



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

(21) **PI0708626-1 A2**

(22) Data de Depósito: 17/04/2007
(43) Data da Publicação: 07/06/2011
(RPI 2109)



(51) *Int.Cl.:*
C07F 11/00 2006.01
C07F 13/00 2006.01

(54) Título: **PROCESSO PARA PREPARAR DIAQUILDITIOCARBAMATOS DE MOLIBDÊNIO, SULFURIZADOS**

(30) Prioridade Unionista: 19/04/2006 US 60/745,099

(73) Titular(es): R.T. Vanderbilt Company, INC.

(72) Inventor(es): Clifford Dee Vail, Daniel Gershon, Keith Smith McClain, Kenneth Barry Jolly, Robert John Tynik, Shaun Jeremy Ensor, Stephen Gerard Wojtowicz

(74) Procurador(es): Montaury Pimneta, Machado & Lioce S/C Ltda

(86) Pedido Internacional: PCT US2007066768 de 17/04/2007

(87) Publicação Internacional: WO WO2007/136949 de 29/11/2007

(57) Resumo: PROCESSO PARA PREPARAR DIAQUILDITIOCARBAMATOS DE MOLIBDENIO, SULFURIZADOS. É provido um processo para a fabricação de ditiocarbamatos de metal, altamente sulfurizados, tal como ditiocarbamato de molibdênio. Uma fonte de metal, água e uma amina reagente são aquecidas sob pressão com dissulfeto de carbono.

**PROCESSO PARA PREPARAR DIALQUILDITIOCARBAMATOS DE
MOLIBDÊNIO, SULFURIZADOS**

ANTECEDENTES DA INVENÇÃO

A invenção se refere a um processo para preparar
5 ditiocarbamatos de molibdênio, altamente sulfurizados.
Ditiocarbamatos de molibdênio, sulfurizados, convencionais
são conhecidos para uso em formulações de lubrificantes, e
são atualmente usados como aditivos em óleos lubrificantes
para transmitir propriedades antifricção e antidesgaste,
10 assim como propriedades antioxidantes e de extrema pressão.
Esses compostos têm a estrutura geral $[R^1R^2N-CS-S]_2Mo_2O_xS_{4-x}$,
onde $x = 2,35-3$ e, portanto, são altamente sulfurizados.

Também é conhecido para aumentar a relação de
enxofre/oxigênio nessa estrutura $[R^1R^2N-CS-S]_2Mo_2O_xS_{4-x}$, onde
15 $x = 0,75$ a $2,1$ e R^1 e R^2 , os quais são idênticos ou
diferentes, são grupos hidrocarbíl contendo de 1 a 24
átomos de carbono. Tais composições com teor de enxofre
superior são preparadas a partir de um composto de sulfeto,
tal como sulfetos de hidrogênio de metal alcalino, sulfetos
20 de hidrogênio de amônio, sulfetos de metal alcalino,
sulfeto de amônio e suas misturas, conforme ensinado em
US 4098705.

Existe uma vontade de que os ditiocarbamatos
tenham um teor de enxofre superior (sulfurizado superior).
25 Com o enxofre sendo um antioxidante; esses compostos têm
melhor estabilidade antioxidante proporcionada pelo teor de
enxofre aumentado. Foi descoberto que níveis de enxofre
muito altos produzem corrosão de cobre, mas níveis de até
aproximadamente 3 átomos de enxofre no núcleo de molibdênio
30 da estrutura $[R^1R^2N-CS-S]_2Mo_2O_xS_{4-x}$, onde $x \geq 1,0$, são
aceitáveis. Elevado teor de enxofre (em que o enxofre
substitui oxigênio) proporciona um antioxidante interno no

nível molecular, o qual provê uma estabilidade aumentada para a molécula, o que se acredita proporcione propriedades aperfeiçoadas de retenção de antifricção em sua aplicação. Os processos de preparação conhecidos para os ditio-carbamatos de molibdênio sulfurizados superiores envolve o uso de sulfeto de hidrogênio ou outro sulfeto durante a preparação para trocar molibdênio ligado a oxigênio para molibdênio ligado a enxofre. O empecilho desse processo é o uso de sulfeto de hidrogênio ou fontes do mesmo, por exemplo, sulfetos de metal alcalino, sulfeto de amônio e sulfetos de hidrogênio de metal alcalino, devido ao perigo e dificuldade de se manipular esses materiais altamente tóxicos.

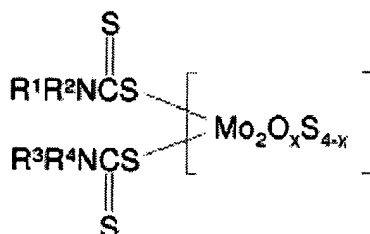
SUMÁRIO DA INVENÇÃO

A invenção é um processo aperfeiçoado para preparar composições de ditio-carbamato de molibdênio altamente sulfurizado mediante uso de dissulfeto de carbono adicional no lugar do sulfeto de hidrogênio (ou uma fonte do mesmo, por exemplo, sulfeto de sódio) como uma fonte de sulfurização. Foi revelado inesperadamente que, sob certas condições específicas, o dissulfeto de carbono pode funcionar como um reagente que sulfurizará os ditio-carbamatos de molibdênio, agindo como uma fonte para trocar oxigênio ligado a molibdênio por enxofre, com a produção de dióxido de carbono como um subproduto. Espera-se também que o processo preparará ditio-carbamatos altamente sulfurizados de metais de transição com valências de +3 ou superiores, tal como tungstênio, cromo, manganês, ferro, cobalto, níquel, etc. O processo inventivo resulta em várias vantagens importantes em relação ao processo da técnica anterior: um processo mais simples e mais seguro sem a necessidade de usar H_2S ou fontes do mesmo; um processo mais econômico porque CS_2 menos caro é usado em

vez de H₂S ou fontes do mesmo; e, conforme demonstrado abaixo, um tempo de processo total mais curto, pelo menos com relação ao MoDTCs líquido.

DESCRIÇÃO DETALHADA DA INVENÇÃO

5 Ditiocarbamatos de molibdênio são complexos de um núcleo inorgânico e ácido ditiocarbâmico. Núcleos de molibdênio ligados ("di-nuclear") ou de molibdênio único ("mono-nuclear") têm sido teorizados. Adicionalmente, espaços de coordenação no núcleo de molibdênio podem ser
10 preenchidos com amina livre ou outras frações de coordenação. Esta invenção se refere a um processo previamente desconhecido para preparar versões sulfurizadas superiores da tecnologia de ditiocarbamato existente. A estrutura exata dos compostos resultantes não é conhecida.
15 Contudo, acredita-se que as composições inventivas sejam ditiocarbamatos de molibdênio tendo a seguinte estrutura geral:



onde R¹, R², R³ e R⁴ são selecionados independentemente a
20 partir de grupos alquil saturados ou insaturados de cadeia linear ou ramificada de 1 a 40 átomos de carbono; grupos cicloalquil de 6 a 40 átomos de carbono, grupos alquilcicloalquil de 7 a 40 átomos de carbono, grupos aril de 6 a 40 átomos de carbono, grupos arilalquil de 7 a 40
25 átomos de carbono, onde os grupos alquil podem ser substituídos com heteroátomos ou com outros grupos contendo heteroátomos e x é um número de aproximadamente 0,75 a aproximadamente 2,1. O novo processo para preparar dialquilditiocarbamatos de molibdênio altamente

sulfurizados utiliza uma fonte de molibdênio, água, um solvente orgânico inerte opcional, dissulfeto de carbono e uma ou mais dialquilaminas simétricas ou assimétricas onde R_1 e R_2 (e R_3 e R_4 em um caso onde as duas aminas diferentes são usadas) são idênticas ou diferentes, ou misturas das mesmas. R^1 , R^2 , R^3 e R^4 são selecionadas independentemente a partir de grupos alquil de cadeia linear ou ramificada, saturados ou insaturados, de 1 a 40 átomos de carbono; grupos cicloalquil de 6 a 40 átomos de carbono; grupos alquilocicloalquil de 7 a 40 átomos de carbono; grupos aril de 6 a 40 átomos de carbono; grupos arilalquil de 7 a 40 átomos de carbono, onde os grupos alquil e aril podem ser substituídos com heteroátomos ou com outros grupos contendo heteroátomos e preferivelmente a partir de alquil saturado ou insaturado, de cadeia ramificada ou linear, ou grupos alquil contendo heteroátomos contendo de 2 a 24 átomos de carbono e mais preferivelmente contendo de 3 a 19 átomos de carbono. Para os MoDTCs líquidos pelo menos dois dos quatro grupos R , R^1 , R^2 , R^3 e R^4 são preferivelmente C8 a C19 e de cadeia ramificada para obter altos efeitos de solubilidade de óleo.

Ao usar CS_2 como uma fonte de sulfurização, o uso de pressão durante a reação permite temperaturas de reação muito superiores do que seria obtido em pressão atmosférica devido ao baixo ponto de ebulição do CS_2 , o que por sua vez proporciona reação mais rápida. Em temperaturas inferiores, o CS_2 atua em tal taxa baixa de modo a ser impraticável. Ele atua apenas em uma taxa razoável de temperaturas bem acima de seu ponto de ebulição, tipicamente em temperaturas acima de aproximadamente 93 °C.

Descobriu-se que o processo para produzir um produto sólido ou um produto líquido é conseqüentemente mais bem elaborado, para prover resultados otimizados para

o tipo de produto específico (líquido ou sólido) desejado. Portanto, os detalhes do processo para cada um deles, embora na mesma conversão química, são otimizados para se explorar a produção para a natureza física do produto desejado (em seguida referido como MoDTC "líquido" ou "sólido") e são descritos separadamente.

Além da evitação de H_2S como um reagente, uma vantagem importante do presente processo é um tempo de processo reduzido em uma escala comercial para MoDTCs líquidos. O processo de H_2S comercial para um MoDTC líquido específico requer pelo menos 10 horas para a adição do H_2S na escala de 1.893 litros e 16 horas estimadas ou mais na escala de 8.328 litros. O presente processo geralmente tem um refluxo de sulfurização de 6-10 horas ou período de aquecimento para MoDTC líquido, porém esse tempo não aumenta com aumentos em escala. Portanto, o processo da invenção é de pelo menos 6-10 horas mais curto do que o processo de H_2S na escala de 8.328 litros para MoDTC líquido. O tempo de processo economizado aumenta à medida que aumenta a escala do processo.

Os detalhes de processo para MoDTCs líquidos, utilizando reatores de escala de instalação, são fornecidos abaixo:

Água, a(s) amina(s) reagente(s) e a fonte de molibdênio (tal como trióxido de molibdênio, ácido molíbdico ou molibdato de amônio e/ou como ensinado por US 5494608) são colocadas em um reator de pressão equipado com uma válvula de escape de pressão automático (também conhecida como válvula de controle de pressão automatizada). Molibdato de amônio pode ser preparado *in situ* por intermédio da reação de trióxido de molibdênio ou ácido molíbdico com amônia aquosa. Começando com molibdato de amônio, seja feito previamente ou feito *in situ*, encurta

o processo porque a digestão de MoO_3 não seria necessária. A relação molar de amina(s) reagente:molibdênio está na faixa de 1,0-2,1:1,0, porém tipicamente de aproximadamente 1,0-1,1:1,0, dependendo do produto desejado. A quantidade de água será do conhecimento daqueles versados na técnica. No caso de utilizar trióxido de molibdênio, por exemplo, a quantidade de água pode ser aproximadamente do mesmo peso que o trióxido de molibdênio, embora não afetasse mais ou menos ligeiramente o resultado. É preferido que esses reagentes sejam aquecidos juntos para digerir a fonte de molibdênio antes da adição de dissulfeto de carbono, a menos que o molibdato de amônio seja usado como a fonte de molibdênio. A faixa típica de temperaturas de digestão está na temperatura de refluxo (~99-104 °C). O tempo de digestão mais preferido é quando todos os sólidos tiverem se dissolvido (tipicamente aproximadamente 2-4 horas em uma temperatura de, aproximadamente, ~99-104 °C).

É preferível remover a água do reator mediante destilação após a digestão ser concluída. Se a amina reagente tiver baixa solubilidade em água, então, qualquer amina que se destile com água, pode ser separada da água por intermédio do dispositivo de decantação do reator e retornada ao reator.

Após a água ter sido removida, o reator é esfriado (tipicamente até abaixo de 93 °C) e algum óleo de processo pode ser adicionado se necessário para reduzir a viscosidade para agitação aperfeiçoada. O reator é, então, vedado, esfriado até abaixo de 54 °C e evacuado. O dissulfeto de carbono é, então, introduzido. A relação molar de dissulfeto de carbono:molibdênio é de aproximadamente 2,1-3,5:1,0, preferivelmente de aproximadamente 2,2-3,0:1,0 e mais preferivelmente de aproximadamente 2,3-2,5:1,0. A pressão do reator

inicialmente aumenta a partir da pressão de vapor de CS₂ e, então, a pressão é mantida em um nível suficiente para se obter uma temperatura de refluxo de aproximadamente 107-135 °C. Uma pressão do reator suficiente para se obter as temperaturas de refluxo desejadas (isto é, para se obter 5 sulfuração) será de aproximadamente 13.790-275.792 Pa(N/m²), preferivelmente aproximadamente 34.474-172.370 Pa(N/m²), e mais preferivelmente de aproximadamente 48.264-103.422 Pa(N/m²). Tipicamente a 10 conversão para produto altamente sulfurado é realizada com um período de refluxo de aproximadamente 6-10 horas. Contudo, o uso de pressões e temperaturas superiores àquelas fornecidas acima aumentará a taxa de sulfuração e permitirá o uso de tempos de refluxo ou de aquecimento mais 15 curtos. A geração de CO₂ durante a sulfuração fará com que a pressão do reator aumente, exigindo a liberação de pressão em excesso para um depurador cáustico por intermédio da válvula de escape automático de pressão (também conhecida como válvula de controle automatizado de 20 pressão).

Quando o período de refluxo é concluído, qualquer dissulfeto de carbono não-reagido é retirado seja enquanto ainda sob pressão ou após a pressão ter sido liberada. Esse dissulfeto de carbono é recuperado e reciclado para lotes 25 futuros.

Vácuo é, então, aplicado ao reator e o produto é aquecido até aproximadamente 141-157 °C para remover quaisquer resíduos restantes de dissulfeto de carbono e água.

30 Tipicamente, um produto marrom é desejado por razões estéticas. Portanto, uma etapa opcional pode ser adicionada para se obter essa mudança de cor mediante aquecimento até que a cor apropriada seja obtida, assim o

produto é aquecido a 141-157 °C sob vácuo até que ele atinja a cor marrom desejada (normalmente 2-4 horas). Óleo de processo adicional pode ser, então, adicionado se necessário para reduzir a viscosidade para manejo mais fácil do produto.

Os detalhes do processo para os MoDTCs sólidos são fornecidos abaixo:

Água, a(s) amina(s) reagente(s), uma fonte de molibdênio (tal como trióxido de molibdênio, ácido molíbdico ou molibdato de amônio) e, opcionalmente, um solvente orgânico inerte, são colocados em um reator de pressão equipado com uma válvula de escape automático de pressão (também conhecida como válvula de controle de automatizado pressão). Molibdato de amônio pode ser preparado *in situ* por intermédio da reação de trióxido de molibdênio ou ácido molíbdico com amônia aquosa. O uso de um solvente opcional é um processo para MoDTCs sólidos que permite a filtração do produto e a reciclagem do sistema de solvente e pode oferecer aperfeiçoamentos no manuseio do produto sólido. O solvente orgânico opcional pode ser um excesso de amina(s) reagente(s), uma amina não-reativa ou vários solventes com ponto de ebulição superior; tais como cellosolves, carbitols, diglima, xileno, etc. A razão molar de amina(s) reagente(s):molibdênio está na faixa de 1,0-2,1:1,0, porém tipicamente de aproximadamente 1,0-1,1:1,0, dependendo do produto desejado.

É preferido que esses reagentes sejam aquecidos juntos para digerir a fonte de molibdênio antes da adição de dissulfeto de carbono, a menos que molibdato de amônio seja usado como a fonte de molibdênio. O tempo de digestão mais preferido é de 1/2 a 1 hora ou até que todos os sólidos tenham se dissolvido. A temperatura preferida é de 54-82 °C.

O reator é esfriado até abaixo de 38 °C e vedado. Dissulfeto de carbono é, então, introduzido no reator vedado. A razão molar de dissulfeto de carbono:molibdênio é de aproximadamente 2,1-3,5:1,0, preferivelmente de aproximadamente 2,2-3,0:1,0, e mais preferida de aproximadamente 2,3-2,5:1,0. A temperatura do reator é, então, lentamente aumentada durante aproximadamente 2 horas com a válvula de escape de pressão regulada para a pressão de reator máxima desejada. A mistura de reação é aquecida até aproximadamente 121-138 °C ou temperatura de refluxo abaixo de 13.789-206.844 Pa(N/m²) de pressão. Tipicamente, a conversão para produto sólido altamente sulfurizado é realizada com um período de aquecimento de 8-13 horas. Se exigido, pressões superiores a 206.844 Pa(N/m²) podem ser usadas para proporcionar temperaturas superiores, desse modo aumentando a taxa de sulfurização e permitindo o uso de tempos de aquecimento mais curtos. O uso de um solvente orgânico de elevado ponto de ebulição, tal como propil cellosolve ou amina(s) reagente(s) em excesso, também aumentará as temperaturas de reação e aumentará a taxa de sulfurização. O uso de solventes de elevado ponto de ebulição também pode permitir que as temperaturas de sulfurização exigidas sejam alcançadas sem refluxo. Quando o período de aquecimento é concluído, qualquer dissulfeto de carbono não-reagido pode ser dissolvido mediante primeira liberação da pressão no sistema de reator e, então, removendo atmosféricamente o dissulfeto de carbono até aproximadamente 66 °C. Esse dissulfeto de carbono pode ser recuperado e reciclado em lotes futuros. A pasta fluida de produto é filtrada e, então, a torta de filtro é lavada e seca.

EXEMPLOS

Exemplos de produtos líquidos:

Os resultados para oito lotes são fornecidos na tabela abaixo. O lote 8 era um lote de produção reduzida. Todos os 8 lotes foram feitos utilizando bis(C₁₁-C₁₄-alquil ramificado e linear)amina, disponível através da BASF Corporation como "ditridecilamina".

5

Lote		1	2	3	4	5	6	7	8
Cargas	Amina (libras)	180	180	180	180	180	180	180	761
	kgs	81,6	81,6	81,6	81,6	81,6	81,6	81,6	345
	MoO ₃ (lbs)	56,3	56,3	56,3	56,3	56,3	56,3	56,3	244
	kgs	25,5	25,5	25,5	25,5	25,5	25,5	25,5	111
	Óleo de Processo (lbs)	280	280	280	280	280	280	280	1.186
	kgs	127	127	127	127	127	127	127	538
	CS ₂ (lbs)	85	94	94	94	94	74	74	313
	kgs	38,6	42,6	42,6	42,6	42,6	33,6	33,6	142
Digestão	Horas	4	4	4	4	4	4	4	4
	Destilação	Não	Sim	Sim	Sim	Sim	Sim	Sim	Sim
Primeira Carga de Óleo		20%	20%	20%	20%	50%	50%	50%	50%
Retenção de CS ₂	Horas	11,5	12	12	2	0,25	2	1	0,75
	Temp. (F)	108-117	136-151	120-163	131-179	130-188	122-171	122-212	121-196
	(C)								
Refluxo	Horas	4,5	12	12	12	13	10	8	6
	Temp. (F)	190-198	186-206	178-213	179-201	204-236	171-271	212-260	203-247
	(C)	88-92	86-97	81-101	82-94	96-113	77-133	100-127	95-119
	Pressão (psig)	0	~10	~7-10	~10-14	~7-15	~9-15	~10-14	~10
	Pa (N/m ²)	0	~68.948	~48.264 -68.948	~68.948 -96.527	~48.264 - 103.422	~62.053 - 103.422	~68.948 -96.527	~96.527
Cozimento	Horas	4	2,5	3	2,5	4	3	2,5	4
	Temp. (F)	274-302	285-295	290-301	299-305	280-312	285-313	285-314	294-303
	(C)	134-150	141-146	143-149	148-151	138-156	141-156	141-157	146-151
	Cor	verde	marrom	marrom	marrom	marrom	marrom	marrom	marrom
Produto total (libras)		535	544	524	481	539	540	-	2.405
Kgs		242,7	246,8	237,7	218,2	244,5	244,9	-	1.090,9
Tempo total (horas)		30,8	38,3	38,5	25,5	29,5	24,5	23	-

Lote	Cor Visual	Cor ASTM 1% em Hexano	Densidade a 25 °C	% de Insolúveis de Hexano	% Mo	IR	%S	Viscosidade (cSt)	Relação Molar S/Mo
1	Verde	L5,0	1,00	0,05	7,1	OK	4,6	17	1,9
2	Marrom	L3,0	0,99	0,033	6,9	OK	6,5	23	2,8
3	Marrom	L3,0	1,00	0,03	6,9	OK	6,7	22	2,9
4	Marrom	L5,0	0,99	0,137	6,8	OK	6,1	24	2,7
5	Marrom	L4,0	1,00	0,05	7,0	OK	6,6	23	2,8
6	Marrom	L4,0	1,00	0,023	6,9	OK	7,1	24	3,1
7	Marrom	L3,5	0,998	0,04	6,9	OK	6,3	22	2,7
8	Marrom	L2,5	0,994	0,09	6,6	OK	6,5	22	2,9
Especificações Desejadas	Marrom	6,0 máx.	0,99-1,02	0,1% máx.	6,6-7,2	Igual	5,8-6,7	13-28 a 100 °C	2,4-3,0

Exemplos de produtos sólidos:

Um MoDTC sólido comercial (Molyvan® A, disponível através da R.T. Vanderbilt Company, Inc.) preparado sem pressão contém predominantemente o composto de MoDTC fracamente sulfurizado como é mostrado na tabela abaixo. O composto MoDTC fracamente sulfurizado é pico de HPLC n°1 e o composto MoDTC altamente sulfurizado é pico n°2. Lotes de laboratório 9-14 feitos pelo processo da invenção contém predominantemente o MoDTC altamente sulfurizado como mostrado na tabela abaixo.

Lote		MOLYVAN A	9	10	11	12	13	14
Cargas (mols)	Trióxido de Molibdênio	1	1	1	1	1	1	1
	Água	0	19,8	4,8	19,3	4,8	4,8	7,2
	Propil Cellosolve	0	0	3,4	2,3	3,4	3,4	0
	n-Propanol	6,0	0	0	0	0	0	0
	Dibutilamina	2,2	2,2	2,2	2,2	2,2	2,2	5
	Dissulfeto de Carbono	2,1	3	2,1	2,1	2,1	2,1	2,1
Reação	Retenção	1	2	0	0	0	0	0
	Tempo de Refluxo (horas)	8	13	8	13	13	13	13
	Temp. de Refluxo (°C)	60-90	98-127	99-130	112-127	119-129	125-129	120-128
	Pressão de Refluxo (psi)	0	23-28	26-30	28-30	20-30	26-30	30
	Pa (N/m ²)	0	158.580 - 193.054	179.265 - 206.844	193.054- 206.844	137.896- 206.844	179.265 - 206.844	206.844

Resultados HPLC	% de Rendimento	92-98	98,5	91,6	95,6	87	85,7	92,4
	% em peso S	23,5-25,5	27,4	27,3	27,2	27,8	28,2	27,9
	Cor	amarelo	marrom	marrom	orgânico/amarelo	org. queimado	amarelo/org.	Org./amarelo
	Pico 1 % de Área	~90	0,4	10,5	10,1	0,3	1	0
	Pico 2 % de Área	~10	98,7	88,4	88,7	96,7	97,3	96,1

REIVINDICAÇÕES

1. Processo para preparar ditiocarbamatos de metal, altamente sulfurizados, compreendendo as etapas de:

5 reagir uma fonte de metal, água, pelo menos uma amina reagente e dissulfeto de carbono, sob pressão, a uma temperatura acima do ponto de ebulição normal do dissulfeto de carbono.

2. Processo, da reivindicação 1, em que o metal é um metal de transição com valência de +3 ou superior.

10 3. Processo, da reivindicação 2, em que o metal é molibdênio.

4. Processo, da reivindicação 1, compreendendo as etapas de, na ordem:

15 aquecer juntas, em um reator, a fonte de molibdênio, a água e a amina reagente pelo menos até tal tempo em que todos os sólidos tenham se dissolvido, e introduzir no reator o dissulfeto de carbono.

20 5. Processo, da reivindicação 4, compreendendo adicionalmente a etapa de, após os sólidos terem se dissolvido, e antes da introdução do dissulfeto de carbono, remover a água do reator.

6. Processo, da reivindicação 4, compreendendo adicionalmente a etapa de, antes da introdução de dissulfeto de carbono, esfriar o conteúdo do reator.

25 7. Processo, da reivindicação 4, para produzir um ditiocarbamato de metal líquido, compreendendo adicionalmente as etapas de, antes da introdução de dissulfeto de carbono, vedar o reator, esfriar o conteúdo do reator até abaixo de 54 °C, e evacuar o reator.

30 8. Processo, da reivindicação 4, para produzir um ditiocarbamato de metal sólido, compreendendo adicionalmente as etapas de, antes da introdução de dissulfeto de carbono, vedar o reator e esfriar o conteúdo

do reator até abaixo de 37,8 °C.

5 9. Processo, da reivindicação 7, compreendendo adicionalmente as etapas de, antes da etapa de vedação, esfriar o conteúdo do reator até menos de 93,3 °C e adicionar óleo de processo suficiente para reduzir a viscosidade.

10 10. Processo, da reivindicação 7, compreendendo adicionalmente a etapa de, após a introdução de dissulfeto de carbono, aquecer o conteúdo do reator sob pressão para obter uma temperatura de refluxo desejada na qual um ditio-carbamato de metal altamente sulfurizado é formado.

11. Processo, da reivindicação 10, em que a temperatura de refluxo é de aproximadamente 107-135 °C.

15 12. Processo, da reivindicação 11, compreendendo adicionalmente a etapa de, após conclusão do refluxo, remover o dissulfeto de carbono não-reagido.

20 13. Processo, da reivindicação 8, compreendendo adicionalmente a etapa de, após a introdução de dissulfeto de carbono, aquecer o conteúdo do reator sob pressão para obter uma temperatura de refluxo desejada na qual um ditio-carbamato de metal altamente sulfurizado é formado.

14. Processo, da reivindicação 13, em que a temperatura de refluxo é de aproximadamente 121-138 °C.

25 15. Processo, da reivindicação 14, em que a temperatura do conteúdo do reator é lentamente aumentada até a temperatura de refluxo durante aproximadamente 2 horas, com uma válvula de escape de pressão do reator regulada na pressão máxima desejada.

30 16. Processo, da reivindicação 12, compreendendo adicionalmente a etapa de, após separação, aplicar um vácuo ao reator e aquecer o conteúdo do reator até aproximadamente 141-157 °C para remover qualquer dissulfeto de carbono e água restantes.

17. Processo, da reivindicação 13, compreendendo adicionalmente a etapa de, após conclusão do refluxo, remover o dissulfeto de carbono não-reagido.

5 18. Processo, da reivindicação 3, em que a razão molar de amina reagente:molibdênio é de aproximadamente 1,0-2,1:1,0.

19. Processo, da reivindicação 3, em que a razão molar de amina reagente:molibdênio é de aproximadamente 1,0-1,1:1,0.

10 20. Processo, da reivindicação 4, em que a razão molar de dissulfeto de carbono:molibdênio é de aproximadamente 2,1-3,5:1,0.

15 21. Processo, da reivindicação 20, em que a razão molar de dissulfeto de carbono:molibdênio é de aproximadamente 2,2-3,0:1,0.

22. Processo, da reivindicação 21, em que a razão molar de dissulfeto de carbono:molibdênio é de aproximadamente 2,3-2,5:1,0.

20 23. Processo, da reivindicação 3, em que a fonte de molibdênio é escolhida a partir de trióxido de molibdênio, ácido molíbdico e molibdato de amônio.

24. Processo, da reivindicação 23, em que o trióxido de molibdênio.

25 25. Processo, da reivindicação 1, em que a amina reagente é escolhida a partir de uma ou mais dialquilaminas simétricas ou assimétricas, onde R_1 e R_2 , e R_3 e R_4 em um caso onde duas aminas diferentes são usadas, são idênticos ou diferentes, ou misturas das mesmas, e R^1 , R^2 , R^3 e R^4 são selecionados independentemente a partir de grupos alquil saturados ou insaturados, de cadeia linear ou ramificada de 1 a 40 átomos de carbono; grupos cicloalquil de 6 a 40 átomos de carbono; grupos alquilcicloalquil de 7 a 40 átomos de carbono; grupos aril de 6 a 40 átomos de carbono;

30

5 grupos arilalquil de 7 a 40 átomos de carbono, onde os grupos alquil e aril podem ser substituídos com heteroátomos ou com outros grupos contendo heteroátomos e preferivelmente a partir de grupos alquil contendo heteroátomos ou alquil saturados ou insaturados, de cadeia linear ou ramificada contendo de 2 a 24 átomos de carbono.

26. Processo, da reivindicação 1, em que um excesso de dissulfeto de carbono é adicionado.

RESUMO

**PROCESSO PARA PREPARAR DIALQUILDITIOCARBAMATOS DE
MOLIBDÊNIO, SULFURIZADOS**

5 É provido um processo para a fabricação de ditiocarbamatos de metal, altamente sulfurizados, tal como ditiocarbamato de molibdênio. Uma fonte de metal, água e uma amina reagente são aquecidas sob pressão com dissulfeto de carbono.