



268270

26 82 70

# MEMORIA DESCRIPTIVA

que se acompaña a la solicitud de una

PATENTE DE INTRODUCCION

por        días        años en España, por "PROCESO PARA MEJO-

RAR LA ESTABILIDAD DEL ETILENOBISDITIOCARBAMATO DE

ZINC"

a favor de

E. I. DU PONT DE NEMOURS AND COMPANY

domiciliado en Wilmington 98, Delaware. EE.UU.

Inventor: Christian Benjamin Luginbuhl, de naciona-  
lidad norteamericana

Basada en la Patente USA nº 2.690.447



26 8270

Esta invención se relaciona con métodos para mejorar la estabilidad del etilenobisditiocarbamato de zinc.

5 El etilenobisditiocarbamato de zinc ha alcanzado un considerable uso comercial como agente fungicida, especialmente en su aplicación a las cosechas agrícolas. El producto y las formulaciones que lo contienen se hallan expuestas a veces en el comercio a unas adversas condiciones de almacenamiento, tales como elevadas temperaturas y gran humedad. El producto tiende a resentirse de una pérdida de ingredientes activos durante tal almacenamiento. Yo he descubierto ahora un método  
10 directo de tratamiento del etilenobisditiocarbamato de zinc de manera que quede eliminada en gran parte su tendencia a descomponerse bajo adversas condiciones de almacenamiento.

15 El etilenobisditiocarbamato de zinc se prepara mediante la reacción de una sal de zinc tal como el cloruro o el sulfato de dicho metal con etilenobisditiocarbamato disódico, ordinariamente en medio acuoso. El etilenobisditiocarbamato de zinc es extremadamente insoluble en agua y precipita al formarse.

20 Hasta ahora, la práctica ha consistido en formar el etilenobisditiocarbamato de zinc bajo condiciones alcalinas, añadiéndose el reactivo de la sal de zinc a una solución acuosa de etilenobisditiocarbamato disódico, estando esta última solución normalmente a un pH aproximado de 9 a 10 al comienzo. Esto se hallaba de acuerdo con la práctica de evitar la sujeción de ditiocarbamatos generalmente a condiciones  
25 ácidas, debido a la reconocida inestabilidad de los ácidos ditiocarbámicos y sus sales bajo tales condiciones. Sin embargo, a pesar de esto, he descubierto que en cuanto al etilenobisditiocarbamato de zinc, no sólo puede someterse el compuesto con seguridad a ciertas condiciones ácidas sin descomposición, sino que el tratamiento bajo condiciones ácidas efectúa una notable mejora en la estabilidad del compuesto contra la descomposición.  
30



26 8270

De acuerdo con esta invención, se mejora la estabilidad del etilenobisditiocarbamato de zinc manteniendo al compuesto en forma desmenuzada en contacto con agua acidulada a un pH de 1,5 a 6 durante 30 minutos por lo menos.

5 Los procesos de la invención se llevan preferiblemente a cabo suspendiendo el etilenobisditiocarbamato de zinc en el agua acidulada durante el período de sujeción por medio de agitación, de manera que se produzca lo que podría denominarse una dispersión o mezcla de partículas del etilenobisditiocarbamato de zinc en el agua.

10 La concentración de etilenobisditiocarbamato de zinc en la dispersión o mezcla no es especialmente crítica. En general, cualquier concentración que proporcione una masa que pueda mezclarse satisfactoriamente mediante los ordinarios dispositivos de mezclado puede utilizarse. Generalmente, resultará más conveniente disponer de una dispersión o mezcla acuosa que contenga del 5 al 15 % aproximadamente de etilenobisditiocarbamato de zinc.

15 En la práctica de los procesos de la invención, el pH de la dispersión acuosa se mantiene, como se ha indicado anteriormente, dentro de unos límites de 1,5 a 6. Más preferiblemente, la dispersión acuosa se mantiene a un pH de 2 a 5, y más preferiblemente aún, a un pH aproximado de  $3 \pm 0,5$ . Las condiciones de pH de la dispersión acuosa se crean y mantienen añadiendo un ácido mineral fuerte tal como el ácido clorhídrico o ácido sulfúrico a la dispersión en la medida requerida.

20 Los procesos de la invención se llevan a cabo convenientemente a temperaturas de 25 a 50°C y más preferiblemente de 30 a 45°C. Temperaturas sensiblemente superiores a 50°C tienden a contrarrestar la acción estabilizadora de los procesos.

25 A fin de obtener todos los beneficios de la acción estabilizadora de los procesos de la invención, el período de sujeción bajo las condiciones antes expuestas debe ser de 30 minutos por lo menos. En

5

10

15

20

25

30



26 82 70

5 general, será de media a tres horas y, en ciertas versiones preferidas de una a dos horas. Se entiende que el necesario tiempo de sujeción para obtener unos resultados óptimos variará con el pH y la temperatura empleados y mientras más bajo sea el pH, más corto será el tiempo de sujeción, y cuando menor sea la temperatura, mayor será el tiempo de sujeción.

10 La acción estabilizadora de los procesos de la invención es efectiva sobre el etilenobisditiocarbamato de zinc crudo o técnico, aunque se halle preparado. Así, por ejemplo, es muy beneficiosa para la estabilización de etilenobisditiocarbamato de zinc preparado mediante la reacción de una sal de zinc de un ácido mineral fuerte con etilenobisditiocarbamato disódico en agua con agitación, como se ilustra por ejemplo en el Ejemplo II de la patente estadounidense de Flenner no. -  
15 2.545.948. También es efectiva, aunque no en el mismo grado, con etilenobisditiocarbamato de zinc obtenido en el proceso de bajo pH de mi solicitud copendiente con No. de serie 314.212, depositada el 10 de octubre de 1952, en el que la precipitación de etilenobisditiocarbamato de zinc se lleva a cabo en solución acuosa a un pH de 1,5 a 6. Para efectuar los procesos de la invención, no es necesario separar etilenobisditiocarbamato de zinc precipitado de la masa de reacción en la  
20 que se forma y dispersar luego el producto separado en el agua acidulada. La invención se lleva adecuadamente a la práctica mediante la simple acidificación en la medida requerida de la masa de reacción acuosa en que se ha precipitado el etilenobisditiocarbamato de zinc y prosiguiendo luego con el tratamiento descrito anteriormente.

25 Para facilitar la comprensión de la invención, se ofrecen los siguientes ejemplos detallados, además de los ejemplos dados anteriormente.

Ejemplo 1

30 En un matraz acanalado de 2 litros se cargaron 1260 ml de agua y



26 8270

se ajustó la temperatura a 35°C. Mientras se mantenía la temperatura en este valor mediante un baño de agua, se añadieron separadamente dos porciones de 270 ml de una solución de cloruro de zinc gramomolecular y una solución de etilenobisditiocarbamato disódico gramomolecular con un buen mezclado, a un ritmo firme, en el curso de 53 minutos. Durante la adición del cloruro de zinc y el etilenobisditiocarbamato disódico en forma de sus respectivas soluciones, se mantuvo el pH de la mezcla en reacción en un valor de 2,4 a 3,4 mediante la separada adición de ácido 1,035 normal clorhídrico. Se requirió un total de 9,0 ml de ácido además de los 3,4 ml de ácido presentes en la solución gramomolecular de cloruro de zinc (los últimos 3,4 ml para impedir la hidrólisis y precipitación de cloruro de zinc básico en la solución gramomolecular de cloruro de zinc).

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

La restante mezcla se mantuvo a 35°C y a un pH de 3,0-3,5 durante 180 minutos, requiriendo 1,2 ml adicionales de ácido 1,035 normal clorhídrico. Se filtró, lavó bien con agua y secó en un horno al vacío a 40°C (Producto B). Ambas muestras fueron analizadas por el método de desprendimiento de disulfuro de carbono y resultaron contener más del 99 % de etilenobisditiocarbamato de zinc.

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

#### Ejemplo 2

Se preparó etilenobisditiocarbamato de zinc como sigue: En un matraz de vidrio para reacciones, equipado con un agitador, se cargó



26 82 70

5 0,35 molécula-gramo de etilenobisditiocarbamato disódico exahidrato disuelto en 752 ml de agua. Esta solución fué calentada a 35°C y se le añadió con buena agitación durante un período de 47 minutos una solución acuosa que contenía 0,377 molécula-gramo de cloruro de zinc y 4,4 ml de ácido 1,035 N clorhídrico en 323 ml de agua. Durante la adición de la solución de cloruro de zinc, el pH descendió desde 9,9 a 9,0 aproximadamente. Se interrumpió la adición de cloruro de zinc cuando la mezcla de la precipitación ofreció una prueba negativa para el ion etilenobisditiocarbamato usando una prueba de mancha con cloruro férrico. En la prueba de mancha, la ausencia de todo precipitado negro indica que todo el ion etilenobisditiocarbamato ha sido consumido por el ion zinc. La mezcla de reacción color crema producida anteriormente fue dividida en dos partes.

10 La parte A consistía en 565 ml de la mezcla. Se filtró y lavó mediante su nuevo mezclado a fin de separar el cloruro sódico soluble. La masa del filtrado fué secada luego en un horno al vacío a 40°C y el producto seco fue designado por Producto A.

15 El resto de la masa de la reacción de precipitación, parte B de la mezcla, fue retenido en el recipiente de precipitación y se le añadieron 25 ml de ácido 1,035 N clorhídrico. El pH empezó inmediatamente a descender con lentitud. La masa de la precipitación, parte B, se mantuvo luego durante dos horas y media a un pH de 2,7 a 3,2 mediante la gradual adición de hidróxido 0,1 N sódico acuoso. La mezcla, parte B, fué filtrada luego y el cloruro sódico disuelto separado mediante remezclado repetido en agua y por filtración. La masa del filtro fue secada en un horno al vacío a 40°C. El producto seco fue denominado Producto B.

20 El Producto A y el Producto B anteriores fueron sometidos a aceleradas condiciones de almacenamiento a 45°C y una humedad relativa del 80% durante 500 horas. Al final de este período de almacenamiento, el Producto A se había descompuesto hasta el punto de una pérdida del 40% en ingrediente activo, mientras que el Producto B había experimentado



tal pérdida solamente en un 11 %.

Ejemplo 3

26 82 70

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

10 Mientras se agitaba el líquido en el matraz de reacción, se añadi-  
eron un litro de una solución consistente en 1 molécula-gramo de cloruro  
de zinc de grado C.P. y 0,05 molécula-gramo de cloruro de hidró-  
geno de grado C.P. en agua, y un litro de una solución consistente en  
1 molécula-gramo de etilenobisditiocarbamato disódico exahidrato re-  
fristalizado en agua, cuyas adiciones se efectuaron gradualmente y en  
corrientes separadas al interior del matraz.

15 Primero se inició la corriente de la solución de cloruro de zinc  
acidulado. Cuando se había añadido aproximadamente 0,02 molécula-gramo  
del total de una molécula-gramo de la solución de cloruro de zinc, se  
empezó la adición de la molécula-gramo de solución de etilenobisditio-  
carbamato sódico, que se continuó simultáneamente con la de la solución  
20 de cloruro de zinc, de manera que la adición de los reactivos se fue  
efectuando en cantidades sustancial y estequiométricamente equivalen-  
tes. Sin embargo, de vez en cuando se modificó ligeramente el ritmo  
de adición de la solución acidulada de cloruro de zinc, en la medida  
requerida para mantener el pH de la masa reactiva en  $3,1 \pm 0,3$ .

25 La adición de las soluciones reactivas quedó completada en 1,4  
horas. La temperatura de la masa reactiva se mantuvo a 26,5-28,5°C a  
lo largo de este período. Se introdujo nitrógeno en el reactor duran-  
te la reacción para mantener una ligera presión de nitrógeno. El aná-  
lisis del gas efluente mostró que no contenía prácticamente ningún sul-  
furo de hidrógeno ni disulfuro de carbono.

30 Al completarse la adición de los reactivos, el precipitado blan-



26 8270

co de etilenobisditiocarbamato de zinc que se habia 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 con-  
5 tuvo menos del 0,1 % de sal. La masa húmeda fué secada al vacío a 25°C hasta un contenido de agua del 0,85 % según determinación por destilación con tolueno y titulación con Reactivo de Karl Fischer.

El producto secado mostró por análisis más del 99 % de etilenobia  
ditiocarbamato de zinc mediante el método de desprendimiento de disul-  
10 furo de carbono. Este método de desprendimiento de disulfuro de carbono se describe en "Anal. Chem." 23, 1842 (1951) "Determination of Di-  
thiocarbamates" 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  
15 100°C en ausencia de aire en una mezcla líquida de 50 cm<sup>3</sup> de ácido 9 N sulfúrico y 50 cm<sup>3</sup> del 50 % por volumen de etanol acuoso. Cualquier sulfuro de hidrógeno formado durante la digestión de la muestra es absor-  
bido en cloruro de cadmio acuoso antes de la absorción del disulfuro de carbono que es liberado. El disulfuro de carbono liberado es absor-  
bido en hidróxido potásico metanólico y el resultante xantato es titu-  
20 lado con una solución de iodo standard. Bajo las condiciones de digestión de esta técnica, el grupo ditiocarbamato se descompone cuantita-  
tivamente con liberación de disulfuro de carbono. La cantidad de sulfuro de hidrógeno formado se toma como índice de impurezas, ya que con etilenobisditiocarbamato de zinc puro no se forma ningún sulfuro de  
25 hidrógeno.

La resistencia del producto de este ejemplo a la descomposición se midió sometiéndolo a aceleradas condiciones de "envejecimiento". Se  
mantuvo en aire a 45°C y 80 % de humedad relativa. Después de 506 horas  
en esas severas condiciones, la pérdida de etilenobisditiocarbamato de  
30 zinc fue solamente del 6,3 %.



NOTA

26 8270

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

5 1. PROCESO PARA MEJORAR LA ESTABILIDAD DEL ETILENOBISDITIOCARBAMATO DE ZINC, que comprende el mantenimiento de dicho compuesto en forma desmenuzada en contacto con agua acidulada a un pH de 1,5 a 6 durante 30 minutos por lo menos.

10 2. PROCESO PARA MEJORAR LA ESTABILIDAD DEL ETILENOBISDITIOCARBAMATO DE ZINC, que comprende el mantenimiento de dicho compuesto en forma desmenuzada en contacto con agua acidulada a un pH de 2 a 5 durante 30 minutos por lo menos, a 25°-50°C.

15 3. PROCESO PARA MEJORAR LA ESTABILIDAD DEL ETILENOBISDITIOCARBAMATO DE ZINC, que comprende el mantenimiento de una dispersión de partículas de dicho compuesto en agua acidulada a un pH de 2 a 5 durante media a tres horas a 30-45°C.

20 4. PROCESO PARA MEJORAR LA ESTABILIDAD DEL ETILENOBISDITIOCARBAMATO DE ZINC, que comprende la precipitación de dicho compuesto mediante la reacción de una sal de zinc de un ácido mineral fuerte con etilenobisditiocarbamato disódico en agua con agitación para formar una dispersión de etilenobisditiocarbamato de zinc desmenuzado en un medio acuoso y el mantenimiento de dicha dispersión en medio acuoso a un pH de 2 a 5 a una temperatura de 30°C a 45°C durante media a tres horas.

25 5. Se reivindica por último como objeto sobre el que ha de recaer la Patente de Introducción que se solicita: "PROCESO PARA MEJORAR LA ESTABILIDAD DEL ETILENOBISDITIOCARBAMATO DE ZINC".

Todo conforme se reivindica en la presente memoria que consta de nueve páginas escritas a máquina.

Madrid, 15 de Junio de 1961

ALFONSO UNGRIA