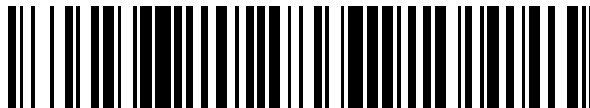


19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 621 378**

51 Int. Cl.:

**C07F 11/00** (2006.01)

**C07F 13/00** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **17.04.2007 PCT/US2007/066768**

87 Fecha y número de publicación internacional: **29.11.2007 WO07136949**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **17.04.2007 E 07811848 (6)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **25.01.2017 EP 2007778**

54 Título: **Procedimiento para preparar dialquilditiocarbamatos de molibdeno sulfurizados**

30 Prioridad:

**19.04.2006 US 745099 P**

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:  
**03.07.2017**

73 Titular/es:

**VANDERBILT CHEMICALS, LLC (100.0%)  
30 Winfield Street  
Norwalk, CT 06856, US**

72 Inventor/es:

**MCCLAIN, KEITH, SMITH;  
JOLLY, KENNETH, BARRY;  
ENSOR, SHAUN, JEREMY;  
GERSHON, DANIEL;  
TYNIK, ROBERT, JOHN;  
VAIL, CLIFFORD, DEE y  
WOJTOWICZ, STEPHEN, GERARD**

74 Agente/Representante:

**LEHMANN NOVO, María Isabel**

**ES 2 621 378 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 para preparar dialquilditiocarbamatos de molibdeno sulfurizados.

**Antecedentes de la invención.**

La invención se refiere a un procedimiento para preparar ditiocarbamatos de molibdeno altamente sulfurizados. Se conocen ditiocarbamatos de molibdeno sulfurizados convencionales para uso en formulaciones lubricantes y se usan en la actualidad como aditivos en aceites lubricantes para impartir propiedades antifricción y antidesgaste, así como propiedades de extrema presión y antioxidantes. Estos compuestos presentan la estructura general  $[R^1R^2N-CS-S]_2 Mo_2O_xS_{4-x}$ , donde  $x = 2,35-3$  y, por lo tanto, no están altamente sulfurizados.

También se sabe aumentar la relación azufre a oxígeno en esta estructura  $[R^1R^2N-CS-S]_2 Mo_2O_xS_{4-x}$ , donde  $x = 0,75$  a  $2,1$  y  $R^1$  y  $R^2$ , que son iguales o diferentes, son grupos hidrocarbilo que contienen 1 a 24 átomos de carbono. Dichas composiciones de azufre superior se preparan a partir de un compuesto de sulfuro tal como: hidrogenosulfuros de metal alcalino, hidrogenosulfuro de amonio, sulfuros de metal alcalino, sulfuro de amonio y mezclas de los mismos como se explica en la patente de EE.UU. 4098705.

Se desea que los ditiocarbamatos presenten un contenido en azufre superior (sulfurizados superiores). Siendo el azufre un antioxidante, estos compuestos presentan mejor estabilidad antioxidante proporcionada por el contenido en azufre aumentado. Se ha encontrado que los niveles de azufre muy altos producen corrosión de cobre, pero niveles de hasta aproximadamente tres átomos de azufre en el núcleo de molibdeno de estructura  $[R^1R^2N-CS-S]_2 Mo_2O_xS_{4-x}$ , donde  $x \geq 1,0$ , son aceptables. El alto contenido en azufre (en el que el azufre reemplaza oxígeno) proporciona un antioxidante interno al nivel molecular, que proporciona una estabilidad mejorada a la molécula, que se cree que proporciona propiedades mejoradas de retención de antifricción en su aplicación. Los métodos de preparación conocidos para los ditiocarbamatos de molibdeno sulfurizados superiores implican el uso de sulfuro de hidrógeno u otro sulfuro durante la preparación para intercambiar molibdeno ligado a oxígeno a molibdeno ligado a azufre. La desventaja de este procedimiento es el uso de sulfuro de hidrógeno o fuentes del mismo, por ejemplo, sulfuros de metal alcalino, sulfuro de amonio e hidrogenosulfuros de metal alcalino, debido al peligro y la dificultad de manipulación de estos materiales altamente tóxicos.

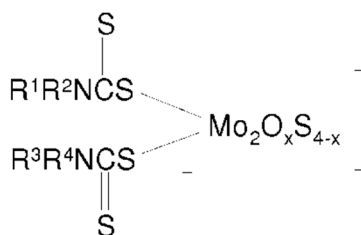
La patente de EE.UU. 4859787 describe un procedimiento para la preparación de dialquilditiocarbamatos de metales multivalentes. A partir de la patente internacional WO 03/070863A2 se conocen composiciones de aceite lubricante que contienen molibdeno, azufre y boro. Además, la patente de EE.UU. 4683316 describe un método de preparación de complejos de ditiocarbamato de molibdeno (VI) y la patente de EE.UU. 4394279 describe combinaciones antioxidantes de azufre que contienen complejos de molibdeno y aminocompuestos aromáticos para aceites lubricantes.

**Sumario de la invención.**

La invención es un método mejorado para preparar composiciones de ditiocarbamato de molibdeno altamente sulfurizadas usando disulfuro de carbono adicional en vez de sulfuro de hidrógeno (o una fuente del mismo, por ejemplo, sulfuro de sodio) como una fuente de sulfurización. Se ha descubierto inesperadamente que, bajo ciertas condiciones específicas, el disulfuro de carbono puede actuar como un reactivo que sulfure ditiocarbamatos de molibdeno, actuando como una fuente para intercambiar oxígeno ligado a molibdeno con azufre, con la producción de dióxido de carbono como subproducto. La invención se realiza según la reivindicación 1. El procedimiento inventivo da como resultado varias ventajas importantes sobre el procedimiento de la técnica anterior: un procedimiento más simple y seguro sin la necesidad de usar  $H_2S$  o fuentes del mismo; un procedimiento más económico debido a que se usa  $CS_2$  menos caro en vez de  $H_2S$  o fuentes del mismo y, como se demuestra a continuación, un tiempo del procedimiento total más corto, al menos con respecto a los DTCMo líquidos.

**Descripción detallada de la invención.**

Los ditiocarbamatos de molibdeno son complejos de un núcleo inorgánico y ácido ditiocarbámico. Se ha desarrollado la teoría de núcleos de molibdeno puente ("dinucleares") o de un solo molibdeno ("mononucleares"). Adicionalmente, los espacios de coordinación en el núcleo de molibdeno pueden llenarse con restos amino libres u otros restos de coordinación. Esta invención se refiere a un método previamente desconocido para preparar versiones sulfurizadas superiores de la existente tecnología del ditiocarbamato. No se conoce la estructura precisa de los compuestos resultantes. Sin embargo, se cree que las composiciones inventivas son ditiocarbamatos de molibdeno que tienen la siguiente estructura general:



donde  $R^1$ ,  $R^2$ ,  $R^3$  y  $R^4$  se seleccionan independientemente de grupos alquilo saturados o insaturados, de cadena lineal o ramificada, de 1 a 40 átomos de carbono, grupos cicloalquilo de 6 a 40 átomos de carbono, grupos alquilocicloalquilo de 7 a 40 átomos de carbono, grupos arilo de 6 a 40 átomos de carbono, grupos arilalquilo de 7 a 40 átomos de carbono, donde los grupos alquilo pueden ser sustituidos con heteroátomos o con otros grupos que contengan heteroátomos y  $x$  es un número de aproximadamente 0,75 a aproximadamente 2,1. El nuevo procedimiento para preparar dialquilditiocarbamatos de molibdeno sulfurizados superiores utiliza una fuente de molibdeno como se define en la reivindicación 1, agua, un disolvente orgánico inerte opcional, disulfuro de carbono como fuente de sulfurización como se define en la reivindicación 1 y una o más dialquilaminas simétricas o asimétricas donde  $R_1$  y  $R_2$  (y  $R_3$  y  $R_4$  en un caso en que se usen dos aminas diferentes) son idénticos o diferentes o mezclas de los mismos.  $R^1$ ,  $R^2$ ,  $R^3$  y  $R^4$  se seleccionan independientemente de grupos alquilo saturados o insaturados, de cadena lineal o ramificada, de 1 a 40 átomos de carbono, grupos cicloalquilo de 6 a 40 átomos de carbono, grupos alquilocicloalquilo de 7 a 40 átomos de carbono, grupos arilo de 6 a 40 átomos de carbono, grupos arilalquilo de 7 a 40 átomos de carbono, donde los grupos alquilo y arilo pueden estar sustituidos con heteroátomos o con otros grupos que contengan heteroátomos y preferiblemente de grupos alquilo saturados o insaturados o grupos alquilo que contengan heteroátomos, de cadena lineal o ramificada, que contengan 2 a 24 átomos de carbono y más preferiblemente que contengan 3 a 19 átomos de carbono. Para los DTCMo líquidos, al menos dos de los cuatro grupos  $R$ ,  $R^1$ ,  $R^2$ ,  $R^3$  y  $R^4$ , son preferiblemente C8 a C19 y de cadena ramificada para conseguir efectos de solubilidad en aceite superiores. El procedimiento se realiza según la reivindicación 1 Usando  $\text{CS}_2$  como fuente sulfurizante, el uso de presión entre 13.790 y 275.792 Pa durante la reacción permite temperaturas de reacción mucho mayores que las que se obtendrían a presión atmosférica debido al bajo punto de ebullición de  $\text{CS}_2$ , que a su vez proporciona una reacción más rápida. A temperaturas inferiores, el  $\text{CS}_2$  actúa a una velocidad tan lenta que es impracticable. Sólo actúa a una velocidad razonable a temperaturas muy por encima de su punto de ebullición, típicamente a temperaturas por encima de aproximadamente  $93^\circ\text{C}$  ( $200^\circ\text{F}$ ).

Se ha encontrado que el procedimiento para producir un sólido o un producto líquido se adapta mejor de acuerdo con esto, para proporcionar resultados optimizados para el tipo de producto particular (líquido o sólido) deseado. Por lo tanto, se optimizan los detalles del procedimiento para cada uno, aunque la misma conversión química, para explotar la producción por la naturaleza física del producto deseado (a partir de ahora referido como DTCMo "líquido" o "sólido") y se describen por separado.

Además de evitar  $\text{H}_2\text{S}$  como reactivo, una ventaja importante del presente procedimiento es un tiempo de proceso reducido a escala comercial para los DTCMo líquidos. El procedimiento de  $\text{H}_2\text{S}$  comercial para un DTCMo líquido particular requiere al menos 10 horas para la adición del  $\text{H}_2\text{S}$  en una escala de 1.893 litros (500 galones) y unas 16 horas estimadas o más en la escala de 8.328 litros (2.200 galones). El presente procedimiento no tiene en general un periodo de reflujo o de calentamiento de sulfurización de 6-10 horas para DTCMo líquido, pero este tiempo no aumenta con aumentos de escala. Por lo tanto, el procedimiento de la invención es al menos 6-10 horas más corto que el procedimiento de  $\text{H}_2\text{S}$  en la escala de 8.328 litros (2.200 galones) para DTCMo líquido. El tiempo del procedimiento ahorró incrementos a medida que aumentaba la escala del procedimiento.

Los detalles del procedimiento para los DTCMo líquidos, usando reactores de escala de planta, se proporcionan a continuación:

Se pone agua, la amina o las aminas de reactivo y una fuente de molibdeno seleccionada de trióxido de molibdeno, ácido molíbdico o molibdato de amonio en un reactor de presión provisto de válvula de alivio de presión automática (también conocida como válvula de control de la presión automática). Se puede preparar molibdato de amonio *in situ* por la reacción de trióxido de molibdeno o ácido molíbdico con amoniaco acuoso. Empezar con molibdato de amonio, realizado previamente o realizado *in situ*, acorta el procedimiento algo debido a que no sería necesaria la digestión de  $\text{MoO}_3$ . La relación molar de reactivo amina o aminas:molibdeno está en el intervalo 1,0-2,1:1,0, pero típicamente aproximadamente 1,0-1,1:1,0, dependiendo del producto deseado. La cantidad de agua será conocida para los expertos en la materia. En el caso de usar trióxido de molibdeno, por ejemplo, la cantidad de agua puede ser aproximadamente el mismo peso que el trióxido de molibdeno, aunque ligeramente más o menos no afectaría al resultado. Se prefiere que estos reactivos se calienten juntos para digerir la fuente de molibdeno previamente a la adición de disulfuro de carbono, a menos que se use molibdato de amonio como la fuente de molibdeno. El intervalo de temperatura de digestión típico es a temperatura de reflujo ( $\sim 99\text{-}104^\circ\text{C}$ ) [ $\sim 210\text{-}220^\circ\text{F}$ ]. El tiempo de digestión más preferido es cuando se han disuelto todos los sólidos (típicamente

aproximadamente 2-4 horas a una temperatura de aproximadamente ( $\sim 99-104^{\circ}\text{C}$ ) [ $210-220^{\circ}\text{F}$ ].

Es preferible retirar el agua del reactor por destilación después de que la digestión sea completa. Si la amina de reactivo presenta baja solubilidad en agua, entonces cualquier amina que destile por encima con el agua puede separarse del agua vía el decantador del reactor y devolverse al reactor.

5 Después de que se ha eliminado el agua, se enfría el reactor (típicamente a por debajo de  $93^{\circ}\text{C}$  [ $200^{\circ}\text{F}$ ]) y puede añadirse algún aceite para facilitar la elaboración si se requiere para reducir la viscosidad para agitación mejorada. El reactor se sella entonces, se enfría a por debajo de  $54^{\circ}\text{C}$  ( $130^{\circ}\text{F}$ ) y se evacúa. Después se introduce el disulfuro de carbono. La relación molar de disulfuro de carbono:molibdeno es aproximadamente 2,1-3,5:1,0, preferiblemente aproximadamente 2,2-3,0:1,0 y lo más preferido aproximadamente 2,3-2,5:1,0. La presión del reactor aumenta inicialmente desde la presión de vapor de  $\text{CS}_2$  y después se mantiene la presión a un nivel suficiente para conseguir una temperatura de reflujo de aproximadamente  $107-135^{\circ}\text{C}$  ( $225-275^{\circ}\text{F}$ ). Una presión del reactor suficiente para conseguir las temperaturas de reflujo deseadas (es decir, conseguir sulfurización) es aproximadamente  $13.790-275.792\text{ Pa}$  ( $\text{N/m}^2$ ) [ $2-40\text{ psi}$  o  $\text{psig}$ ], preferiblemente aproximadamente  $34.474-172.370\text{ Pa}$  ( $\text{N/m}^2$ ) [ $5-25\text{ psig}$ ] y lo más preferiblemente aproximadamente  $48.264-103.422\text{ Pa}$  ( $\text{N/m}^2$ ) [ $7-15\text{ psig}$ ]. Típicamente, la conversión a un producto altamente sulfurizado se realiza con un periodo de reflujo de aproximadamente 6-10 horas. Sin embargo, el uso de presiones y temperaturas superiores que las proporcionadas anteriormente aumentarán la velocidad de sulfurización y permitirán el uso de tiempos de reflujo o de calentamiento más cortos. La generación de  $\text{CO}_2$  durante la sulfurización ocasionará que la presión del reactor aumente, requiriéndose la liberación de presión en exceso en un lavador de polvos cáustico mediante la válvula de alivio de presión automática (también conocida como válvula de control de presión automática).

Cuando se completa el periodo de reflujo, se elimina el disulfuro de carbono no reaccionado mientras está aún bajo presión o después de que se haya liberado la presión. Este disulfuro de carbono se recupera y se recicla en lotes futuros.

25 Después se aplica vacío al reactor y se calienta el producto a aproximadamente  $141-157^{\circ}\text{C}$  ( $285-315^{\circ}\text{F}$ ) para retirar las trazas restantes de disulfuro de carbono y agua.

Típicamente, se desea producto pardo por razones estéticas. Por lo tanto, se puede añadir una etapa opcional para conseguir este cambio de color por calentamiento hasta que se consigue el color apropiado, así el producto se calienta a  $141-157^{\circ}\text{C}$  ( $285-315^{\circ}\text{F}$ ) a vacío hasta que alcanza el color pardo deseado (normalmente 2-4 horas). Ahora se puede añadir si se requiere aceite para facilitar la elaboración adicional para reducir la viscosidad para una manipulación del producto más fácil.

Los detalles del procedimiento para los DTCMo sólidos se proporcionan a continuación:

35 Se pone agua, la amina o las aminas de reactivo, la fuente de molibdeno (trióxido de molibdeno, ácido molíbdico o molibdato de amonio) y opcionalmente, un disolvente orgánico inerte, en un reactor de presión provisto de válvula de alivio de presión automática (también conocida como válvula de control de la presión automática). Se puede preparar molibdato de amonio *in situ* por la reacción de trióxido de molibdeno o ácido molíbdico con amoníaco acuoso. El uso de un disolvente opcional es un método para DTCMo sólidos que permite la filtración del producto y el reciclado del sistema disolvente y puede ofrecer mejoras en la manipulación del producto sólido. El disolvente orgánico opcional puede ser un exceso de la amina o las aminas de reactivo, una amina no reactiva o varios disolventes de ebullición superior, tales como cellosolves, carbitoles, diglime, xileno, etc. La relación molar de reactivo amina o aminas:molibdeno está en el intervalo 1,0-2,1:1,0, pero típicamente aproximadamente 1,0-1,1:1,0, dependiendo del producto deseado.

45 Se prefiere que estos reactivos se calienten juntos para digerir la fuente de molibdeno previamente a la adición de disulfuro de carbono, a menos que se use molibdato de amonio como la fuente de molibdeno. El tiempo de digestión más preferido es 1/2 a 1 hora o hasta que se hayan disuelto todos los sólidos. La temperatura preferida es  $54-82^{\circ}\text{C}$  ( $130-180^{\circ}\text{F}$ ).

50 Se enfría el reactor a por debajo de  $38^{\circ}\text{C}$  ( $100^{\circ}\text{F}$ ) y. Después se introduce disulfuro de carbono al reactor sellado. La relación molar de disulfuro de carbono:molibdeno es aproximadamente 2,1-3,5:1,0, preferiblemente aproximadamente 2,2-3,0:1,0 y lo más preferido aproximadamente 2,3-2,5:1,0. Después se aumenta lentamente la temperatura del reactor más de aproximadamente dos horas con la válvula de alivio de presión fijada a la presión del reactor deseada máxima. Se calienta la mezcla de reacción a aproximadamente  $121-138^{\circ}\text{C}$  ( $250-280^{\circ}\text{F}$ ) o temperatura de reflujo a  $13.789-206.844\text{ Pa}$  ( $\text{N/m}^2$ ) [ $20-30\text{ psi}$  o  $\text{psig}$ ] de presión. Típicamente, la conversión de producto sólido altamente sulfurizado se realiza con un periodo de calentamiento de 8-13 horas. Si se requiere, se pueden usar presiones mayores que  $206.844\text{ Pa}$  ( $\text{N/m}^2$ ) [ $30\text{ psig}$ ] para proporcionar temperaturas superiores, aumentando así la velocidad de sulfurización y permitiendo el uso de tiempos de calentamiento más cortos. El uso de un disolvente orgánico de alta ebullición, tal como propil cellosolve o amina o aminas de reactivo en exceso, también aumentará las temperaturas de reacción y aumentará la velocidad de sulfurización. El uso de disolventes de alta ebullición puede permitir que se consigan las temperaturas de sulfurización requeridas sin reflujo. Cuando se completa el periodo de calentamiento, se puede retirar el disulfuro de carbono no reaccionado liberando primero la

## ES 2 621 378 T3

presión en el sistema reactor y desprendiendo después atmosféricamente el disulfuro de carbono hasta aproximadamente 66°C (150°F). Este disulfuro de carbono se puede recuperar y reciclar en lotes futuros. Se filtra la suspensión del producto y después se lava y se seca la torta de masa filtrante.

### Ejemplos

#### 5 Ejemplos de producto líquido:

Los resultados para 8 lotes se proporcionan en la tabla a continuación. El lote 8 era un lote de producción a escala reducida. Los 8 lotes se prepararon usando bis(alquilamina -C<sub>11</sub>-C<sub>14</sub> ramificada y lineal), disponible en BASF Corporation como "ditridecilamina".

Lote		1	2	3	4	5	6	7	8
	Amina (lb)	180	180	180	180	180	180	180	761
	kg	81,6	81,6	81,6	81,6	81,6	81,6	81,6	345
	MoO <sub>3</sub> (lb)	56,3	56,3	56,3	56,3	56,3	56,3	56,3	244
Cargas	kg	25,5	25,5	25,5	25,5	25,5	25,5	25,5	111
	Aceite para facilitar la elaboración (lb)	280	280	280	280	280	280	280	1.186
	kg	127	127	127	127	127	127	127	538
	CS <sub>2</sub> (lb)	85	94	94	94	94	74	74	313
	kg	38,6	42,6	42,6	42,6	42,6	33,6	33,6	142
Digestión	Horas	4	4	4	4	4	4	4	4
	Destilación	No	Sí	Sí	Sí	Sí	Sí	Sí	Sí
Primera carga de aceite		20%	20%	20%	20%	50%	50%	50%	50%
Soporte CS <sub>2</sub>	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)								
Reflujo	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
	Presión (psig)	0	~10	~7-10	~10-14	~7-15	~9-15	~10-14	~10
	Pa (N/m <sup>2</sup> )	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

## ES 2 621 378 T3

Lote		1	2	3	4	5	6	7	8
Cocido	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
	Color	verde	pardo	pardo	pardo	pardo	pardo	pardo	pardo
Producto total (lb)		535	544	524	481	539	540	-	2.405
Kg		242,7	246,8	237,7	218,2	244,5	244,9	-	1.090,9
Tiempo total(h)		30,8	38,3	38,5	25,5	29,5	24,5	23	-

Lote	Color Visual	Color ASTM 1% en hexano	Densidad @ 25°C	% Insolubles Hexano	% Mo	RI	% S	Viscosidad (cSt (x10 <sup>-6</sup> m <sup>2</sup> /s))	Relación molar S/Mo
1	Verde	L5,0	1,00	0,05	7,1	OK	4,6	17	1,9
2	Pardo	L3,0	0,99	0,033	6,9	OK	6,5	23	2,8
3	Pardo	L3,0	1,00	0,03	6,9	OK	6,7	22	2,9
4	Pardo	L5,0	0,99	0,137	6,8	OK	6,1	24	2,7
5	Pardo	L4,0	1,00	0,05	7,0	OK	6,6	23	2,8
6	Pardo	L4,0	1,00	0,023	6,9	OK	7,1	24	3,1
7	Pardo	L3,5	0,998	0,04	6,9	OK	6,3	22	2,7
8	Pardo	L2,5	0,994	0,09	6,6	OK	6,5	22	2,9
Especificaciones deseadas	Pardo	6,0 máx.	0,99-1,02	0,1% máx.	6,6-7,2	Igual	5,8-6,7	13-28 @ 100°C	2,4-3,0

Ejemplos de producto sólido:

- 5 Un DTCMo sólido comercial (Molyvan<sup>®</sup> A, disponible de R. T. Vanderbilt Company, Inc.) preparado sin presión contiene predominantemente el compuesto DTCMo sulfurizado inferior como se muestra en la tabla a continuación. El compuesto DTCMo sulfurizado inferior es el pico 1 HPLC y el compuesto DTCMo sulfurizado superior es el pico 2. Los lotes 9-14 de laboratorio por el procedimiento de la invención contienen predominantemente el DTCMo sulfurizado superior como se muestra en la tabla a continuación.

ES 2 621 378 T3

Lote		MOLYVAN A	9	10	11	12	13	14
	Trióxido de molibdeno	1	1	1	1	1	1	1
	Agua	0	19,8	4,8	19,3	4,8	4,8	7,2
Cargas (moles)	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
	Disulfuro de carbono	2,1	3	2,1	2,1	2,1	2,1	2,1
	Soporte	1	2	0	0	0	0	0
	Tiempo de reflujo (h)	8	13	8	13	13	13	13
Reacción	Temp. de reflujo (°C)	60-90	98-127	99-130	112-127	119-129	125-129	120-128
	Presión de reflujo (psi)	0	23-28	26-30	28-30	20-30	26-30	30
	Pa (N/m <sup>2</sup> )	0	158.580- 193.054	179.265- 206.844	193.054- 206.844	137.896- 206.844	179.265- 206.844	206.844
Resultados	% Rendimiento	92-98	98,5	91,6	95,6	87	85,7	92,4
	% en peso S	23,5-25,5	27,4	27,3	27,2	27,8	28,2	27,9
	Color	amarillo	pardo	pardo	naranja/amarillo	Naranja oscuro	amarillo/naranja	naranja/amarillo
HPLC	% área pico 1	~90	0,4	10,5	10,1	0,3	1	0
	% área pico 2	~10	98,7	88,4	88,7	96,7	97,3	96,1

## REIVINDICACIONES

1. Un método para preparar ditiocarbamatos de molibdeno altamente sulfurizados, que comprende las etapas de, en orden:
- 5 (a) hacer reaccionar una fuente de molibdeno, agua y al menos una dialquilamina calentando juntos al menos hasta el momento en que se hayan disuelto todos los sólidos; en el que la fuente de molibdeno se elige de entre: trióxido de molibdeno, ácido molíbdico y molibdato de amonio;
- (b) retirar el agua del reactor;
- (c) introducir disulfuro de carbono al reactor como fuente de sulfurización, en el que la relación molar de disulfuro de carbono:molibdeno es 2,1-3,5:1,0;
- 10 (d) hacer reaccionar el contenido del reactor a presión de entre 13.790-275.792 Pa, a una temperatura por encima del punto de ebullición normal de disulfuro de carbono;
- en el que la dialquilamina se elige de una o más dialquilaminas simétricas o asimétricas donde  $R_1$  y  $R_2$  (y  $R_3$  y  $R_4$  en un caso en que se usen dos aminas diferentes) son idénticos o diferentes o mezclas de los mismos y  $R^1$ ,  $R^2$ ,  $R^3$  y  $R^4$  se seleccionan independientemente de grupos alquilo saturados o insaturados, de cadena lineal o ramificada, de 1 a 40 átomos de carbono, grupos cicloalquilo de 6 a 40 átomos de carbono, grupos alquilocicloalquilo de 7 a 40 átomos de carbono, grupos arilo de 6 a 40 átomos de carbono, grupos arilalquilo de 7 a 40 átomos de carbono, donde los grupos alquilo y arilo pueden estar sustituidos con heteroátomos o con otros grupos que contengan heteroátomos.
- 15 2. El método según la reivindicación 1, que comprende además la etapa de, previamente a la introducción de disulfuro de carbono en la etapa (c), enfriar el contenido del reactor.
- 20 3. El método según la reivindicación 1, para producir un ditiocarbamato de molibdeno líquido, que comprende además las etapas de, previamente a la introducción de disulfuro de carbono en la etapa (c), sellar el reactor, enfriar el contenido del reactor a, por debajo de, 54°C (130°F) y evacuar el reactor.
4. El método según la reivindicación 1, para producir un ditiocarbamato de molibdeno sólido, que comprende además las etapas de, previamente a la introducción de disulfuro de carbono en la etapa (c), sellar el reactor y enfriar el contenido del reactor a, por debajo de, 37,8°C (100°F).
- 25 5. El método según la reivindicación 3, que comprende además las etapas de, previamente a la etapa de sellado, enfriar el contenido del reactor a, por debajo de, 93,3°C (200°F) y añadir aceite para facilitar la elaboración suficiente para reducir la viscosidad.
- 30 6. El método según la reivindicación 3, que comprende además la etapa de, siguiendo a la introducción de disulfuro de carbono, calentar el contenido del reactor a presión para conseguir una temperatura de reflujo deseada a la que se forme ditiocarbamato de molibdeno altamente sulfurizado.
7. El método según la reivindicación 6, en el que la temperatura de reflujo es aproximadamente 107-135°C (225-275°F).
- 35 8. El método según la reivindicación 7, que comprende además la etapa de, después de terminación del reflujo, eliminar el disulfuro de carbono no reaccionado.
9. El método según la reivindicación 4, que comprende además la etapa de, siguiendo a la introducción de disulfuro de carbono, calentar el contenido del reactor a presión para conseguir una temperatura de reflujo deseada a la que se forme ditiocarbamato de molibdeno altamente sulfurizado.
- 40 10. El método según la reivindicación 9, en el que la temperatura de reflujo es aproximadamente 121-138°C (250-280°F).
11. El método según la reivindicación 10, en el que la temperatura del contenido del reactor aumenta lentamente a temperatura de reflujo más de aproximadamente 2 horas, con una válvula de liberación de presión del reactor fijada a la presión deseada máxima.
- 45 12. El método según la reivindicación 8, que comprende además la etapa de, después de rectificar, aplicar un vacío al reactor y calentar el contenido del reactor a aproximadamente 141-157°C (285-315°F) para retirar el disulfuro de carbono restante y agua.
13. El método según la reivindicación 9, que comprende además la etapa de, después de la terminación del reflujo, eliminar el disulfuro de carbono no reaccionado.
- 50 14. El método según la reivindicación 1, en el que la relación molar de amina:molibdeno es aproximadamente 1,0-2,1:1,0.



15. El método según la reivindicación 1, en el que la relación molar de amina:molibdeno es aproximadamente 1,0-1,1:1,0.
16. El método según la reivindicación 1, en el que la relación molar de disulfuro de carbono:molibdeno es aproximadamente 2,2-3,0:1,0.
- 5 17. El método según la reivindicación 16, en el que la relación molar de disulfuro de carbono:molibdeno es aproximadamente 2,3-2,5:1,0.
18. El método según la reivindicación 1, en el que la fuente de molibdeno es trióxido de molibdeno.
19. El método según la reivindicación 1, en el que la amina se elige de una o más dialquilaminas simétricas o asimétricas donde R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup>, R<sup>3</sup> y R<sup>4</sup> se seleccionan independientemente de grupos alquilo saturados o insaturados, o grupos alquilo que contengan heteroátomos, de cadena ramificada o lineal, que contengan 2 a 24 átomos de carbono.
- 10