

268271

268271

15 JUN



268271

MEMORIA DESCRIPTIVA

que se acompaña a la solicitud de una

PATENTE DE INTRODUCCION

por diez años en España, por "UN PROCESO

PARA FORMAR UNA SAL DE UN ACIDO ALQUILENOBIS
DITIOCARBAMICO".

a favor de

E. I. DU PONT DE NEMOURS AND COMPANY

residente en Wilmington 98, Delaware, EE.UU.

Inventor: Albert Lawrence Flenner, de nacionalidad norteamericana.

Basada en la Patente USA. nº 2.609.389.



268271

5 Esta invención se relaciona con procesos para la fabrica-
ción de sales de ácidos alquilenobisditiocarbámicos, Más particular-
mente, se relaciona con procesos en los que se forma una sal de un
ácido alquilenobiaditiocarbámico mediante la interacción de una al-
quilenodiamina, disulfuro de carbono y una base fuerte añadiendo
gradualmente y con agitación disulfuro de carbono a una solución de
la alquilenodiamina en un disolvente inerte para formar un produc-
to de reacción intermedio, y la reacción del producto intermedio con
la base fuerte mediante adición gradual de la base a aquel con agi-
tación. Más específicamente aún, la invención se relaciona con pro-
cesos para la preparación de soluciones acuosas de etilenobisditio-
carbamato disódico.

15 Hasta ahora, la práctica ha consistido en preparar sales
solubles en agua de ácidos alquilenobisditiocarbámicos tales como el
etilenobiaditiocarbamato disódico mediante la adición de disulfuro
carbónico a una mezcla de alquilenodiamina y una base fuerte. En
otras palabras, la reacción entre la amina y el disulfuro carbónico
se efectuaba en presencia de una base fuerte. Los alquilenobiaditiocar-
bamatos solubles en agua así formados han encontrado aplicación
tóxicos para el control de hongos y como productos intermedios para
uso en la preparación de alquilenobis-ditiocarbamatos metálicos in-
solubles en agua tales como el etilenobisditiocarbamato de zinc,
hierro, manganeso o cobre. Los alquilenobisditiocarbamatos solubles
en agua así producidos son sin embargo de escasa pureza, conteniendo
subproductos contaminadores; como resultado de ello, la producción
de material es deficiente. Las soluciones acuosas de alquilenobis-
ditiocarbamatos tales como el etilenobisditiocarbamato disódico ob-
tenidas por este método son relativamente inestables; al enfriarse,
se separan los sólidos, que no vuelven a disolverse fácilmente al
30 calentarse; además, tales soluciones tienen generalmente un olor



265271

bastante fuerte a sulfuro de hidrógeno y los preparados fungicidas hechos con ellas tienden a ser fitotóxicos, limitando así su valor como fungicidas agrícolas.

5 Un objeto de esta invención es el de proporcionar unos procesos perfeccionados para la fabricación de sales de ácidos alquilenobisditiocarbámicos. Otro objeto es el de ofrecer procesos en los que se obtienen sales de ácidos alquilenobisditiocarbámicos en superior producción y pureza a las obtenidas hasta ahora. Otro objeto es el de proporcionar unas soluciones acuosas más estables del alquilen
10 ditiocarbamatos solubles en agua. Otro objeto más es el de ofrecer procesos que produzcan soluciones acuosas de etilenobisditiocarbamato disódico que tengan menos olor y sean menos fitotóxicas que las soluciones acuosas de la sal preparada por los procesos anteriormente usados. Otros objetos más resultarán evidentes líneas adelante.

15 Los anteriores y otros objetos de la invención se consiguen mediante procesos en los que se añade disulfuro de carbono gradualmente con mezclado a una solución de una alquilenodiamina en un disolvente inerte para formar un producto de reacción intermedio; reaccionándose luego este producto intermedio con una base fuerte mediante adición gradual de la base al producto intermedio al tiempo
20 que se mezcla.

25 Las alquilenodiaminas adecuadas para uso en los procesos de la 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, las que contienen de 2 a 5 átomos de carbono inclusive, concretamente las diaminas de etileno, trimetileno, tetrametileno o pentametileno.

30 Las bases fuertes adecuadas para uso en los procesos de la invención son aquellas que tienen una constante de disociación básica "ión hidroxilo" superior a la de la alquilenodiamina usada,



20-271

5 excluyado, naturalmente aquellas bases que reaccionen con el disulfuro de carbono, tales como el amoníaco y las aminas que tengan un ión hidrógeno activo fijado al nitrógeno de la amina. Bases adecuadas típicas son los hidróxidos metálicos inorgánicos tales como los de sodio, litio, potasio, magnesio y calcio.

10 Los procesos de la invención se llevan a cabo preferiblemente en presencia de un disolvente inerte de la alquilenodiamina. El agua es el disolvente preferido, si bien pueden emplearse igualmente otros disolventes tales como el metanol, etanol e isopropanol. El disolvente debe usarse en una cantidad suficiente para mantener la masa reactiva en forma flúida, fácilmente agitable, a lo largo del proceso.

15 La presencia de la invención puede considerarse como agrupadora de dos fases o reacciones esenciales: en primer lugar, la formación de un producto de reacción intermedio agrupando disulfuro de carbono y una solución de una alquilenodiamina y seguidamente la reacción de una base fuerte con el producto intermedio. La primera reacción se efectúa mediante gradual adición del disulfuro carbónico a la diamina con agitación a fin de evitar la presencia en la mezcla reactiva de cualquier exceso sustancial de disulfuro carbónico sin reaccionar en presencia de diamina reaccionada; en otras palabras, el disulfuro de carbono se reacciona con la diamina sustancialmente 20 con la misma rapidez con que se va introduciendo. En la segunda reacción, la base se añade análogamente de manera gradual, de suerte que no se supere su velocidad de consumo a lo largo de la reacción con el producto intermedio y se evite así la presencia de cualquier exceso apreciable de base libre en presencia del producto intermedio.

25 Pueden emplearse varias técnicas para llevar a cabo el proceso de doble reacción de acuerdo con los anteriores principios. Por ejemplo, los procesos de la invención pueden ponerse en práctica 30



268271-

introduciendo una corriente de diamina y otra de disulfuro de carbono en proporciones reactivas en un recipiente para reacciones tal como un depósito o un reactor de tubería, con agitación, seguido de la adición de una corriente de la base al recipiente de reacción en proporciones reactivas. Al añadir la base, no es necesario esperar hasta que la cantidad total de disulfuro carbónico y diamina halla reaccionado primeramente. Todo lo que se necesita es que se halla producido la formación de un producto de reacción intermedio de disulfuro carbónico y la diamina con el que la base pueda reaccionar luego al ser añadida. Así, en un reactor de tubería, la diamina y el disulfuro carbónico pueden agruparse primeramente en proporciones reactivas en una porción de la tubería y añadirse luego la base a la corriente del producto reactivo en un punto subsiguiente de la tubería, cuidando evitar la presencia de un exceso de la base en la masa reactiva.

Como variante, los procesos de la invención pueden realizarse por cargas empezando con la introducción de una corriente de disulfuro de carbono en una masa agitada de una solución de la diamina, seguido de la introducción de una corriente de la base fuerte. El disulfuro de carbono y la base pueden añadirse simultáneamente durante la totalidad o cualquier parte deseada del ciclo de reacción, siempre que las proporciones relativas de introducción del disulfuro de carbono y la base fuerte se coordinen para asegurarse de que el producto intermedio sobre el que reacciona la base se halla presente a lo largo del período de adición de la base.

Al llevar a cabo los procesos de la invención, es preferible usar por lo menos un total de 2 moléculas-gramo de disulfuro de carbono por cada molécula gramo de la diamina y en el orden de una molécula-gramo o dos de la base por cada moléculagramo de diamina dependiendo de la valencia del catión básico, usándose una molécula-gramo por ejemplo, si la base es hidróxido magnésico y 2 moléculas-gra



mo con una base tal como hidróxido sódico.

268271

5 Los procesos de la invención se llevan a cabo preferible-
mente a una temperatura no superior a unos 50°C y más preferiblemente
aún del orden de 40 a 50°C. Las reacciones implicadas en los proce-
10 sos de la invención parecen progresar casi instantáneamente a tempera-
turas del orden últimamente citado. Las temperaturas superiores a
50°C no son prácticas al poner en práctica el proceso de la presión
atmosférica debido al bajo punto de ebullición del disulfuro carbóni-
co, pudiéndose usar temperaturas bastante superiores, sin embargo,
15 operando a presión, pero el producto tiende a descomponerse a tales t-
emperaturas superiores. También pueden emplearse temperaturas infe-
riores, por ejemplo, tan bajas como de 10°C aproximadamente, pero en-
tonces los ritmos de reacción son inferiores y el disulfuro carbónico
y la base han de añadirse con mayor lentitud.

15 De acuerdo con un proceso preferido de la invención, se
añade disulfuro carbónico gradualmente y con agitación a una solución
acuosa de etilenodiamina a una temperatura sensiblemente no superior
a unos 50°C, hasta que por lo menos 2 moléculas-gramo de disulfuro
carbónico han sido añadidas por cada molécula-gramo de etilenodiamina.
20 Esta fase proporciona un producto intermedio cuya naturaleza exacta
parece variar dependiendo principalmente de la velocidad de adición
del disulfuro carbónico a la diamina; si el ritmo de adición es rápi-
do, la masa reactiva permanece líquida, pero con una lenta adición de
disulfuro de carbono se forma en la masa un producto sólido blanco
25 cremoso. Tanto si el producto intermedio permanece en forma líquida
o sólida durante el proceso, ello no ejerce ningún efecto apreciable
sobre la calidad, propiedades y producción del material final. Una
vez completada la adición del disulfuro de carbono a la etilenodiamina,
se añade gradualmente hidróxido sódico al producto intermedio mientras
30 se agita y mantiene la temperatura a unos 50°C o menos hasta que se



2032711

ha añadido un total de unas 2 moléculas-gramo de hidróxido sódico por cada molécula-gramo de etilendiamina usada en el proceso. Se obtiene así una solución acuosa de etilenobisditioocarbamato disódico.

5 En el preferido proceso últimamente mencionado, es más preferible aún empezar con una solución acuosa de etilendiamina que contenga del 10 al 15% por peso de la diamina, añadir un total de unas 2 moléculas-gramo de disulfuro de carbono, agregar el hidróxido sódico en forma de solución acuosa conteniendo del 10 al 60% por peso de hidróxido sódico y mantener la temperatura de la masa reactiva 10 aproximadamente a 40-50°C a lo largo del proceso. De acuerdo con esta versión, el producto metilenobisditioocarbamato disódico se obtiene en forma de una solución del 15 al 35%.

Los siguientes ejemplos ilustran la invención siendo todas las partes por peso.

15 EJEMPLO I

Se mezclan agua y etilendiamina en un recipiente para reacciones dando 146,7 partes de una solución acuosa de etilendiamina al 12,2%. Mientras se agita esta solución acuosa y se proporciona una refrigeración externa para mantener la temperatura en el orden 20 de 42 a 48°C, se añade un total de 43,3 partes de disulfuro de carbono de manera gradual y durante un período de 1 hora y 40 minutos. Durante la adición del disulfuro de carbono y particularmente hacia el final de tal adición, se produce una vaporización de disulfuro de carbono cuyos vapores se condensan y vuelven mediante un condensador 25 de reflujo total. Durante la adición del disulfuro de carbono se forma una pequeña cantidad de sulfuro de hidrógeno, que se retira del recipiente de reacción.

30 Después del completamiento de la fase de adición del disulfuro de carbono, se agregan gradualmente 50 partes de una solución acuosa de hidróxido sódico al 50% a la resultante suspensión de sólido



208271

blanco cremoso durante un período de 1 hora y 40 minutos. Durante la fase de adición del hidróxido sódico se agita la masa reactiva y se mantiene su temperatura en el orden de 42 a 48°C. Se obtienen 242 partes de una solución acuosa de color naranja rojizo que contiene un 31,5% por peso de etilenobisditiocarbamato disódico.

EJEMPLO II

Se mezclan 17,9 partes de etilenodiamina y 86,8 partes de agua en un recipiente para reacciones y mientras se agita y mantiene la temperatura en el orden de 42 a 48°C se añade un total de 45,3 partes de disulfuro de carbono de manera gradual durante un período de 1 hora y 40 minutos.

Al completarse la fase de adición del disulfuro carbónico, se añaden gradualmente a la resultante suspensión de sólido blanco 23 partes de hidróxido cálcico finamente molido, formando una mezcla con 69 partes de agua, durante un período de 1 hora y 40 minutos. Durante la adición del hidróxido cálcico se agita la masa reactiva y se mantiene su temperatura en el orden de 42 a 48°C. Se obtienen 242 partes de una solución acuosa que contiene un 31% por peso de etilenobisditiocarbamato cálcico.

EJEMPLO III

Se mezclan 17,9 partes de etilenodiamina, 17,9 partes de agua y 68,9 partes de etanol al 95% en un recipiente para reacciones, y mientras se agita y mantiene la temperatura en el orden de 41 a 48°C, se añade un total de 45,3 partes de disulfuro carbónico en forma gradual y en un período de 1 hora y 40 minutos.

Al completarse la fase de adición del disulfuro carbónico, se añaden gradualmente a la resultante suspensión de sólido blanco 23 partes de hidróxido cálcico finamente molido, formando una mezcla con 69 partes de etanol al 95%, en un período de 1 hora y 40 minutos. Durante la adición de hidróxido cálcico se agita la masa reactiva y se



3271

mantiene su temperatura en el orden de 42 a 48°C. Se obtienen 242 partes de una solución de etanol y agua conteniendo un 31% por peso de etilenobisditiocarbamato cálcico.

EJEMPLO IV

5 Se mezclan 22,1 partes de propilenodiamina y 204,5 partes de agua en un recipiente para reacciones y, mientras se agita y mantiene la temperatura en el orden de 42 a 48°C, se añade gradualmente un total de 45,3 partes de disulfuro carbónico durante un período de 1 hora y 40 minutos. Al completarse la fase de adición del disulfuro carbónico, se añaden gradualmente a la resultante suspensión 50 partes de una solución acuosa de hidróxido sódico al 50% durante un período de 1 hora y 40 minutos. Durante la adición de hidróxido sódico se agita la masa reactiva y se mantiene su temperatura en el orden de 42 a 48°C. Se obtienen 322 partes de una solución acuosa que contiene un 25% por peso de propilenobisditiocarbamato disódico.

EJEMPLO V

20 Se mezclan agua y etilenodiamina en un recipiente para reacciones para dar 146,7 partes de solución acuosa de diamina etilénica al 12,2%. Mientras se agita esta solución acuosa y se proporciona una refrigeración externa para mantener la temperatura en el orden de 42 a 48°C, se añaden 10 partes de disulfuro carbónico durante un período de 25 minutos. Durante la adición de disulfuro carbónico se produce vaporización de dicho disulfuro, cuyos vapores se condensan y devuelven por medio de un condensador de reflujos. Después de la adición de esta cantidad de disulfuro carbónico, se añaden simultáneamente a la resultante suspensión de sólido blanco cremoso 35,3 partes más de disulfuro de carbono y 40 partes de una solución acuosa de hidróxido sódico al 50% durante un período de 1 hora y 20 minutos. La corriente de los dos reactivos se regula de manera que ambas sean añadidas a un ritmo firme y completadas al mismo tiempo. Durante la



253271

5 adición de los dos reactivos se agita la masa reactiva y se mantiene su temperatura en el orden de 42 a 48°C. Una vez completadas estas adiciones, se añaden 10 partes más de una solución acuosa de hidróxido sódico al 50% mientras se agita la masa y se mantiene una temperatura de 42 a 48°C. Se obtiene 242 partes de una solución acuosa de color naranja rojizo conteniendo un 31,5% por peso de etilenobisditio-
carbamato disódico.

EJEMPLO VI

10 Se mezclan 26,25 partes de pentametilendiamina y 233,5 partes de agua en un recipiente para reacciones y, mientras se agita y mantiene la temperatura en el orden de 42 a 48°C, se añade gradualmente un total de 45,3 partes de disulfuro carbónico durante un período de 1 hora y 40 minutos. Al completarse la fase de adición de disulfuro carbónico, se agregan gradualmente a la resultante suspensión 15 partes de 1 solución aduosa de hidróxido sódico al 50% durante un período de 1 hora y 40 minutos. Durante la adición del hidróxido sódico se agita la masa reactiva y se mantiene su temperatura en el orden de 42 a 48°C. Se obtienen 355 partes de una solución acuosa que contiene un 25% por peso de pentametileno-
bisditiocarbamato disódico.
20

REIVINDICACIONES

En resumen: la Patente de Introducción cuyo registro se solicita recaerá sobre las reivindicaciones siguientes:

25 1. Un proceso para formar una sal de un ácido alquilenobisditiocarbámico mediante la interacción de una alquilenodiamina, disulfuro de carbono y un hidróxido metálico, caracterizado porque comprende la formación de un producto de reacción intermedio por adición gradual y con agitación de disulfuro de carbono a una alquilenodiamina que contenga de 2 a 5 átomos de carbono inclusive y, sin separar dicho producto de reacción intermedio de la masa reactiva obteni-
30



268271

da, la reacción del producto intermedio con un hidróxido de un metal seleccionado del grupo consistente en sodio, litio, potasio, magnesio y calcio, llevándose a cabo las citadas operaciones a una temperatura sensiblemente no superior a 50°C.

5

2. Un proceso para formar una sal del ácido etilenobis-ditiocarbámico mediante la interacción de etilenodiamina, disulfuro de carbono y un hidróxido metálico, caracterizado porque comprende la formación de un producto de reacción intermedio en una masa fluida reactiva mediante adición gradual y con agitación de disulfuro de carbono a una solución de etilenodiamina en un disolvente inerte y la reacción del producto intermedio con un hidróxido de un metal seleccionado del grupo consistente en sodio, litio potasio, magnesio y calcio, mediante gradual adición del hidróxido metálico a dicha masa reactiva fluida con agitación, llevándose a cabo las citadas operaciones a una temperatura sensiblemente no superior a 50°C.

10

15

3. Un proceso en el que se forma etilenobisditiocarbamato disódico mediante la interacción de los reactivos etilenodiamina, disulfuro de carbono e hidróxido sódico, caracterizado porque comprende el formar primeramente un producto de reacción intermedio en una masa reactiva acuosa por adición gradual de disulfuro de carbono con agitación a una solución acuosa de etilenodiamina a una temperatura sensiblemente no superior a 50°C hasta que se han añadido no menos de unas 2 moléculas-gramo de disulfuro de carbono por cada molécula-gramo de etilenodiamina, y luego la reacción del producto intermedio con hidróxido sódico mediante gradual adición de hidróxido sódico a dicha masa reactiva acuosa con agitación, mientras se mantiene la temperatura de la mezcla reactiva sensiblemente no superior a unos 50°C hasta que se ha añadido un total de unas 2 moléculas-gramo de hidróxido sódico por cada molécula-gramo de etilenodiamina, con lo que se obtiene una solución acuosa de etilenobisditiocarbama-

20

25

30



268271

to disódico.

5
10
15
4. Un proceso para formar etilenobisditiocarbamato disódico mediante la interacción de los reactivos etilendiamina, disulfuro de carbono e hidróxido sódico, caracterizado porque comprende el formar primeramente un producto de reacción intermedio en una masa reactiva acuosa mediante adición gradual de disulfuro de carbono con agitación a un 10 al 15% por peso de solución acuosa de etilendiamina a una temperatura de 40 a 50°C aproximadamente hasta que se haya añadido un total de unas 2 moléculas-gramo de disulfuro de carbono por cada molécula-gramo de etilendiamina, y reaccionando luego el producto intermedio con hidróxido sódico mediante gradual adición del 10 al 60% por peso de solución acuosa de hidróxido sódico a dicha masa reactiva acuosa con agitación, al tiempo que se mantiene la temperatura de la masa reactiva a 40-50°C aproximadamente, hasta que se ha añadido un total de unas 2 moléculas-gramo de hidróxido sódico por cada molécula-gramo de etilendiamina usada en el proceso, con lo que se obtiene una solución acuosa que contiene del 15 al 35% por peso de etilenobisditiocarbamato disódico.

20
5. Se reivindica por último, como objeto sobre el que ha de recaer la Patente de Introducción cuyo registro se solicita:
"UN PROCESO PARA FORMAR UNA SAL DE UN ACIDO ALQUILENOBISDITIOCARBAMICO"

25
Todo conforme queda descrito en la presente Memoria que consta de doce páginas mecanografiadas.

Madrid, 15 de junio de 1961

ALFONSO UNGRIA