a reação de oxidação é realizada a uma temperatura geralmente compreendida entre 10°C e 100°C, de preferência entre 35°C e 65°C, e de maneira muito particularmente preferida entre 50°C e 55°C.

25 Tal como para as etapas anteriores, a etapa de oxidação é de preferência e vantajosamente realizada à pressão atmosférica, de maneira preferida sob atmosfera inerte.

O bis-DMTD formado apresenta-se sob a forma de partículas finas. Pode igualmente ser vantajoso adicionar ao meio reativo, durante ou

após a reação de oxidação, um agente de processamento, permitindo uma recuperação mais fácil do precipitado de bis-DMTD, porque permite limitar o caráter pulverulento do pó final e, portanto, facilitar a sua utilização.

Os agentes de realização podem ser de qualquer tipo, e são bem conhecidos dos peritos na técnica. Os agentes de realização particularmente apropriados são, por exemplo, os óleos, vantajosamente do tipo dos óleos naftênicos ou parafínicos, em particular o óleo «85 NEUTRAL SOLVENT» da empresa Total.

A quantidade do agente de processamento pode variar dentro de grandes proporções e os peritos na técnica saberão adaptar esta quantidade às necessidades específicas resultantes da síntese realizada. Em regra geral, a quantidade do agente de processamento fica compreendida entre 0,01% e 10% em peso em relação à massa esperada de bis-DMTD formado, de preferência, e notadamente quando o agente de realização é um óleo, como foi indicado anteriormente, a quantidade ponderal adicionada fica compreendida entre 0,1% e 5% da massa esperada de bis-DMTD, de preferência ainda entre 1% e 3%.

O processo de acordo com a invenção pode ser realizado vantajosamente na presença de pelo menos um agente tensoativo, de preferência não iônico, tal como, por exemplo, o Tergitol™ 15-S-5 da empresa Dow Chemicals.

A quantidade do agente tensoativo fica geralmente compreendida entre 0,01% em peso e 10% em peso, de preferência entre 0,1% e 5%, de preferência ainda entre 0,1 e 1%, da massa esperada de bis-DMTD.

O produto final esperado, sob a forma de precipitado no meio reativo, da fase aquosa, ou mesmo hidro-orgânica, é assim recuperado de acordo com métodos clássicos conhecidos neste domínio, por exemplo, escolhidos entre uma ou várias das seguintes operações: decantação, filtração,

centrifugação, enxaguação, prensagem, e outras.

O bis-DMTD obtido sob a forma sólida pode ser em seguida lavado, vantajosamente com água, notadamente com o fim de eliminar as impurezas solúveis em água, tais como os sulfatos e os hidrogenossulfatos. O bis-DMTD pode ser, se se desejar ou se for necessário, purificado de acordo com qualquer método clássico de purificação conhecido dos peritos na técnica e, por exemplo, por recristalização num ou vários solventes apropriados.

Por fim, o bis-DMTD é vantajosamente secado, por exemplo, sob vácuo ou sob corrente de ar, eventualmente em associação com uma temperatura compreendida vantajosamente entre 50°C e 150°C, de preferência entre 60°C e 110°C, de preferência ainda entre 70°C e 90°C, antes do eventual acondicionamento, notadamente para armazenagem e transporte do produto acabado.

O processo da presente invenção apresenta a vantagem de utilizar na reação de oxidação, ao mesmo tempo, o DMTD sólido em suspensão e o DMTD solúvel na água, com um teor de conversão quase total do DMTD, sem resíduos ou somente com muito pequenas quantidades de DMTD residuais nos efluentes provenientes da reação.

Além disso, sendo o bis-DMTD quase insolúvel na água, os efluentes assim produzidos quando do processo da invenção, inclusive as águas-mães resultantes da recuperação, não contêm nem DMTD nem bis-DMTD, ou contêm somente vestígios destes produtos: daqui resulta que a quantidade de matérias orgânicas nestes efluentes (DCO) é muito baixa, geralmente inferior a 10 g/L, mais geralmente inferior a 5 g/L, ou mesmo inferior a 2 g/L, contrariamente aos processos clássicos realizados em duas etapas, cujo teor em DCO nos efluentes se eleva geralmente a valores superiores a 15 g/L.

A exigência química em oxigênio (D.C.O.) da água é definida como sendo a massa por volume de oxigênio equivalente à massa de

dicromato de sódio consumida nas condições operacionais dadas para a oxidação das matérias oxidáveis na água. A medição da DCO pode ser efetuada de acordo com qualquer método conhecido dos peritos na técnica, em particular de acordo com o método de referência ISO 15705:2002.

5 O processo da invenção permite, portanto, evitar a rejeição de efluentes carregados de DMTD e, por consequência, uma perda do intermediário de síntese. Isto conduz a ganhos de rendimentos não negligenciáveis em relação às sínteses da técnica anterior, sendo a totalidade de DMTD formado como intermediário utilizada na reação de oxidação que  
10 conduz ao bis-DMTD.

Assim, e de acordo com as concentrações do meio reativo utilizadas, os ganhos em rendimento, baseados no número de moles de bis-DMTD formados em relação ao número de moles de hidrazina utilizados na partida, são da ordem de 5% a 10%, ou mesmo superiores.

15 O processo de acordo com a presente invenção está, por consequência, perfeitamente adaptado a uma produção industrial, e tanto mais quanto mais o referido processo «*one pot*» permitir obter o bis-DMTD com uma pureza elevada, geralmente superior a 96%, mais geralmente superior a 98%, ou mesmo superior a 99%.

20 O bis-DMTD preparado de acordo com o processo da presente invenção tem aplicação em numerosos domínios, notadamente em virtude das suas propriedades anti-desgaste, da sua boa resistência às temperaturas e pressões elevadas.

Assim o bis-DMTD pode ser utilizado vantajosamente como  
25 agente anti-desgaste nos lubrificantes, por exemplo, para óleos de motores, os fluidos de resfriamento, os óleos de trabalho de metais, e de um modo mais geral em todos os tipos de óleo suscetíveis de ser submetidos a temperaturas e/ou pressões elevadas.

O bis-DMTD apresenta igualmente propriedades anti-

oxidantes e pode assim ser utilizado num grande número de aplicações, tais como, por exemplo, as definidas acima, mas também em revestimentos, notadamente pinturas, lacas, vernizes, e noutros produtos formando película, notadamente de base aquosa, e em particular para o revestimento de peças metálicas (construção, caixilharia, ferragens, serralharia), e na produção de dispositivos eletroquímicos, tais como pilhas (químicas recarregáveis, de combustão, e outras), acumuladores, condensadores, células de eletrólise ou de galvanoplastia, para citar apenas algumas dentre elas, e sem introduzir qualquer limitação.

10 A presente invenção é agora ilustrada por meio do exemplo que se segue e que não apresenta nenhum objetivo limitativo face ao âmbito da presente invenção, âmbito de resto definido pelas reivindicações anexas.

Exemplo de síntese do bis-DMTD:

Etapa a)

15 Adicionam-se a um reator vitrificado ou em aço inox de 16 m<sup>3</sup>, previamente tornado inerte com nitrogênio, e munido de um sistema de agitação, 4000 litros de água, 800 kg de hidrato de hidrazina monoidratada e 1300 kg de solução aquosa de hidróxido de sódio a 50% em peso. A temperatura sobe a cerca de 30°C.

20 Adiciona-se em seguida, em cerca de 10 horas, 2900 kg de sulfeto de carbono a uma temperatura compreendida entre 36°C e 40°C. O sulfeto de di-hidrogênio liberado durante a reação é absorvido por absorção/reação numa solução aquosa de hidróxido de sódio.

25 Aquece-se progressivamente o meio reativo a cerca de 98°C e realiza-se um “*stripping*” com nitrogênio a esta temperatura, durante 5 horas. Resfria-se em seguida o meio reativo a 20°C, depois adiciona-se 2000 L de água.

Etapa b)

Sempre sob agitação e sob nitrogênio, adiciona-se 2200 kg de

ácido sulfúrico a 42%, mantendo ao mesmo tempo a temperatura a 20°C.

Etapa c)

Adiciona-se então 770 kg de peróxido de hidrogênio (H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>) aquoso a 35%, mantendo a temperatura entre 50°C e 55°C, depois mantém-se a agitação durante 2 horas a 50°C.

Etapa d)

Adiciona-se então 36 kg de óleo “85 NEUTRAL SOLVENT” da empresa Total, em seguida filtra-se o produto numa secadora; o produto é lavado com água, depois é secado sob vácuo a 70°C. Recupera-se 2240 kg de bis-DMTD, de ponto de fusão 162-164°C e de pureza 98% (rendimento = 92%).

A DCO (demanda química de oxigênio) das águas-mães é medida com um espectrofotômetro DR/5000 (Hach-Lange), após a filtração do bis-DMTD. A DCO medida é inferior ou igual a 5 g/L.

A baixa toxicidade dos efluentes originados pelo processo da presente invenção, assim como os bons rendimentos observados, tornam o referido processo perfeitamente apropriado para uma fabricação do bis-DMTD em escala industrial.

## REIVINDICAÇÕES

1. Processo de preparação de bis-(dimercaptotiadiazol), caracterizado pelo fato de que compreende pelo menos as seguintes etapas:

5 a) a reação de hidrazina  $N_2H_4$  com sulfeto de carbono  $CS_2$ , em meio básico;

b) a acidificação do meio reativo;

c) a oxidação do meio reativo;

d) a recuperação e a purificação eventual do bis-DMTD formado.

10 2. Processo de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de que a relação molar  $CS_2/N_2H_4$  fica compreendida entre 1,8 e 4,0, de preferência entre 2,0 e 3,0, de preferência ainda entre 2,0 e 2,5, de maneira totalmente preferida entre cerca de 2,2 e 2,4.

15 3. Processo de acordo com a reivindicação 1 ou 2, caracterizado pelo fato de que a etapa a) é realizada em fase aquosa.

4. Processo de acordo com qualquer uma das reivindicações 1, 2 ou 3, caracterizado pelo fato de que a etapa a) é realizada em meio básico, de preferência na presença de uma base forte, de preferência ainda na presença de um hidróxido alcalino ou alcalino-terroso.

20 5. Processo de acordo com qualquer uma das reivindicações 1, 2, 3 ou 4, caracterizado pelo fato de que a relação molar base/hidrazina fica compreendida entre 0,8 e 1,5, de preferência entre cerca de 1,0 e 1,2.

25 6. Processo de acordo com qualquer uma das reivindicações 1, 2, 3, 4 ou 5, caracterizado pelo fato de que a etapa a) é realizada na presença de um agente tensoativo, de preferência não iônico.

7. Processo de acordo com qualquer uma das reivindicações 1, 2, 3, 4, 5 ou 6, caracterizado pelo fato de que a etapa de acidificação é realizada sob a ação de um ácido, de preferência um ácido forte mineral ou orgânico, de preferência ainda um ácido forte mineral, de preferência ácido

sulfúrico.

5 8. Processo de acordo com qualquer uma das reivindicações 1, 2, 3, 4, 5, 6 ou 7, caracterizado pelo fato de que a etapa c) de oxidação é realizada por adição de um agente de oxidação ao meio reativo, sendo o  
10 referido agente oxidante escolhido entre os peróxidos, tais como o peróxido de hidrogênio, os perácidos orgânicos ou minerais, e notadamente o ácido peracético, e as misturas entre si ou com ácidos fortes, por exemplo, as misturas peróxido de hidrogênio/ácidos fortes, tais como os ácidos sulfúrico ou clorídrico, sendo o agente oxidante de preferência o peróxido de  
10 hidrogênio.

9. Processo de acordo com qualquer uma das reivindicações 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7 ou 8, caracterizado pelo fato de que a relação molar agente oxidante/DMTD fica compreendida entre 0,35:1 e 0,65:1, de preferência a relação molar está compreendida entre 0,45:1 e 0,55:1.

15 10. Processo de acordo com qualquer uma das reivindicações 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8 ou 9, caracterizado pelo fato de que é adicionado um agente de processamento ao meio reativo no decurso da etapa d), sendo o referido agente de processamento de preferência um óleo, vantajosamente de tipo óleo naftênico ou parafínico.

20 11. Processo de acordo com qualquer uma das reivindicações 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9 ou 10, caracterizado pelo fato de que o bis-DMTD recuperado sob a forma sólida é lavado com água, em seguida é vantajosamente seco a uma temperatura compreendida entre 50°C e 150°C, de preferência entre 60°C e 110°C, de preferência ainda entre 70°C e 90°C.

25 12. Processo de acordo com qualquer uma das reivindicações 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10 ou 11, caracterizado pelo fato de que a quantidade de matérias orgânicas dissolvidas nos efluentes da reação é muito baixa e conduz a um valor de demanda química em oxigênio (DCO) inferior a 10 g/L, mais geralmente inferior a 5 g/L, ou mesmo inferior a 2 g/L.

RESUMO

## PROCESSO PARA A PREPARAÇÃO DE BIS-(DIMERCAPTOTIADIAZOL)”

A presente invenção refere-se a um processo de preparação de bis-(dimercaptotiadiazol), mais particularmente de 5,5'-ditiobis-(1,3,4-tiadiazol-2-tiol), sendo o referido processo realizado num reator único e permitindo uma preparação com rendimentos melhorados e mais respeitador do ambiente.