

268269



268269

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., Wilmington 98.-

p o r

UN PROCESO PARA FORMAR UNA SAL METALICA DE UN ACI  
DO ALQUILENOBISDITIOCARBAMICO.

Inventor: Richard John Gobeil, de nacionalidad nor-  
teamericana.

Basada en la Patente USA. nº 2.693.485.

JJ/.



268269

Esta invención se relaciona con procesos para la preparación de sales metálicas de ácidos alquilenobisditiocarbámicos. Más particularmente, se relaciona con procesos en los que tal sal se forma mediante la interacción de disulfuro de carbono, una alquilenodiamina y una base de hidróxido metálico fuerte, agrupando tales reactivos por introducción del disulfuro de carbono y el hidróxido metálico en contacto con la alquilenodiamina en un medio acuoso, mientras se agita la resultante masa acuosa, en tales proporciones recíprocas que se mantenga el pH de la masa acuosa dentro de los límites de 8,5 a 11,0 a todo lo largo del período de la reacción. Más específicamente aún, la invención se relaciona con procesos para la preparación de soluciones acuosas de etilenobisditiocarbamato disódico.

Hasta ahora, la práctica ha consistido en preparar sales solubles en agua de ácidos alquilenobisditiocarbámicos, tales como el etilenobisditiocarbamato disódico, mediante la adición de disulfuro de carbono a una mezcla de alquilenodiamina y una base fuerte. En otras palabras, la reacción entre la amina y el disulfuro de carbono se llevaba a cabo en presencia de una base fuerte. Esto puede denominarse como el proceso "altamente alcalino". Tal proceso se enseña en las patentes estadounidenses Nos. 2.317.765 y 2.504.404. Los alquilenobisditiocarbamatos solubles en agua así formados han hallado aplicación como tóxicos para el control de hongos y como productos intermedios para su empleo en la preparación de alquilenobisditiocarbamatos metálicos insolubles en agua, tales como etilenobisditiocarbamatos de zinc, hierro, manganeso o cobre.

Los alquilenobisditiocarbamatos solubles en agua producidos por el proceso "altamente alcalino" son, sin embargo, de una pureza relativamente baja y contienen subproductos contaminadores; como resultado de ello, la producción de material es escasa. Las soluciones acuosas de alquilenobisditiocarbamatos, tales como el etilenobisdi-



268269

5 tiocarbamato disódico, obtenidas por este método son relativamente inestables; al enfriarse, se separan los sólidos, que no vuelven a disolverse fácilmente al calentarse; además, tales soluciones tienen generalmente un olor bastante fuerte a sulfuro de hidrógeno y contienen tiocarbonatos. Las preparaciones fungicidas hechas con ellas tienden a ser fitotóxicas, limitando así su valor como fungicidas agrícolas.

10 Más recientemente, se ha descubierto un proceso perfeccionado para la producción de etilenobisditiocarbamato disódico y similares bis-ditiocarbamatos alquilénicos solubles en agua, cuyo proceso se describe y reivindica en la solicitud de Flenner No. de serie 93.430, depositada el 14 de mayo de 1949 y actualmente patente estadounidense No. 2.609.389, concedida el 2 de septiembre de 1952. El proceso de Flenner es en cierto modo el reverso del proceso "altamente alcalino", en el sentido de que la alquilenodiamina y el disulfuro de carbono son reaccionados primeramente para formar un producto intermedio y luego se introduce la base fuerte para reaccionar con el producto intermedio.

20 Los productos del proceso de Flenner, aunque mejorados respecto a contenido de impurezas, estabilidad y fitotoxicidad, contienen sin embargo algunos subproductos indeseables, o productos de descomposición, según se indica, por ejemplo, por el intenso color naranja normalmente asociado a las soluciones acuosas del etilenobisditiocarbamato sódico preparado por el proceso y por la presencia de algún olor a sulfuro de hidrógeno.

25 Yo he descubierto ahora unos procesos para la producción de etilenobisditiocarbamatos metálicos más perfeccionados aún. Así, por ejemplo, las soluciones de etilenobisditiocarbamato disódico acuosas preparadas de acuerdo con mi invención, contienen muy poca cantidad de subproducto indeseable, son de color claro y tienen poco o ningún

30



olor a sulfuro de hidrógeno. Además, prácticamente no se libera ningún sulfuro de hidrógeno de la masa reactiva en la práctica de los procesos de la invención.

Los productos perfeccionados se obtienen mediante formación de la deseada sal metálica soluble en agua de un ácido alquilenobisditiocarbámico mediante combinación y reacción de disulfuro de carbono, alquilenodiamina y una base de hidróxido metálico fuerte bajo unas condiciones de pH cuidadosamente controladas, de manera que el pH de la masa reactiva sea superior a 8,5 aproximadamente, pero no pase de 11,0 aproximadamente a todo lo largo del período de agrupamiento de los tres reactivos. En otras palabras, el proceso se lleva a cabo de manera que el hidróxido metálico no se ponga en contacto con ninguno de los otros reactivos, o los productos de reacción de esos reactivos en una masa de un pH situado fuera de los límites de 8,5 y 11,0 aproximadamente. Más preferiblemente aún, el pH se mantiene entre 9,0 y 10,5 aproximadamente a todo lo largo del período de agrupamiento de los tres reactivos.

Las alquilenodiaminas adecuadas para uso en los procesos de esta invención son aquellas que tienen átomos de hidrógeno disponibles sobre los átomos de nitrógeno de los grupos aminos. Preferiblemente se emplean alquilenodiaminas inferiores, es decir aquellas que contienen de 2 a 6 átomos de carbono inclusive, concretamente las diaminas de etileno, trimetileno, tetrametileno, pentametileno o exametileno.

Las bases de hidróxidos metálicos fuertes adecuadas para uso en los procesos de la invención son aquellas que tienen una constante de disociación básica (ión hidróxilo) superior a la de la alquilenodiamina usada. Los hidróxidos metálicos preferidos debido a su disponibilidad, son los de sodio, potasio y calcio.

Los procesos de la invención se llevan a cabo en presencia de agua como medio reactivo y como disolvente de la alquilenodiamina.



8269

El agua debe usarse en cantidad suficiente para mantener la masa reactiva en forma fluida fácilmente agitada a lo largo del proceso.

5 Pueden emplearse varias técnicas de manipulación para agrupar a los reactivos a fin de efectuar la reacción dentro de las críticas condiciones de pH requeridas. Así, el proceso puede efectuarse por cargas. Tal método se practica convenientemente, por ejemplo, cargando primeramente una solución acuosa de la alquilenodiamina en un recipiente para reacciones equipado con un agitador. Tal solución tiene generalmente un pH de 12,0 y superior.

10 Mientras se agita la solución acuosa de alquilenodiamina, se añade disulfuro de carbono hasta que el pH es descendido a un valor comprendido entre los límites de 8,5 y 11,0 y, preferiblemente, entre 9,0 y 10,5. Luego, mientras se mantiene la agitación, se añaden el hidróxido metálico y el disulfuro de carbono de manera gradual y simultánea, ya sea continuamente o en pequeños incrementos intermitentes, mientras frecuentemente o de modo continuo se mide el pH y se ajustan las relativas proporciones de introducción del hidróxido metálico y el disulfuro de carbono en la medida requerida para mantener el pH de la masa reactiva dentro de los límites antes indicados. Unas ligeras variaciones respecto a los expresados límites de pH durante 15 cortos períodos de tiempo a lo largo de la reacción, tal como podrían producirse, por ejemplo, mediante un inexacto proporcionamiento durante un tiempo de los reactivos que se añadan, no afectan seriamente a la calidad del producto obtenido y se comprenderá, por consiguiente, 20 que tal operación entra dentro de la esencia de la invención.

25 La introducción de disulfuro de carbono e hidróxido metálico se continúa hasta que prácticamente toda la alquilenodiamina ha reaccionado; en otras palabras, hasta que se ha consumido en la masa reactiva la cantidad estequiométrica de disulfuro de carbono requerida 30 para formar el alquilenobisditiocarbamato. En ese punto, si el pH de



68269

la masa líquida está por debajo de 10,0 aproximadamente, se obtiene una solución acuosa más estabilizada del producto mediante la adición de una pequeña cantidad del hidróxido metálico para poner el pH dentro de los límites de 10,0 a 11,5 y, preferiblemente, de 10,0 a 11,0.

5            Como variante, los procesos de esta invención pueden llevarse a cabo de modo continuo introduciendo disulfuro carbónico y un hidróxi-  
do metálico en una corriente turbulenta de una solución acuosa de al-  
quilenodiamina, por ejemplo en un reactor de tubería, cuidando natu-  
ralmente de que el ritmo y punto de introducción de disulfuro de car-  
10            bono e hidróxido metálico se elijan de manera que se mantenga la masa reactiva dentro de los requeridos límites de pH.

15            En la reacción del proceso de la invención, entran aproximada-  
mente dos moléculas-gramo de disulfuro de carbono por cada molécula-  
gramo de alquilenodiamina y en el orden de una o dos moléculas-gramo  
del hidróxido metálico por cada molécula-gramo de la diamina, depen-  
diendo de la valencia del catión básico, usándose una molécula-gramo,  
por ejemplo, si la base es hidróxido cálcico y dos moléculas-gramo  
con una base tal como hidróxido sódico.

20            Los procesos de la invención se llevan preferiblemente a cabo a una temperatura no superior a 60°C aproximadamente y, más preferi-  
blemente aún, en el orden de 40 a 55°C. Las reacciones implicadas en  
los procesos de la invención parecen proceder casi instantáneamente  
a temperaturas comprendidas en el último orden citado. A temperaturas  
superiores a unos 55°C, se requiere alguna presión debido al bajo pun-  
25            to de ebullición del disulfuro de carbono. Temperaturas sensiblemente superiores a 60°C no son prácticas debido a una excesiva descomposi-  
ción del producto a tales temperaturas. Temperaturas inferiores, por  
ejemplo tan bajas como de 10°C aproximadamente, pueden emplearse tam-  
bién, pero entonces los ritmos de reacción son inferiores y los reac-  
30            tivos han de ponerse en contacto con mayor lentitud.



268269

De acuerdo con una versión preferida de la invención, se añade gradualmente el disulfuro de carbono con agitación a una solución consistente esencialmente en etilendiamina en agua para descender el pH de la solución de etilendiamina a un valor comprendido entre 9,0 y 10,5. Luego se introducen gradualmente con agitación disulfuro de carbono y una solución acuosa de hidróxido sódico en la etilendiamina de pH ajustado a una temperatura de 40 a 55°C aproximadamente y en unas proporciones recíprocas tales que se mantenga el pH de la resultante masa acuosa reactiva dentro de los límites de 9,0 a 10,5 hasta que se han consumido aproximadamente dos moléculas-gramo de disulfuro de carbono en la masa reactiva por cada molécula-gramo de etilendiamina usada en el proceso. La introducción de disulfuro de carbono termina entonces y si el pH de la masa acuosa es inferior a 10,0, se agrega hidróxido sódico adicional en la medida requerida para poner el pH dentro de los valores de 10,0 a 11,5.

En el proceso preferido últimamente mencionado, es más preferible aún empezar con una solución acuosa de etilendiamina que contenga del 10 al 40% por peso de la diamina y añadir el hidróxido sódico en forma de una solución acuosa que contenga del 10 al 60% por peso de hidróxido sódico. De acuerdo con esta versión, el producto de etileno-bis-ditiocarbamato disódico se obtiene en forma de una solución del 15 al 60%.

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

Ejemplo 1

En un recipiente de vidrio para reacciones, equipado con un adecuado agitador, condensador de reflujo, termómetro, embudos cuentagotas y electrodos para la medición del pH, se cargaron 1,5 moléculas-gramo de etilendiamina en forma de solución acuosa al 19,5%. A esta solución acuosa se añadió disulfuro de carbono con agitación a



una temperatura de 42-6°C hasta que el pH descendió de 12,1 a 9,3. En este punto se inició la gradual y simultánea adición de hidróxido sódico en forma de solución acuosa al 18,8%, y de disulfuro de carbono, ajustándose las proporciones relativas de adición en la medida requerida para mantener el pH a 9,3 aproximadamente. La temperatura de la masa reactiva se mantuvo a 42-6°C.

La gradual introducción de disulfuro de carbono fué interrumpida después de que se hubieron introducido en total 3 moléculas-gramo del mismo en el recipiente de la reacción y se consumieron en el proceso, según indicó el hecho de no ser visible ninguna fase de disulfuro de carbono sin reaccionar en la masa reactiva acuosa. Luego se agregó una pequeña cantidad de solución acuosa de hidróxido sódico para elevar el pH a un nivel final de 10,8 aproximadamente. Se consumieron en total unas 3,0 moléculas-gramo de hidróxido sódico en el proceso.

Para mantener el deseado pH durante la conjunta adición de disulfuro de carbono e hidróxido sódico, resultó necesario disminuir bruscamente las proporciones de adición de hidróxido sódico durante la última porción de la adición conjunta. No se desprendió ningún sulfuro de hidrógeno durante la reacción.

La solución acuosa de etilenobisditiocarbamato disódico producida de acuerdo con este ejemplo era de color amarillo pálido y exenta de olor a sulfuro de hidrógeno.

Se analizó la pureza y producción del material acuoso por el método de desprendimiento de disulfuro de carbono descrito en "Anal. Chem." 23,1842 (1951), "Determination of Dithiocarbamates" por D.G. Clarke, H. Baum, E.L. Stanley y W.F. Hester. De acuerdo con este método, una muestra alícuota de la solución se digiere a 100°C en ausencia de aire con ácido 4,5 N sulfúrico. Cualquier sulfuro de hidrógeno formado durante la digestión de la muestra es absorbido en cloruro de cadmio acuoso antes de la absorción de disulfuro de carbono que se



68269

libera. El disulfuro de carbono liberado es absorbido en hidróxido potásico metanólico y el resultante xantato es titulado con solución de iodo 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, puesto que con etilenobisditiocarbamato disódico puro no se forma ningún sulfuro de hidrógeno.

El análisis del producto de este ejemplo por el método de desprendimiento de disulfuro de carbono mostró que se había obtenido una producción sustancialmente teórica de etilenobisditiocarbamato disódico. El sulfuro de hidrógeno fue liberado en la digestión solamente en la cantidad de 0,02 molécula-gramo para la totalidad de 3,0 moléculas-gramo de disulfuro de carbono usado en la preparación del producto. El análisis de nitrógeno y azufre indicó que la relación atómica entre azufre y nitrógeno en el producto era de 2,06, en comparación con una relación teórica entre azufre y nitrógeno de 2,00.

#### Ejemplo 2

Se repitió el procedimiento del ejemplo 1, a excepción de que el estado firme del pH se mantuvo a 10,5 en lugar de 9,3 y el pH de la solución final se ajustó a 10,85. Durante la preparación no se liberó ningún sulfuro de hidrógeno. La solución acuosa del producto era de un color amarillo-naranja pálido y enteramente clara. La producción de etilenobisditiocarbamato disódico fue esencialmente cuantitativa, según determinación efectuada por el método de desprendimiento de disulfuro de carbono. Se formó una pequeña cantidad de sulfuro de hidrógeno en la digestión analítica de la muestra alícuota del producto a 100°C con 4,5 N H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. Ascendió a 0,04 molécula-gramo de sulfuro de hidrógeno para las 3,0 moléculas-gramo de disulfuro de carbono usadas en la preparación. La relación atómica S/N en el producto era de 1,98.



208269

Ejemplo 3

En un aparato esencialmente como el descrito en el ejemplo 1 se cargaron 1,5 moléculas-gramo de etilendiamina en forma de solución acuosa al 10%. Luego se añadió disulfuro de carbono a 43-46° C. Cuando el pH había descendido a 9,4, se añadieron simultáneamente disulfuro de carbone e hidróxido sódico acuoso en forma de solución al 50%, manteniendo el pH en 9,4. Cuando la totalidad del disulfuro de carbono (3,0 moléculas-gramo) se había añadido y había reaccionado visiblemente, se ajustó el pH hasta 11,35. La temperatura final de la mezcla reactiva fué elevada a 48° C aproximadamente durante unos 10 minutos.

Durante la preparación no se liberó ningún sulfuro de hidrógeno. La clara solución acuosa del producto era de color naranja-amarillo pálido. La producción de etilenobisditiocarbamato disódico fué esencialmente cuantitativa, según determinación por el método de desprendimiento de disulfuro de carbono. Se formó una cantidad pequeñísima de sulfuro de hidrógeno en la digestión analítica de la muestra alícuota del producto a 100° C con 4,5 N H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. Ascendió a 0,03 molécula gramo de sulfuro de hidrógeno para las 3,0 moléculas-gramo de disulfuro de carbono usadas en la preparación. La relación atómica S/N en el producto fué de 2,00.

Ejemplo 4

En un aparato esencialmente igual al descrito en el Ejemplo 1 se cargó 1,0 molécula-gramo de etilendiamina en forma de solución acuosa al 40,5%. Luego se añadió disulfuro de carbono con buena agitación a 40-45°C. Cuando el pH hubo descendido desde un nivel inicial de 13 a 9,4 se añadieron simultáneamente disulfuro de carbono e hidróxido sódico en forma de una solución acuosa al 50% y a un pH de 9,4 a 9,6. Cuando se hubo añadido la totalidad del disulfuro de carbono (2,0 moléculas-gramo) y hubo reaccionado visiblemente, se ajustó el pH hasta un nivel final de 11,2.

Durante la preparación se separó etilenobisditiocarbamato disó-



269

5 dico exahidrato, cristalino, sólido e incoloro, permaneciendo, sin embargo la mezcla fácilmente agitable. No se desprendió ningún sulfuro de hidrógeno durante la preparación. Al enfriarse a 25°C, se separó más producto cristalino en forma del exahidrato. El etilenobisditiocarbamato disódico exahidrato, cristalino e incoloro fué filtrado, separado libremente del licor madre todo lo posible (sin lavado), y secado a la temperatura ambiente bajo una reducida presión para liberarle del agua físicamente contenida pero no del agua de hidratación. Contenia un 29,5% de agua de cristalización según determinación efectuada por destilación con benceno, y un 71,4% de etilenobisditiocarbamato disódico sobre una base anhidra según determinación efectuada por análisis mediante el método de desprendimiento de disulfuro de carbono. La producción de exahidrato cristalino fué el 62% de la teórica. La relación atómica S/N en el exahidrato cristalino era de 2,02.

15 El licor madre acuoso contenía un 37,6% por peso de etilenobisditiocarbamato disódico, determinado por la técnica de desprendimiento de disulfuro de carbono. La producción de etilenobisditiocarbamato disódico en el licor madre fué del 35%. La producción total de material fué un 97% de la teórica.

20 Los licores madre de esta preparación fueron usados como talón de reacción para una nueva preparación similar en procedimiento y cantidades totales al anterior Ejemplo 4. Se observó que después de dos de tales recirculaciones de licor madre acuoso, el etilenobisditiocarbamato disódico exahidrato producido era de calidad equivalente al producto del Ejemplo 4, no apreciándose ningún sacrificio en la producción.

25 En la preparación de etilenobisditiocarbamato disódico exahidrato cristalino y seco, después de efectuar la reacción de acuerdo con los principios y condiciones descritos anteriormente y de cristalizar el exahidrato partiendo de la masa reactiva terminada, se puede

30



2 8 2 6 9

5 separar el exahidrato por cualquier método convencional de separación de sólidos de líquidos, tales como por filtración o centrifugación. El exahidrato separado puede secarse luego de acuerdo con las técnicas habituales para el secado de compuestos orgánicos, por ejemplo, mediante secado en tambor, granulación al vacío o como en el anterior ejemplo 4 mediante secado a temperaturas relativamente bajas y a presión reducida.

10 Las limitaciones de pH señaladas a lo largo de la descripción y en las siguientes reivindicaciones están basadas en las lecturas efectuadas usando un medidor de pH Beckman equipado con un compensador de temperatura y con un electrodo de vidrio y un electrodo de calomelano.

REIVINDICACIONES

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

20 1ª.- Un proceso para formar una sal metálica de un ácido alquilenobisditiocarbámico, mediante la interacción de los reactivos de disulfuro de carbono, una alquilenodiamina y un hidróxido metálico que tiene una constante de disociación de ión hidroxilo superior a la de la alquilenodiamina, caracterizado porque comprende el agrupamiento de dichos reactivos para su reacción mediante la introducción de disulfuro de carbono y el hidróxido metálico en contacto con la alquilenodiamina en un medio acuoso, mientras se agita la resultante masa acuosa, en unas proporciones relativas tales entre sí que se mantenga el pH de la masa acuosa dentro de los límites de 8,5 a 11,0 a todo lo largo del período de reacción.

30 2ª.- Un proceso para formar una sal metálica de ácido etileno-bisditiocarbámico mediante la interacción de los reactivos disulfuro de carbono, etilenodiamina y un hidróxido metálico de una constante de disociación de ión hidroxilo superior a la de la etilenodiamina, ca-



268269

5 racterizado porque comprende la agrupación de dichos reactivos para su reacción introduciendo disulfuro de carbono y el hidróxido metálico en contacto con la etilendiamina en un medio acuoso, mientras se agita la resultante masa acuosa, en unas proporciones relativas entre sí tales que se mantenga el pH de la masa acuosa dentro del orden de 8,5 a 11,0 a través del período de reacción, llevándose a cabo dicha reacción a una temperatura sensiblemente no superior a 60°C aproximadamente.

10 3<sup>a</sup>.- Un proceso para formar etilenobisditiocarbamato disódico mediante la interacción de los reactivos disulfuro de carbono, etilendiamina e hidróxido sódico, caracterizado porque comprende la agrupación de dichos reactivos para su reacción introduciendo disulfuro de carbono e hidróxido sódico en contacto con la etilendiamina en un medio acuoso, mientras se agita la resultante masa acuosa, a tales 15 proporciones relativas entre sí que se mantenga el pH de la masa acuosa dentro del orden de 8,5 a 11,0 a lo largo del período de reacción.

20 4<sup>a</sup>.- Un proceso para formar etilenobisditiocarbamato disódico mediante la interacción de los reactivos disulfuro de carbono, etilendiamina e hidróxido sódico, caracterizado porque comprende la agrupación de dichos reactivos para su reacción introduciendo disulfuro de carbono y una solución acuosa de hidróxido sódico en contacto con una solución acuosa de la etilendiamina, mientras se agita la resultante masa acuosa, en tales proporciones relativas entre sí que se 25 mantenga el pH de la masa acuosa dentro del valor de 9,0 a 10,5 a lo largo del período de reacción, efectuándose dicha reacción a una temperatura sensiblemente no superior a unos 60°C.

30 5<sup>a</sup>.- Un proceso para formar etilenobisditiocarbamato disódico mediante la interacción de los reactivos disulfuro de carbono, etilendiamina e hidróxido sódico, caracterizado porque comprende el añadir primeramente disulfuro de carbono de una manera gradual y con



2682

5                   agitación a una solución consistente esencialmente en etilendiamina  
en agua para descender el pH de la citada solución etilendiamínica a  
un valor comprendido entre los límites de 9,0 y 10,5, introduciendo  
luego disulfuro de carbono y una solución acuosa de hidróxido sódico  
10                   gradualmente y con agitación en la citada etilendiamina de pH ajus-  
tado a una temperatura de 40 a 55°C aproximadamente, y en tales pro-  
porciones relativas entre sí que se mantenga el pH de la resultante  
masa acuosa reactiva dentro del citado valor de 9,0 a 10,5 hasta que  
se hayan consumido aproximadamente 2 moléculas-gramo de disulfuro de  
15                   carbono en la masa reactiva por cada molécula-gramo de etilendiami-  
na usada en el proceso, terminando luego la introducción de disulfuro  
de carbono y, si el pH de la masa acuosa es entonces inferior a 10,0  
aproximadamente, añadiendo más hidróxido sódico en la medida requeri-  
da para llevar el pH de la masa acuosa al valor de 10,0 a 11,5.

15                   6\*.- Un proceso para la preparación de etilenobisditiocarbama-  
to disódico exahidrato seco y cristalino, caracterizado porque com-  
prende la interacción de los reactivos disulfuro de carbono, etileno-  
diamina e hidróxido sódico mediante la agrupación de dichos reactivos  
para su reacción introduciendo disulfuro de carbono e hidróxido sódico  
20                   en contacto con la etilendiamina en un medio acuoso, mientras se  
agita la resultante masa acuosa, en tales proporciones relativas en-  
tre sí que se mantenga el pH de la masa acuosa dentro del valor de  
8,5 a 11,0 a lo largo del período de reacción, la cristalización del  
etilenoobisditiocarbamato disódico exahidrato a partir de la resultan-  
te masa acuosa, la separación del exahidrato de la masa acuosa y el  
25                   secado del exahidrato separado.

30                   7\*.- Un proceso en el que se forma una sal metálica de un áci-  
do alquilenobisditiocarbámico mediante la interacción de los reacti-  
vos disulfuro de carbono, una alquilenodiamina y un hidróxido metáli-  
co que tenga una constante de disociación de ión hidroxilo superior



269

a la de la alquilenodiamina, caracterizado porque comprende el efectuar dicha interacción mediante la agrupación de dichos reactivos en una masa acuosa reactiva agitada que tenga un pH del orden de 8,5 a 11,0 a lo largo del período de reacción.

5

8\*.- Se reivindica por último, como objeto sobre el que ha de recaer la Patente de Introducción que se solicita: UN PROCESO PARA FORMAR UNA SAL METALICA DE UN ACIDO ALQUILENOBISDITIOCARBAMICO.

Todo tal y como se describe en la presente Memoria, que consta de quince páginas mecanografiadas por una sola cara.

10

Madrid, 15 de Junio de 1.961

ALFONSO UNGRIA

*Alfonso Ungria*