

AÑO

Expediente núm.



246360

REGISTRO DE LA PROPIEDAD INDUSTRIAL

246360

PATENTE DE INVENCIÓN

MEMORIA DESCRIPTIVA

que se acompaña a la solicitud de

una **PATENTE DE INVENCIÓN** por 20 años, en España

a favor de

SOCIEDAD ANONIMA DE ABONOS MEDEM, de nacionalidad

española domiciliado en Madrid

calle de O'Donnell núm. 7

por:

PROCEDIMIENTO DE OBTENCION DEL ETILENO-BIS-DITIOCARBA-
MATO DE CINC

Nº 7912

Agente Sr. OCHOA.-



246360

PATENTE DE INVENCION
=::=:~::~=::=

Por 20 Años

Para todo el territorio español, Colonias
y Protectorados

Por: "PROCEDIMIENTO DE OBTENCION DEL
ETILENO-BIS-DITIOCARBAMATO DE
CINC"

A favor de

SOCIEDAD ANONIMA DE ABONOS MEDEM

Entidad española, domiciliada en

MADRID.- Calle O'Donnell, núm. 7

=::=:~::~=::=

246360



1959

MEMORIA DESCRIPTIVA
=====
=====

5

La presente Patente de Invención describe y reivindica un procedimiento para la obtención del Etileno-bis-ditiocarbamato de cinc, para su aplicación como fungicida en sustitución de las Sales de Cobre.

10

La defensa de los cultivos reviste dos aspectos fundamentales, debido a la naturaleza de los enemigos que los atacan, que pueden ser de origen animal o vegetal. Por este motivo la fitopatología abarca dos grandes ramas: el control de los insectos y el de las enfermedades.

15

En el primero de los campos son notables los progresos logrados en los últimos años, con el descubrimiento de los insecticidas orgánicos sintéticos, que se iniciaron con el D.D.T. y han continuado con una serie extensísima de compuestos. El campo de los insecticidas ofrece hoy una gran variedad de productos que permiten la lucha con éxito contra los insectos, ácaros, etc. que atacan a los cultivos, salvo rarísimas excepciones.

20

25

Sin embargo, en el control de las enfermedades, o sea, en el terreno de los fungicidas, no ha sucedido lo mismo, manteniendo su casi exclusivo empleo dos materias activas conocidas desde hace muchísimo tiempo: el Cobre y el Azufre.

Bien es verdad que su eficacia es lo suficientemente satisfactoria, en el campo que cada uno abarca,



246360

30 para que no haya constituido un problema urgente la
búsqueda de nuevos principios activos. Quizá por es-
to, y porque indudablemente las investigaciones con
fungicidas son más largas y difíciles, se ha avanza-
do menos que en los insecticidas.

35 Solamente en fechas muy recientes, y ante el
problema planteado por la creciente escasez de Cobre,
como causa principal, debido a la demanda de este me-
tal para otras aplicaciones más urgentes, como son
la conducción eléctrica y las necesidades de interés
militar, se ha estimulado la investigación de nuevos
40 fungicidas en los que no intervenga el Cobre.

Entre los diversos productos que se han ido re-
velando eficaces a lo largo de la multitud de ensayos
efectuados, destaca poderosamente el Etileno-bis-di-
tlocarbamato de cinc.

45 Este producto reúne una eficacia fungicida en el
control de enfermedades tan importantes como el "Mil-
deo" de la vid (Plasmopara vitícola) y la "Sarna",
"Roña" o "Moteado" del manzano y peral (Fusicladium
sp.), que por lo menos iguala la de las Sales de Co-
bre, pero al mismo tiempo comunica a las plantas trata-
das un vigor extraordinario, estimulando su crecimen-
to y fructificación.

50 Por este motivo, se ha estudiado y puesto a punto
un procedimiento para la síntesis del Etileno-bis-ditio-
carbamato de cinc, que permita disponer de este importan-
te fungicida en nuestro país, lo cual constituye un in-
dudable beneficio para la economía nacional.



246360

60 Nuestro procedimiento comprende dos fases, de las
cuales la primera consiste en la obtención del Etileno-
bis-ditiocarbamato de Sodio, que luego precipita
con Sulfato de Cinc, obteniendo el Etileno-bis-ditio-
carbamato de cinc.

65 La primera fase, la más importante, comprende la
reacción entre la Etilendiamina, el Sulfuro de Carbo-
no y el Hidróxido sódico, en presencia de cantidades
catalíticas de una amina trisubstituída por grupos ale-
cohólicos, que facilita la reacción.

70 El proceso debe llevarse a cabo en un reactor, en
donde se colocan primeramente la Etilendiamina y el
Sulfuro de Carbono, junto con el catalizador. A conti-
nuación y una vez estabilizada la temperatura dentro
de los límites precisos. se agrega lentamente la solu-
ción de Hidróxido sódico, con agitación continua.

75 En nuestro procedimiento puede operarse a tempe-
raturas comprendidas entre 42 y 50°, siendo punto óp-
timo 45°.

80 El producto de reacción obtenido, previamente
ajustado a 9 su pH, por medio de un ácido débil, que
puede ser el Acético, Sulfuroso, etc., se vierte sobre
un exceso de Sulfato de Cinc, precipitándose así el
Etileno-bis-ditiocarbamato de cinc, como una masa de
color blanco, o blanco amarillento.

85 La concentración del Sulfato de Cinc que se emplea
en esta precipitación, es un tanto indiferente, pero
nosotros hemos visto que lo más conveniente resulta uti-
lizar una disolución que lo contenga al 3'5 %.

246360



90 No es preciso que se emplee precisamente Sulfato de Cinc, sino que pueda trabajarse con cualquier otra sal de este metal que sea soluble en agua, con tal de que se utilice siempre el ligero exceso preciso.

95 Para conseguir ahora la mejor formación del producto y dirigir la precipitación en el sentido de que se formen la menor cantidad posible de subproductos no deseables, debe mantenerse el precipitado de Etileno-bis-ditiocarbamato de cinc obtenido según lo explicado anteriormente, en "digestión" a un pH ácido, entre los valores 3 y 4, unas 2 horas, manteniendo al mismo tiempo la temperatura alrededor de los 35°. Esta "digestión" resulta sumamente conveniente, tanto
100 para conseguir un producto de mayor pureza, como para asegurar su mejor conservación a lo largo del tiempo.

105 A continuación damos un ejemplo, a título simplemente informativo, pero en ningún caso limitativo, que permite obtener el Etileno-bis-ditiocarbamato de cinc con un magnífico grado de pureza en escala de Laboratorio.

E J E M P L O

110 En un aparato provisto de un sistema de calefacción que permita estabilizar la temperatura alrededor de 45°, agitador y refrigerante de reflujo, para evitar posibles pérdidas de Sulfuro de Carbono, se coloca un mol de Etilendiamina, diluyéndolo en agua hasta que quede a una concentración aproximada del 20% y 0'001 mol de una amina trisubstituída por grupos alcohólicos.

246360



115

Se agregan a continuación dos moles de Sulfuro de Carbono, que es conveniente haya sido destilado recientemente, lentamente, con agitación, y cuidando siempre que la temperatura no exceda de los 46°. Inmediatamente después se agregan otros dos moles de Hidróxido sódico, en solución 20%, con lo que vá desapareciendo la capa de Sulfuro de Carbono,

120

125

Una vez que se ha terminado esta adición, se mantiene el producto en reacción, siempre a temperatura comprendida alrededor de los 45°, un tiempo que oscile entre las 2 y 3 horas, con lo cual se habrá conseguido una solución de Etileno-bis-ditiocarbamato disódico.

130

Se ajusta ahora a 9 el pH de esta solución, pasando corriente de SO_2 , e inmediatamente después se agrega la misma sobre una solución de Sulfato de cinc al 3'5 % (aproximadamente unos 15 lts) precipitándose de esta forma el Etileno-bis-ditiocarbamato de cinc, con un color blanco o blanco amarillento.

135

Se lleva ahora el pH de la suspensión acuosa del Etileno-bis-ditiocarbamato de cinc hasta un valor de 3-4, y se mantiene un tiempo no inferior a 2 horas a 35°, filtrándose a continuación, lavándose hasta que las aguas no den reacción de Sulfatos y secándose. El producto final es un sólido poco denso, que se moltura fácilmente.

140

Con lo expuesto anteriormente consideramos suficientemente descrito el procedimiento de que es objeto esta patente, advirtiéndole que susceptible de modificaciones de forma, que no alteren su naturaleza fundamental.



3

246360

145

N O T A

Se declaran de novedad y propia invención las siguientes:

R E I V I N D I C A C I O N E S

==>:::::~

150

1ª.- Procedimiento para la obtención del Etileno-bis-ditiocarbamato disódico, como paso previo para la fabricación de la Sal de cino, mediante reacción de Sulfuro de carbono con soluciones acuosas al 20 % de Etilendiamina e Hidróxido sódico, en presencia de cantidades catalíticas de una amina trisubstituída por grupos alcohólicos.

155

2ª.- Procedimiento mediante el cual se lleva la solución obtenida, según lo descrito en la reivindicación anterior, a un pH 9, mediante un agente ácido débil, que puede ser el Anhidrido sulfuroso.

160

3ª.- Procedimiento para la precipitación del Etileno-bis-ditiocarbamato de cinc, mediante el cual se utiliza una disolución de Sulfato de cinc 11 3'5 %, como precipitante de la disolución de Etileno-bis-ditiocarbamato disódico, obtenida según las dos reivindicaciones anteriores.

165

4ª.- Procedimiento mediante el cual la suspensión acuosa de Etileno-bis-ditiocarbamato de cinc, obtenida según la explicado en la reivindicación anterior, se mantiene un tiempo no inferior a 2 horas, a un pH com-



246360

170

prendido entre 3 y 4, y a una temperatura aproximada de 35°, para conseguir un mayor grado de pureza y estabilidad.

5ª.- PROCEDIMIENTO DE OBTENCION DEL ETILENO-BIS-DITIOCARBAMATO DE CINC.

175

Todo ello según queda descrito y reivindicado en la presente memoria que consta de ocho hojas mecanografiadas por una sola de sus caras debidamente numeradas.

Madrid, 3 de Enero de 1.959.-