

23096



230969

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

por "PROCEDIMIENTO PARA PREPARAR ETILENBISDITIOCARBAMATO DE ZINC CRISTALINO", a favor de MONTECATINI, Soc. Gen. per l'Industria Mineraria e Chimica, de nacionalidad italiana, domiciliada en MILAN, (Italia), Via F. Turati, 18.

= . =

MEMORIA DESCRIPTIVA

5. La presente patente se refiere a un procedimiento para obtener en altos rendimientos etilenbisditiocarbamato de zinc cristalino, que tiene una elevada pureza y presenta una estabilidad mejorada en comparación con los productos disponibles en el mercado, y consiguientemente, una elevada actividad biológica como fungicida, más persistente.

10. Las propiedades fungicidas de los ditiocarbamatos, conocidas desde hace tiempo, han sido ilustradas extensivamente en las literaturas técnica y de patentes de los últimos veinte años. En particular el etilenbisditiocarbamato de zinc

230969

199



5. ha adquirido un considerable valor práctico como fungicida para aplicaciones agrícolas, tanto para proteger perales y manzanos contra la *Venturia pirina* - *Venturia inaequalis* y otras enfermedades producidas por hongos y para controlar la peronospora (*Plasmopara viticola*) de la vid, la peronospora de las patatas (*Phytophthora infestans*) y otras enfermedades criptogámicas de menor importancia en otras plantas.

10. Los esfuerzos de los investigadores durante los últimos años se han vuelto hacia la obtención de un etilenbisditiocarbamato de zinc en estado cristalino, el cual presente una mayor estabilidad, y, consiguientemente, una mayor persistencia de la acción fungicida sobre las varias partes de las plantas tratadas.

15. Un producto de este tipo permite, además, perfeccionamientos tecnológicos no despreciables en los pasos de fabricación, tales como mayores razones de filtración de las lechadas y un menor contenido en agua en las tortas de filtrado a secar, con correspondientes perfeccionamientos con respecto a la economía y contenido en sustancia activa del producto.

20. Se ha encontrado que se puede obtener etilenbisditiocarbamato de zinc que tenga las anteriores valiosas propiedades, con las ventajas tecnológicas indicadas, por:

25. 1) Utilización como intermediario, de una sal soluble del ácido etilenbisditiocarbámico que tenga una elevada pureza y esté prácticamente libre de materiales extraños derivados de una reacción incompleta o de una descomposición espontánea de la sal soluble.

30. 2) Observando ciertas condiciones al precipitar la sal de zinc, o sea: una eficaz y homogénea agitación, determinadas razones

230969

195



de concentración entre los reactivos y valores bien controlados de pH y temperatura.

Con respecto al primer punto se ha encontrado que el intermediario más favorable tanto desde un punto de vista químico-tecnológico como económico, es el etilenbisditiocarbamato amónico.

Es sabido que en la síntesis de un etilenbisditiocarbamato soluble, la formación de productos auxiliares indeseados generalmente es favorecida por el elevado pH de las fuertes bases utilizadas y por su alta concentración. Este es el caso, por ejemplo, que se produce con la sal sódica del ácido etilenbisditiocarbámico; a fin de obtener esta sal en el deseado estado de pureza, es necesario efectuar complejas y costosas extracciones con disolventes y una subsiguiente cristalización del producto.

Si, por otra parte, en lugar de una base fuerte se utiliza amoníaco acuoso y la reacción es efectuada bajo ciertas condiciones, tal como se especifica en los ejemplos, se obtiene una solución de sal amónica en rendimientos prácticamente cuantitativos, esto es, las cantidades de productos secundarios no deseados en la solución son reducidas a un mínimo tolerable. Las engorrosas cristalizaciones a partir de disolventes, las cuales son necesarias cuando se utiliza bases fuertes, son evitadas de esta manera. Nunca tienen que estar presentes en la masa reaccional álcalis libres fuertes, de otro modo se producen reacciones secundarias que descomponen la sal del ácido etilenbisditiocarbámico con formación de etilentiourea, sulfuro de hidrógeno y tritio carbonatos. En este caso, además de resultar perjudicado el rendimiento de la reacción, se forma impurezas en tal cantidad que la subsi-

230969

19 SE



guiente precipitación de una sal de zinc cristalina resulta imposible.

- El amoníaco acuoso, en una concentración de 80-120 g/litro (preferiblemente 100 g/l) utilizado a temperatura ambiente, satisface los anteriores requisitos. Si la reacción es efectuada tal como se ha descrito en los ejemplos, se obtiene directamente soluciones de etilenbisditiocarbamato amónico de alta concentración (48-50% en peso) con elevados rendimientos (98.5-99.5% del valor teórico) y consiguientemente el producto obtenido tiene la pureza necesaria para la subsiguiente precipitación de la sal de zinc. No se puede exceder ciertos límites de concentración del amoníaco (8-12% en volumen) y temperatura (35-40°C) sin provocar una descomposición parcial de la sal formada en la solución, perjudicando con ello tanto al rendimiento como a la pureza de la solución.

- A fin de evitar una disminución de los rendimientos y una insuficiente pureza del producto, debidos a la posible formación de etilenticurea y H_2S a partir de la etilendiamina en exceso y CS_2 , también es esencial mantener el orden de introducción de los reactivos, el cual hemos establecido que consiste en añadir etilendiamina a la mezcla acuosa de amoníaco-sulfuro de carbono.

- La segunda fase del procedimiento, esto es, la precipitación del etilenbisditiocarbamato de zinc, es extremadamente simple desde un punto de vista estrictamente químico. Si se desea un producto cristalino de elevada estabilidad y actividad, las condiciones operatorias que hemos encontrado y que difieren substancialmente en ciertos aspectos de las de la técnica previamente conocida, no obstante, tienen que ser observadas rigurosamente. Generalmente en esta precipitación primero



se obtiene productos amorfos en forma de un gel isotrópico y metaestable el cual ecluye grandes cantidades de agua.

Este producto metaestable tiende a volverse cristali-
no, y ello a una velocidad que depende mucho de las varias
condiciones de precipitación. La influencia de los factores

5.

individuales puede ser delineada tal como sigue. Las impure-
zas del etilenbisditiocarbamato soluble actúan como estabiliza-
dores del precipitado metaestable, retardando u obstaculizando
con ello la conversión del gel en cristales definidos. La pu-
reza de los reactivos no es suficiente de por sí, no obstante,

10.

para crear las condiciones para una buena cristalización. De
hecho, probablemente debido a la viscosidad de la solución de
la sal soluble del ácido etilenbisditiocarbámico, la precipi-
tación tiene lugar con cierta inercia; si esta inercia es

15.

utilizada para permitir que las partículas tomen cierto orden
antes de que el producto alcance las condiciones de insolubi-
lización, se obtiene fácilmente productos cristalinos.

Es sabido que, si la precipitación tiene lugar intro-
duciendo de una vez toda la cantidad de reactivo a precipitar
(sal de zinc) en la masa, la concentración local de Zn^{++} será
excesiva y la sal se precipitará totalmente en una forma amor-
fa muy estable.

20.

Para obtener una masa completamente cristalina y li-
bre de producto amorfo, la concentración iónica del zinc en
la masa tiene que ser siempre aproximadamente constante y
presentar un valor determinado. Esto es obtenido asegurando
una buena y homogénea agitación en toda la masa, y ajustando
la adición del agente precipitador en la manera particular
que será descrita en los ejemplos.

25.

30.

Un aumento de temperatura en general favorece la ra-

230969 19



- zón de conversión desde el estado de gel al estado cristalino, pero las altas temperaturas favorecen la indeseada descomposición del producto. Por el contrario, enfriando la masa hasta 0°C favorece un aumento del tamaño de los cristales, pero al mismo tiempo la filtrabilidad del producto disminuye. Los límites de temperatura para esta operación son 0 y 70°C, proporcionando los más satisfactorios resultados una temperatura comprendida entre 30-40°C.
- 5.
- Dentro de ciertos límites la calidad de la sal de
10. zinc soluble (sulfato, cloruro) no tiene importancia, excepto en cuanto a la influencia de las características de solubilidad de la sal utilizada. La sal más soluble (el cloruro) permite operar a concentraciones más elevadas, obteniéndose con ello directamente el estado cristalino. La razón de agitación
15. no es determinante; no obstante el tipo de agitación tiene que ser estudiado particularmente en relación con la forma del recipiente de precipitado, ya que toda la masa tiene que ser mantenida siempre perfectamente homogénea. Tal como será evidente de los ejemplos, estos criterios pueden ser adoptados
20. tanto para un procedimiento en lotes como continuo. Con respecto al pH, en un procedimiento en lotes tiene que bajar desde un valor inicial de 8.5 a un valor final de 6.5, mientras que en un procedimiento continuo variará poco alrededor de una cifra de 6.5.
25. De acuerdo con la técnica anterior, durante esta operación, para obtener un producto más estable, el pH del medio tiene que ser mantenido, por el contrario, en la gama ácida (ver, por ejemplo, las patentes estadounidenses N° 2.690.447 y N° 2.690.448).
30. Llevando a cabo la reacción de acuerdo con el proce-

230969

19



5.

dimiento que hemos encontrado y descrito en general, se obtiene un producto cristalino cuyas ventajas, a comparación con el producto amorfo del arte anterior, son evidentes de la siguiente tabla en la que los perfeccionamientos tecnológicos esenciales inherentes a nuestro procedimiento también han sido ilustrados.

	Producto amorfo	Producto cristalino (Ejemplo 1)
Razón de filtración de la lechada (torta de 3 cm, vacío de 65 cm Hg) 1/m ² /h	100-200	2.500-3.000
Humedad contenida en la torta a secar	65%	35%
Agua a evaporar por 1 Kg de producto	Kg 1.86	0.510
Contenido en etilenbisdi-tiocarbamato de zinc en el producto terminado	65-70%	94-96%
Aspecto del producto seco	escamas duras	polvo friable

10.

A fin de establecer el cambio de las características prácticas, tal como vida de almacenamiento y persistencia, se ha determinado la actividad inmediata de dos tipos de producto, un producto amorfo y un producto cristalino (ejemplo 6), in vitro sobre "Alternaria tenuis", utilizando productos recién preparados y productos almacenados en sacos abiertos a 50°C y una humedad relativa de 65% durante 54 días. Se obtiene los valores siguientes:

	Actividad inicial	Actividad después de 54 días bajo las con- diciones indicadas
Producto cristalino	100	81
Producto amorfo	100	44

230969 19



Ahora presentaremos, para fines ilustrativos, algunos ejemplos de realización del invento descrito.

EJEMPLO 1.

5. Se colecciona 4 mol de NH_3 disuelto en 324.5 mol de agua (correspondientes a una concentración de 100 g/l) y 4.2 mol de sulfuro de carbono, en un recipiente que tenga una capacidad útil de 3 litros y provisto de un agitador, un condensador de reflujo, un termómetro, un embudo decantador y una camisa en la que se puede hacer circular agua caliente y agua fría.

10. La temperatura de la mezcla ha de ser inicialmente de 20 a 25°C. Entonces se añade gradualmente y dentro de una hora, mientras se agita, 2 mol de etilendiamina en una solución acuosa al 78-84% (en peso). Durante la adición de la etilendiamina la temperatura es mantenida por debajo de 40°C, preferiblemente a 37-38°C.

15. Después de terminada la adición de la etilendiamina, la mezcla es mantenida en agitación durante dos horas, luego se hace pasar una corriente de un gas inerte (nitrógeno) a través del líquido durante 15-20 minutos, mientras que se aumenta simultáneamente la temperatura a 45-50°C, a fin de eliminar completamente el exceso de sulfuro de carbono.

20. Después de este tratamiento la solución coloreada de anaranjado claro se vuelve amarillo-paja y prácticamente clara. Se obtiene 1.98 mol de etilenbisditiocarbamato amónico (en una solución acuosa al 49% en peso).

25. La concentración es determinada de acuerdo con el método de D.C. Clarke y cooperadores.

La solución tiene un pH de 8.7 y una densidad de 1.168.

230969 19



EJEMPLO 2.

Si la concentración de la solución amónica es aumentada, se obtiene rendimientos menos favorables.

5. En el mismo aparato y utilizando los mismos métodos del ejemplo 4, se hace reaccionar 4 mol de NH_3 disuelto en 136 mol de agua (correspondientes a una concentración de 200 g/l) y 4.2 mol de CS_2 , con 2 mol de etilendiamina. La solución no se vuelve clara aún después de un tratamiento prolongado con nitrógeno; tiene una densidad de 1.235 a 20°C , un pH de 9 y una concentración de 63.5% en peso.

10. Se obtiene 1.69 mol de etilenbisditiocarbamato amónico; el rendimiento, basado sobre la etilendiamina utilizada es, por consiguiente, 14.5% más bajo que en el ejemplo 1.

EJEMPLO 3.

15. También se obtiene resultados menos favorables si se invierte el orden en que los reactivos son añadidos.

20. Primero se introduce 4 mol de NH_3 disueltos en 324.5 mol de agua, y 2 mol de etilendiamina en el aparato del ejemplo 1. Se añade 4.2 mol de CS_2 a la mezcla mientras se agita, manteniendo las condiciones de tiempo y temperatura del ejemplo 1. Después de tratar con nitrógeno, se obtiene una solución muy turbia de un color amarillo sucio, la cual tiene una densidad de 1.152 y una concentración de 45.4%, y que contiene 1.75 mol de etilenbisditiocarbamato amónico.

25. EJEMPLO 4.

30. Una solución obtenida tal como se ha descrito en el ejemplo 1 es colocada en un recipiente cilíndrico de unos 3 litros de capacidad, previsto de dos agitadores del tipo de hélice, uno de los cuales es colocado cerca del fondo y gira a 500 revoluciones por minuto y el otro es colocado a media



230969

altura y gira a 250 revoluciones por minuto; además, las dos hélices giran en sentidos opuestos. Este tipo de agitación asegura una completa e instantánea homogeneización de la masa por efecto del flujo de las capas líquidas debido a las diferentes velocidades de rotación y altura de las hélices, y un adecuado intercambio térmico.

5. El recipiente es provisto, también, de un termómetro, un embudo decantador y un calentador en el fondo.

10. Se coloca dos mol de cloruro de zinc en solución al 50% (en peso) en el embudo decantador. Los agitadores son puestos en movimiento, la temperatura de la solución de la sal amónica es elevada a 45-50°C y se añade gradualmente cloruro de zinc tal como sigue: 1/4 de la solución de sal de zinc es introducida primero en un intervalo de 5 minutos, la mezcla es dejada reaccionar durante otros 10 minutos, luego se añade el resto de la solución en un intervalo de 15 minutos. La temperatura aumenta entretanto, espontáneamente, hasta 55-58°C. El pH baja desde un valor inicial de 8.7 a un valor final de 6.5.

15. Se obtiene una lechada blanco-amarillenta, la cual contiene agregados fácilmente friables de varios tamaños. Después de dilución a 5 litros con agua común, la sal de zinc se deposita a una razón de 2 m/h. La sal de zinc es lavada tres veces por decantación y luego filtrada al vacío en un embudo de 30 cm de diámetro, bajo un vacío de 650 mm Hg. La razón de filtración es de 2500 l/m²/h con un espesor de la torta de filtración de 30 mm. La torta húmeda tiene las siguientes características:

20. peso 900 g, humedad 38%, contenido en etilenbisditiocarbamato 60%.

30. Después de secar en una corriente de aire caliente a

230969 19 S



una temperatura de 65-70°C, moler y tamizar por un tamiz de 16.000 mallas por cm², se obtiene 558 g de producto con una pureza de 95% y un contenido en sales solubles de 0.8%.

5. Al examinarlo al microscopio con luz polarizada, se encuentra que el producto consiste enteramente en pequeños cristales bien definidos y regulares.

EJEMPLO 5.

10. La operación es realizada tal como en el ejemplo 4 pero utilizando una solución de 2 mol de cloruro de zinc con una concentración de 33% en peso. En la fase de precipitación, para mantener constante el tiempo de introducción de la solución, la cantidad suministrada por el embudo decantador es aumentada proporcionalmente. Al final de la precipitación se obtiene una lechada que presenta un grano homogéneo y cristalino pero más fino; la razón de decantación es de 1.3 m/h y la razón de filtración es de 1850 l/m²/h.

15. La torta de filtración tiene una humedad del 40% y el producto seco una pureza de 93.5%.

20. Bajo el microscopio el producto también presenta en este caso una estructura cristalina; el uso de una solución de ZnCl₂ más diluída ha alterado, por consiguiente, sólo las características de filtrabilidad del producto húmedo.

EJEMPLO 6.

25. La reacción de doble intercambio es efectuada con 2 moles de ZnSO₄ en una solución saturada en frío (28.65% en peso) mientras que se mantiene inalteradas todas las condiciones ya descritas en el ejemplo 4. También en este caso el tiempo de precipitación es mantenido invariable por aumento correspondiente del volumen de la solución a añadir por unidad de tiempo.

30. La lechada consiste en partículas muy finas, las cua-



les tienen, de todos modos, un grano cristalino bien definido; la razón de decantación es de 0.93 m/h y la velocidad de filtración es de 786 l/m²/h.

5. La torta de filtración tiene un contenido en humedad de 49.5%; el producto seco tiene una pureza de 95.26%. En un examen al microscopio se encuentra que el producto consiste en microcristales bien definidos.

EJEMPLO 7.

10. Se precipita 2 moles de etilenbisditiocarbamato sódico cristalino puro, obtenido por cristalización de alcohol del producto crudo, con 2 mol de ZnCl₂ bajo las condiciones de dilución descritas en el ejemplo 5, pero a temperatura ambiente. El producto obtenido presenta una elevada razón de filtración, es friable y tiene una pureza de 94.5%.

15. En un examen al microscopio se aprecia que es perfectamente cristalino pero con mayores tamaños de cristales que los obtenidos en el ejemplo 5.

EJEMPLO 8.

20. Se utiliza el mismo aparato del ejemplo 4, provisto de una salida de fondo consistente en un tubo en U que emerge en una copa dispuesta de modo que se puede mantener una capa de fondo preformada constante en el recipiente. Se hace reaccionar primero 1 mol de la sal amónica y 1 mol de cloruro de zinc a fin de conseguir la necesaria capa de fondo; después
25. que ésta ha sido formada, las dos soluciones son introducidas simultáneamente en la requerida relación volumétrica, a una razón de 1 mol cada 15 minutos, mientras se agita. De esta manera se consiguen dos importantes condiciones para obtener un producto terminado de buena cristalinidad: la precipitación
30. ción de la sal de zinc es efectuada a un pH constante de 6.5,



que es el más favorable, mientras que los núcleos de cristalización en la capa de fondo preformada crecen en tamaño, y la formación de nuevos núcleos es evitada.

5. La lechada obtenida presenta una razón de decantación de 2.5 m/h y una velocidad de filtración de 3000 l/m²/h. Las características del producto húmedo y del producto seco, son similares a las descritas en el ejemplo 4.

10. La invención, en su esencialidad, puede ser desarrollada en otras formas de realización que difieran en detalle de las descritas a título de ejemplo, a las cuales alcanzará igualmente la protección que se recaba. Podrá, pues, llevarse a la práctica con los medios y aparatos más adecuados, por quedar todo ello comprendido en el espíritu de las reivindicaciones.

= . =

N O T A

15. Descrito el objeto de la invención, se declara nuevas las siguientes reivindicaciones, con prioridad italiana n^o 13467 del 20 de Septiembre de 1955.

20. 1. Procedimiento para preparar etilenbisditiocarbamato de zinc, caracterizado porque comprende el hacer reaccionar una solución acuosa concentrada de etilendiamina con una mezcla preformada de amoníaco, agua y sulfuro de carbono en exceso, el eliminar por evaporación el exceso de sulfuro de carbono, y el añadir gradualmente a la solución de etilenbisditiocarbamato amónico así obtenida una solución acuosa de
25. una sal de zinc soluble mientras se agita adecuadamente.

230969

19



5. 2. Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque el agua amoniacal contiene 8-12% en volumen de NH_3 , y la reacción con el sulfuro de carbono y la etilendiamina es efectuada a una temperatura no más alta que 40°C (preferiblemente $20-25^\circ\text{C}$) y a un pH comprendido entre 8 y 9.
10. 3. Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque la solución de la sal de zinc soluble es añadida por lotes a la solución concentrada (aproximadamente 50%) de etilenbisditiocarbamato amónico (obtenida por reacción de etilendiamina con sulfuro de carbono y agua amoniacal en proporciones estequiométricas) a temperaturas comprendidas entre 0 y 70°C , preferiblemente entre 30 y 40°C , y a un pH inicial comprendido entre 8 y 9 y a un pH final de 6.5, mientras que se mantiene, por adición regular del reactivo y de una agitación adecuada, una concentración de iones de zinc lo más homogénea posible en toda la masa.
15. 4. Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque la precipitación del etilenbisditiocarbamato de zinc es efectuada de modo continuo añadiendo uniforme y continuamente la solución concentrada (50%) de etilenbisditiocarbamato amónico y la solución de la sal de zinc soluble a una capa de fondo preformada, de una suspensión del producto a precipitar, efectuando la reacción a una temperatura constante y comprendida entre 0 y 70°C y a un pH constante de aproximadamente 6.5-7, mientras que se mantiene, por agitación, una concentración de iones de zinc lo más homogénea posible en toda la masa.
20. 5. Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque la sal de zinc soluble es seleccionada del grupo consistente en cloruro de zinc y sulfato de zinc.
25. 30.

230969

19 SE



6. Procedimiento para preparar etilenbisditiocarbamato de zinc cristalino.

Según se describe y reivindica en la presente memoria que consta de quince hojas, foliadas y escritas a máquina por una sola cara.

5.

Madrid, a 19 de Septiembre de 1956.

MONTECATINI, Soc. Gen. per l'Industria
Mineraria e Chimica.

p.a.

JAIME ISERN MIRALLES

P. P.

tr: mor
mp.