



26 8 2 6 8

MEMORIA DESCRIPTIVA

que se acompaña a

la solicitud de una

PATENTE DE INTRODUCCION por DIEZ AÑOS en ESPAÑA

a favor de

E. I. DU PONT DE NEMOURS AND COMPANY, residente en

Delaware, EE. UU.

p o r

PROCESO PARA LA FABRICACION DE ETILENOBISDITIOCAR-
BAMATO DE ZINC.

Inventor: Christian Benjamin Luginbuhl, de naciona-
lidad norteamericana.

Basada en la Patente USA. nº 2.690.448.

///MC///

26 826 8



5 Esta invención se relaciona con métodos para la producción de etilenobisditiocarbamato de zinc. Más particularmente, se relaciona con métodos en los que se reaccionan una sal soluble en agua de ácido etilenobisditiocarbámico y una sal de zinc de un ácido mineral fuerte en un medio de reacción acuoso mantenido a un pH de 1,5 a 6 a lo largo de la reacción. Más específicamente aún, se relaciona con procesos en los que la precipitación del etilenobisditiocarbamato de zinc tiene lugar en un medio acuoso mantenido bajo unas condiciones iónicas sustancialmente constantes a un pH comprendido dentro de los límites antes indicados.

10 El etileno bisditiocarbamato de zinc ha alcanzado un considerable uso comercial como agente fungicida, especialmente en la aplicación del mismo a las cosechas agrícolas. Hasta ahora se ha preparado el producto comúnmente añadiendo una sal de zinc tal como sulfato de zinc a una sal soluble en agua de un ácido etilenobisditiocarbámico tal como etilenobisditiocarbamato disódico en solución acuosa. Los productos así preparados, aunque son muy eficaces como agentes fungicidas, presentan el inconveniente de su limitada estabilidad. Se ha observado por ejemplo, que los productos de etilenobisditiocarbamato de zinc así preparados se descomponen con gran rapidez bajo unas adversas condiciones de envío y almacenamiento.

15 El inventor ha descubierto ahora una forma de preparar etilenobisditiocarbamato de zinc que es varias veces más estable que los productos conseguidos hasta ahora.

25 Los reactivos esenciales empleados en la práctica de los procesos de la invención son iguales a los usados en el arte anterior, es decir, una sal soluble en agua de ácido etilenobisditiocarbámico y una sal de zinc de un ácido mineral fuerte. Más específicamente, es preferible que la sal soluble en agua del ácido etilenobisditiocarbámico usado sea el ditiocarbamato de una base inorgánica tal como etilenobisditiocarbamato disódico, dipotásico, cálcico, bórico o dilí

30



26 826 8

tico. Por razones de economía, la sal disódica es la más preferida.

El reactivo de la sal de zinc es preferiblemente cloruro, sulfato o nitrato de zinc.

5 La sal soluble en agua del ácido etilenobisditiocarbámico y la sal de zinc de un ácido mineral fuerte son convenientemente puestas en reacción de acuerdo con los procesos de la invención aportándolas a un medio de reacción acuoso mantenido a un pH de 1,5 a 6 aproximadamente, y preferiblemente de 2,5 a 5 para una óptima estabilidad y producción del material, a lo largo del proceso de la reacción. Los reactivos se añaden al medio de reacción acuoso simultáneamente y en cantidades estequiométricamente equivalentes.

10 Aunque es importante que los reactivos se introduzcan en el medio de reacción acuoso simultáneamente o de un modo prácticamente simultáneo, como en pequeños incrementos intermitentes, se entiende que al comenzar el proceso puede iniciarse la adición de uno u otro de los reactivos primeramente, seguido poco después por la adición del otro reactivo, de manera que se añade simultáneamente una porción principal de los mismos.

15 Para mantener las bajas condiciones de pH con que se llevan a cabo los procesos de la invención, es necesario introducir en la masa reactiva un ácido mineral fuerte, por ejemplo ácido clorhídrico o sulfúrico. El ácido puede añadirse separadamente como una tercera corriente o bien en mezcla con el reactivo de la sal de zinc, forma esta última muy conveniente.

20 El agua del medio de reacción acuoso, tanto si se añade antes que los reactivos, junto con ellos o de ambas maneras, debe hallarse presente en una cantidad suficiente para mantener la masa reactiva en forma flúida y fácilmente agitada a lo largo de todo el proceso.

25 Para agrupar los reactivos pueden emplearse varias técnicas de manipulación a fin de efectuar la reacción dentro de las críticas condiciones de pH requeridas. Así, el proceso puede efectuarse por

30



26 826 8

5 cargas. Tal método se practica convenientemente, por ejemplo, cargan
do primeramente una solución acuosa en un recipiente para reacciones.
Esta carga inicial recibe la denominación de "talón". El material así
introducido puede ser agua, pero más preferiblemente es el licor ma-
10 dre de una preparación previa de etilenobisditiocarbamato de zinc
de acuerdo con los procesos de esta invención, o bien es una solución
de una sal inorgánica compuesta de iones que no forman precipitados
con iones de zinc o de etilenobisditiocarbamato, Preferiblemente ta-
les soluciones salinas son de una concentración similar a la que exis-
15 tiria en el licor madre de una preparación previa de acuerdo con la
invención, de manera que la subsiguiente reacción de precipitación
se lleva a cabo bajo unas condiciones iónicas sustancialmente cons-
tantes. Las soluciones salinas iniciales, por ejemplo, pueden ser de
cloruro sódico, sulfato sódico, cloruro cálcico, cloruro potásico o
sulfato potásico.

20 La cantidad de "talon" usada en la realización de los procesos
por cargas de la invención puede variarse ampliamente según sea el
grado de fluidez deseado en la masa reactiva y la concentración de
reactivos en las corrientes de alimentación. En general, el "talon"
será del 10 al 60% por peso de la carga acabada.

25 Mientras se agita la solución acuosa, se introducen simulta-
neamente los reactivos, el etilenobisditiocarbamato y la sal de zinc
de un ácido mineral, y en proporciones sustancialmente estequiométri-
cas. Preferiblemente, los reactivos se añaden en solución acuosa,
y mas preferiblemente como soluciones acuosas 0,5 a 1,7 gramomoleculares.
Es deseable una vigorosa agitación para evitar el espesamiento de la
masa reactiva cuanto se introducen las soluciones reactivas más con-
centradas.

30 El pH del medio reactivo acuoso se mide continuamente o con
frecuentes intervalos y se añade un ácido mineral fuerte a la masa
según las necesidades para mantener aquel pH dentro de los límites



26 8268⁹⁵

de 1,5 a 6 aproximadamente y más preferiblemente de 2,5 a 5.

5 Una ligera variación de los valores señalados para el pH durante cortos períodos a lo largo de la reacción, como podría ocurrir por ejemplo por una inexacta proporción durante un momento de los reactivos que se añadan, no afecta seriamente a la calidad del producto obtenido y se entiende, por consiguiente, que tal operación está dentro de la esencia de la invención.

10 Como variante, el proceso puede llevarse a cabo de manera continua usando un reactor de tubería convencional o introduciendo los reactivos continuamente en una zona de reacción al tiempo que se retira continuamente una porción de la masa reactiva.

15 Los procesos de la invención se llevan a cabo preferiblemente a una temperatura no superior a 65°C aproximadamente y más preferiblemente aún entre 25 y 40°C. Las reacciones implicadas en los procesos de la invención parecen avanzar casi instantáneamente a temperaturas comprendidas dentro de estos últimos valores. Unas temperaturas sustancialmente superiores a 65°C no son prácticas debido a la excesiva descomposición que se produce a tales temperaturas. También pueden emplearse unas temperaturas inferiores, por ejemplo, tan mínimas como de 10°C aproximadamente, pero las necesidades de refrigeración hacen mas costosa la operación comercial con el uso de tales temperaturas inferiores.

25 El etilenobisditiocarbamato de zinc precipita en la masa reactiva al añadirse los reactivos. Por razones prácticas de economía y facilidad de manipulación, se termina la adición de los reactivos cuando se ha añadido suficiente para dar una masa reactiva que contenga del 5 a 15% por peso de etilenobisditiocarbamato de zinc cristalino suspendido en el medio acuoso.

30 El etilenobisditiocarbamato de zinc cristalino puede separarse y recuperarse de la masa reactiva mediante procedimientos convencionales, como por ejemplo, mediante un filtro o centrifugador.

26 826 8



Las características de estabilidad del producto pueden mejorarse más aún manteniéndolo en la masa reactiva bajo las condiciones de pH y temperatura de la reacción de precipitación durante media a dos horas aproximadamente antes de separar el producto sólido.

5

El producto sólido es lavado bien con agua de acuerdo con los métodos convencionales para separar prácticamente todo el licor madre y sales solubles presentes. Puede secarse, teniendo cuidado de no emplear temperaturas superiores a aquéllas que producen descomposición del producto. Preferiblemente, la temperatura de secado no rebasa los 100°C.

10

El producto secado contiene preferiblemente una cantidad de agua no superior al 2% aproximadamente. Si se desea preparar un fungicida de estilenobisditiocarbamato de zinc en polvo que contenga materiales acondicionadores sólidos, tales materiales pueden añadirse a la masa reactiva antes o después de la filtración y de la operación de secado. Por ejemplo, pueden añadirse de esta manera diluentes sólidos inertes convencionales tales como tierra de batán, talco y pirofilita.

15

Para que la invención pueda comprenderse mejor, se ofrecen las siguientes ejemplos detallados, además de los ejemplos ya dados anteriormente.

20

EJEMPLO 1

Se cargaron dos litros de una solución gramomolecular de cloruro sódico en agua en un matraz de vidrio para reacciones de 5 litros de capacidad, provisto de electrodos para el pH, un agitador de gran velocidad, dos buretas de adición, una tubería de alimentación para nitrógeno y una tubería de salida a un tren de absorción de gas.

25

Mientras se agitaba el líquido en el matraz de reacción, se añadieron gradualmente en el mismo y en corrientes separadas un litro de una solución consistente en una molécula gramo de cloruro de zinc

30



26 826 8

de grado C.P. y 0,05 molécula-gramo de cloruro de hidrógeno de grado C.P. en agua y un litro de una solución consistente en una molécula-gramo de etilenobisditiocarbamato disódico exahidrato recristalizado en agua.

5

Se inició primeramente la corriente de la solución de cloruro de zinc acidulada. Cuando se había añadido aproximadamente 0,02 molécula-gramo de la molécula-gramo de solución de cloruro de zinc, se empezó la adición de la molécula-gramo de solución de etilenobisditiocarbamato sódico y se continuó simultáneamente con la de la solución de cloruro de zinc, de manera que los reactivos fueron añadidos en cantidades sustancial y estequiométricamente equivalentes. El ritmo de adición de la solución de cloruro de zinc acidulada fué modificada ligeramente, sin embargo, de vez en cuando y de acuerdo con las necesidades para mantener el pH de la masa reactiva a un valor de 3,1-0,3.

10

15

La adición de las soluciones reactivas se completó en 1,4 horas. La temperatura de masa reactiva se mantuvo a 26,5-28,5°C a lo largo de este período. Se introdujo el nitrógeno en el reactor durante la reacción para mantener una ligera presión de nitrógeno. El análisis del gas efluente mostró que no contenía sustancialmente ningún sulfuro de hidrógeno ni disulfuro de carbono.

20

25

Al completarse la adición de los reactivos, el precipitado blanco de etilenobisditiocarbamato de zinc que se había formado se dejó permanecer en la masa reactiva durante 30 minutos más bajo las mismas condiciones de pH, temperatura y agitación mantenidas durante la reacción. Luego se filtró el precipitado y se lavó con agua hasta que contuvo menos del 0,1% de sal. La masa húmeda fué sevada al vacío a 25°C hasta un contenido de agua del 0,85% según determinación efectuada por destilación con tolueno y titulación con el Reactivo de Karl Fischer.

30

El producto secado mostró mediante análisis por el método de



26 826 8

desprendimiento de disulfuro de carbono un contenido superior al 99% de etilenobisditiocarbamato de zinc. El método de desprendimiento de disulfuro de carbono se describe en "Anal.Chem." 23,1842 (1951) "Determination of Dithiocarbamates" por D.G. Clarke, H. Baum, E.L. Stanley y W.F. Hester. Aplicando esta técnica, se digiere una muestra de 0,5 g. del producto a 100°C en ausencia de aire en una mezcla líquida de 50 cm³ de ácido 9 N sulfúrico y 50 cm³ de un 50% por volumen de etanol acuoso. Cualquier sulfuro de hidrógeno que se forme durante la digestión de la muestra es absorbido en cloruro de cadmio acuoso antes de la absorción del disulfuro de carbono que se libera. El disulfuro de carbono liberado es absorbido en hidróxido metanólico potásico y el resultante xantato es titulado con solución de yodo standard. Bajo las condiciones de digestión de esta técnica, el grupo ditiocarbamato se descompone cuantitativamente con liberación de disulfuro de carbono. La cantidad de sulfuro de hidrógeno formada se toma como índice de impurezas, ya que con etilenobisditiocarbamato de zinc puro no se forma ningún sulfuro de hidrógeno.

Se midió la resistencia del producto de este ejemplo a la descomposición sometándolo a unas condiciones aceleradas de "envejecimiento". Se mantuvo en aire a 45°C y a una humedad relativa del 80%. Después de 506 horas a estas severas condiciones, la pérdida de etilenobisditiocarbamato de zinc era sólo del 6,3%.

EJEMPLO 2

Se precipitó etilenobisditiocarbamato de zinc mediante adición simultánea durante un período de una hora de (1) 1000 cm³ de una solución acuosa de una molécula-gramo de sulfato de zinc C.P. y (2) 1000 cm³ de una solución acuosa de una molécula-gramo de etilenobisditiocarbamato disódico exahidrato recristalizado a (3) un talón eficazmente agitado de 2000 cm³ de una solución acuosa de una molécula-gramo de sulfato sódico C.P., manteniendo constantemente la corriente de alimentación de cloruro de zinc acuoso aproximadamente un 2,0-3,0% por



26 826 8

5 delante de la corriente de etilenobisditiocarbamato disódico acuosa. El pH durante la precipitación fué controlado entre 2,5 y 3,5 mediante la adición de una solución acuosa de ácido sulfúrico al 10% en la medida requerida. Durante la precipitación, se mantuvo la temperatura a 34,5-35,5°C.

10 Después de envejecer la mezcla reactiva durante una hora bajo las mismas condiciones, se separó la mezcla blanca de etilenobisditiocarbamato de zinc por centrifugación, se lavó hasta que el filtrado estuvo sustancialmente exento de sulfato sódico y se secó durante 48 horas a 40°C en una corriente de gas nitrógeno de un vacío de 10-30 mm. de mercurio.

15 El etilenobisditiocarbamato de zinc preparado de esta manera mostró por análisis una pureza del 99,5% según el método de desprendimiento de disulfuro de carbono, y contenía menos del 0,2% de agua y menos del 0,2% de sales solubles en agua. Se descompone solamente en un 6 a un 8% en un período de almacenamiento de 500 horas a 45°C y una humedad relativa del aire del 80%.

EJEMPLO 3

20 Se cargaron 2 litros de una solución de una molécula-gramo de cloruro sódico en agua en un matraz de vidrio de 5 litros equipado como en el Ejemplo 1. Mientras se agitaba vigorosamente este "talón" se añadieron simultáneamente durante un período de 1 hora un litro de una solución que contenía una molécula-gramo de cloruro de zinc de grado comercial y 0,2 molécula gramo de cloruro de hidrógeno, y
25 1 litro de una solución acuosa de una molécula-gramo de etilenobisditiocarbamato disódico de grado técnico. Se inició la corriente de la solución de cloruro de zinc antes de la corriente de la solución de ditiocarbamato, dejándose luego proseguir la solución de ditiocarbamato como en el Ejemplo 1, de manera que se hallase presente en la
30 masa reactiva un ligero exceso, no superior al 2% aproximadamente, del reactivo de cloruro de zinc hasta que se había añadido la totali-



26 826 8

dad de aquel reactivo.

Se mantuvo la masa reactiva continuamente a un pH de 1,9⁺0,2 y a una temperatura de 35,0 a 35,2°C.

5 El precipitado de etilenobisditiocarbamato de zinc fué envejecido 5 minutos en la masa reactiva bajo las condiciones de pH, temperatura y agitación de la reacción y luego se filtró y lavó con agua hasta que los lavados contenían menos del 0,5% de sal. La masa húmeda fué secada al vacío a 35°C después de pasar nitrógeno a través del recipiente secador. El contenido de agua del producto era del 0,86%.

10 El producto mostró mediante análisis un 98% de etilenobisditiocarbamato de zinc, determinado por el método de desprendimiento de disulfuro de carbono, La producción fué prácticamente teórica.

15 Después de un acelerado envejecimiento en aire de una humedad relativa del 80% y una temperatura de 45°C durante 526 horas, la pérdida de contenido de etilenobisditiocarbamato de zinc en el producto era solamente del 19%.

20 En comparación, los productos de etilenobisditiocarbamato de zinc preparados con reactivos de grado análogo mediante el procedimiento ordinario de añadir la solución acuosa de cloruro de zinc o sulfato de zinc a una solución acuosa de etilenobisditiocarbamato disódico a 30-40°C con buena agitación, han resultado perder del 40 al 65% de su contenido de etilenobisditiocarbamato de zinc tras un almacenamiento de 500 horas de duración a 45°C y una humedad relativa del 80%.

EJEMPLO 4

25 Se precipitó etilenobisditiocarbamato de zinc mediante adición simultánea durante un periodo de 1 hora de (1) 1000 cm³ de una solución acuosa de una molécula-gramo de etilenobisditiocarbamato disódico y (2) 1000 cm³ de una solución acuosa de una molécula-gramo de cloruro de zinc a (3) un talón eficazmente agitado de 2000 cm³ de una solución
30 acuosa de una molécula -gramo de cloruro sódico C.P., manteniendo constantemente la corriente de alimentación de cloruro de zinc acuoso en



26 826 8

5 un 2,0 a un 3,0% por delante de la corriente de etilenobisditiocarbamato disódico. Durante la precipitación se controló el pH en un valor de 5,0±0,5 mediante adición de una solución acuosa de ácido clorhídrico al 5% en la medida requerida. Durante la precipitación se mantuvo la temperatura a 34,5-35,5°C. La solución de cloruro de zinc usada en esta preparación se obtuvo por dilución de un cloruro de zinc técnico al 62,70% conteniendo un 1,26% de cloruro amónico.

10 Después de envejecer la mezcla reactiva durante 1 hora bajo las mismas condiciones, el etilenobisditiocarbamato de zinc blanco precipitado fué separado por centrifugación, lavado hasta que el filtrado estuvo sustancialmente exento de cloruro sódico y secado durante 48 horas a 40°C en una corriente de gas de nitrógeno a un vacío de 10-30 mm. de mercurio.

15 El etilenobisditiocarbamato de zinc preparado de esta manera mostró por análisis una pureza del 99,2% según el método de desprendimiento de disulfuro de carbono y contenía menos del 0,2% de agua y del 0,3% de sales solubles en agua. Se descompuso aproximadamente en un 19-21% durante un periodo de almacenamiento de 500 horas a 45°C y una humedad relativa del aire del 80%. Calculado sobre el etilenobisditiocarbamato disódico cargado, se obtuvo una producción del 97% de etilenobisditiocarbamato de zinc.

EJEMPLO 5

25 En un matraz acanalado de 2 litros se cargaron 1260 ml. de agua y se ajustó la temperatura a 35°C. Mientras se mantuvo la temperatura en este valor mediante un baño de agua, se añadieron separadamente con un buen mezclado y un ritmo firme, en el curso de 53 minutos, una solución de una molécula-gramo de cloruro de zinc y una solución de una molécula-gramo de etilenobisditiocarbamato disódico. Durante la adición de las soluciones de cloruro de zinc y etilenobisditiocarbamato disódico, se mantuvo el pH de la mezcla reactiva en 30 el valor de 2,4 a 3,4 mediante la separada adición de ácido 1,035 nor-

26 8268



mal clorhídrico. Se requirió un total de 9,0 ml. de ácido además de los 3,4 ml. de ácido presentes en la molécula-gramo de la solución de cloruro de zinc (los últimos 3,4 ml. para evitar la hidrólisis y precipitación de cloruro de zinc básico en la solución de una molécula-gramo de cloruro de zinc.

5 Aproximadamente 10 minutos después de haberse completado la precipitación, se retiró aproximadamente la mitad de la mezcla, se filtró se lavo bien con agua y se secó en un horno al vacío a 40°C (Producto A).

10 La restante mezcla se mantuvo a 35°C y a un pH de 3,0 a 3,5 durante 180 minutos, requiriendo una cantidad adicional de 1,2 ml. de ácido 1.035 normal clorhídrico. Se filtro, se lavó bien con agua y se secó en un horno al vacío a 40°C (Producto B). Ambas muestras fueron analizadas por el método de desprendimiento de disulfuro de carbono

15 y resultaron contener más del 99% de etilenobisditiocarbamato de zinc.

La descomposición del producto A fué equivalente a una pérdida del 10,2% del etilenobisditiocarbamato de zinc en 500 horas almacenado a 45°C y una humedad relativa del aire del 80%. La pérdida de etilenobisditiocarbamato de zinc bajo las mismas condiciones en el Producto B fué del 4,4 %.

REIVINDICACIONES

En resumen: La Patente de Intraducción que se solicita, recaerá sobre las reivindicaciones siguientes:

25 1ª.- Proceso para la fabricación de etilenobisditiocarbamato de zinc, que comprende la reacción de una sal soluble en agua de ácido etilenobisditiocarbámico con una sal de zinc de un ácido mineral fuerte en un medio acuoso mantenido a un pH de 1,5 a 6,0 sustancialmente a lo largo de toda la reacción.

30 2ª.- Proceso para la fabricación de etilenobisditiocarbamato de zinc mediante la reacción de una sal soluble en agua de ácido etilenobisditiocarbámico con una sal de zinc de un ácido mineral fuerte,

26 82618



5 que comprende la introducción de dichas sales simultáneamente y en cantidades sustancial y estequiométricamente equivalentes en un medio de reacción acuoso con agitación, mientras se mantiene el medio de reacción acuoso a un pH de 1,5 a 6 sustancialmente durante todo el periodo de adición de dichas sales agregando un ácido mineral fuerte al medio reactivo según las necesidades.

10 3^a.-Proceso para la fabricación de etilenobisditiocarbamato de zinc mediante la reacción de etilenobisditiocarbamato sódico con una sal de zinc de un ácido mineral fuerte, que comprende la introducción de soluciones acuosas de dichas sales simultáneamente y en cantidades sustancial y estequiométricamente equivalentes en un medio de reacción acuosa con agitación, mientras se mantiene el medio de reacción acuoso a una temperatura inferior a 65°C aproximadamente y a un pH de 1,5 a 6 aproximadamente, a lo largo de todo el periodo de adición de dichas sales, agregando un ácido mineral fuerte al medio reactivo según las necesidades.

15 4^a.- Proceso para la fabricación de etilenobisditiocarbamato de zinc mediante la reacción de etilenobisditiocarbamato disódico con una sal de zinc de un ácido mineral fuerte, que comprende la introducción de soluciones acuosas de dichas sales simultáneamente y en cantidades sustancial y estequiométricamente equivalentes en un medio reactivo acuoso agitado, mantenido a una temperatura inferior a 65°C aproximadamente, conteniendo dicho medio reactivo acuoso en solución aniones y cationes sensiblemente en la concentración gramomolecular obtenida mediante la mezcla de dichas soluciones acuosas de las referidas sales en ausencia de agua adicional, y la adición de un ácido mineral fuerte al medio reactivo acuoso en la medida requerida para mantener el pH del medio sustancialmente constante dentro de los valores de 1,5 a 6, sustancialmente a todo lo largo del periodo de adición de dichas sales, con lo que la precipitación de etilenobisditiocarbamato de zinc se produce en un medio acuoso

20

25

30



26 826 8

-mantenido bajo condiciones iónicas sustancialmente constantes.

5 5º.- Proceso para la fabricación de etilenobisditiocarbamato de zinc mediante la reacción de etilenobisditiocarbamato disódico con una sal de zinc de un ácido mineral fuerte, que comprende la introducción de soluciones acuosas de 0,5 a 1,7 gramomoleculares de dichas sa
10 les simultáneamente y en cantidades sustancial y estequiométricamente equivalentes en un medio reactivo acuoso agitado, mantenido a una temperatura de 25 a 40°C, consistiendo dicho medio reactivo acuoso inicialmente en una solución acuosa que contiene aniones y cationes sustancialmente en la concentración gramomolecular obtenida mediante
15 la mezcla de dichas soluciones acuosas de las referidas sales en ausencia de agua adicional, y la adición de un ácido mineral fuerte al medio reactivo acuoso en la medida requerida para mantener el pH del medio sustancialmente constante dentro de unos valores de 2,5 a 5 prácticamente a todo lo largo del período de adición de dicha sal, con lo que la precipitación de etilenobisditiocarbamato de zinc se produce en un medio acuoso mantenido bajo unas condiciones iónicas sustancialmente constantes.

20 6º.- Se reivindica por último, como objeto sobre el que ha de recaer la Patente de Introducción que se solicita: PROCESO PARA LA FABRICACION DE ETILENOBISDITIOCARBAMATO DE ZINC.

Todo tal y como se describe en la presente memoria, que consta de catorce páginas escritas a máquina.

Madrid, 15 junio 1961

ALFONSO UNGRIA