

3 02 979



AGO. 1964

P A T E N T E  
D E  
I N V E N C I O N

por "PROCEDIMIENTO PARA LA PREPARACION DE SOLUCIONES ACUOSAS DE ETILEN-BIS-DITIOCARBAMATO DE CALCIO", a favor de la firma española, S.A. CROS, residente en BARCELONA, Paseo de Gracia nº 56.

= . =

MEMORIA DESCRIPTIVA

Las soluciones acuosas del etilen-bis-ditiocarbamato de sodio y amonio sirven hoy en día, en gran escala, para la preparación de fungicidas a base de metales divalentes como el cinc, el manganeso y el hierro. Su preparación ya es objeto de numerosas patentes.

5.

Nosotros hemos encontrado que se pueden preparar también soluciones acuosas del etilén-bis-ditiocarbamato de calcio de alta estabilidad y pureza, a pesar de que se atribuye a esta sal cálcica en ciertas publicaciones una solubilidad muy

10.

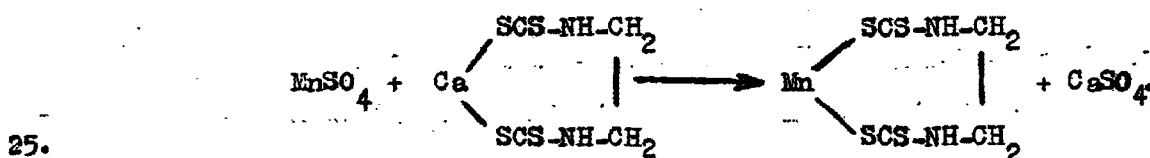
reducida en agua.



302979

Este procedimiento nuevo para la obtención de soluciones acuosas del etilén-bis-ditiocarbamato de calcio consiste en hacer reaccionar el hidróxido cálcico en medio acuoso con el producto de reacción de sulfuro de carbono con la etilendiamina. Después de añadir a 1 mol de etilendiamina 2 moles de sulfuro de carbono se une la masa de reacción con una suspensión de 1 mol de hidróxido cálcico en agua o se trabaja en varias etapas, es decir, se emplean primero menos de dos moles de sulfuro de carbono por mol de etilendiamina transformando esta mezcla enseguida con hidróxido cálcico en el etilén-bis-ditiocarbamato de calcio, después se añade más sulfuro de carbono y se transforma otra vez la masa con hidróxido cálcico, repitiendo este procedimiento hasta que toda la etilendiamina se haya transformado en etilén-bis-ditiocarbamato. Como hidróxido cálcico sirven productos de cualquier riqueza en  $\text{Ca(OH)}_2$ , de manera que después de terminar la reacción debe filtrarse la solución obtenida para eliminar lo insoluble que una cal industrial lleva consigo.

El uso de tales soluciones por ejemplo para la preparación del etilén-bis-ditiocarbamato de manganeso representa una ventaja económica, sobre todo al utilizar el sulfato de manganeso para la precipitación, no se forman sales solubles que deberían eliminarse por un lavado:



El sulfato cálcico servirá en este caso como soporte.



Ejemplo 1

302979

En un matraz de 700 ml de capacidad, provisto de agitador, termómetro, refrigerante de reflujo, y dos embudos de goteo, se ponen 30 gr. de etilendiamina (riqueza 100% aprox.) equivalente a 0,5 moles y se añaden 226 gr de agua.

5.

Cuando cesa el desprendimiento de calor y la temperatura es de 30-35°C se añaden mediante el embudo de goteo 40 gr de sulfuro de carbono (0,25 moles más 5% de exceso) en 1 hora manteniendo dicha temperatura. Se deja 40 minutos en agitación y al final de ésta se añaden 15,5 gr de hidróxido cálcico (1) suspendidos en 95 gr de agua, procurando que pase lentamente y de manera uniforme. El tiempo empleado para adicionar la suspensión es de 2 horas. Se deja 15 minutos en agitación después de completada la adición.

10.

Se adicionan nuevamente 40 gr de sulfuro de carbono en 1 hora, se deja 1 hora en agitación y al final de ésta se añaden 18,9 gr de hidróxido cálcico suspendidos en 116 gr de agua, en un intervalo de 2 horas, dejando después 1 hora en agitación. Se desconecta la refrigeración y se pasa corriente de nitrógeno durante 1/2 hora.

20.

La riqueza de los productos resultantes de los ensayos se determinó por el método de Rosenthal y colaboradores, I. Rosenthal, R.L. Carlsen, E.L. Stanley, J. Assc. Agr. Chem. 36 (1953)4, 1.170/1.183.



302979

A continuación exponemos los resultados obtenidos

| Ensa-<br>yo | Gr. solu-<br>ción ob-<br>tenidos | Riqueza<br>según<br>análi-<br>sis | Gr. de pro-<br>ducto en-<br>hidro | Gr. teó-<br>ricos | Rendimien-<br>to |      |
|-------------|----------------------------------|-----------------------------------|-----------------------------------|-------------------|------------------|------|
| 5.          | 1                                | 547                               | 20,5                              | 112,1             | 125,2            | 89,6 |
|             | 2                                | 567                               | 21,2                              | 120               | 125,2            | 96,0 |
|             | 3                                | 576                               | 19,3                              | 111,1             | 125,2            | 88,9 |
| 10.         | 4                                | 586                               | 19,0                              | 111,2             | 125,2            | 89,1 |

En todos los ensayos las soluciones de etilén-bis-ditio-carbamato cálcico obtenidas después de filtradas tenían un color amarillo suave.

15. (1) La cantidad estequiométrica es 37 gr (1/2 mol). Para evitar la formación de productos coloreados y mantener simultanea-mente un buen rendimiento, se añade solamente el 93% de la can-tidad estequiométrica (34,4 gr). En la primera adición se pone el 45% de éstos 34.4 gr y en la segunda se añade el resto.

E J E M P L O 2

20. En un depósito de hierro normal con una capacidad de 1000 litros, provisto de manta exterior, de agitador y refrigerante de reflujo, se ponen 330 litros de agua y se añaden 50 Kg de etilendiamina 85%. La solución se calienta hasta aproximadamen-  
25. te 40°C. Se deja descender la temperatura a 35°C y se empieza la adición de 60 Kg de sulfuro de carbono paulatinamente, mante-niendo de esta manera la temperatura entre 30 y 35°C. Se agita una hora más y se añade una lechada de cal para lo cual se mezclan previamente 26 kg de cal (60,5% Cao) y 140 litros de agua. Des-



302979

- pués se adicionan nuevamente 60 kg de sulfuro de carbono dentro de una hora. Se agita una hora más y se termina la reacción añadiendo dentro de dos horas una lechada de cal preparada a partir de 32 kg de cal (60,5% CaO) y 170 litros de agua. Se pasa durante 1-2 horas una corriente de nitrógeno o de aire exento de carbónico por la solución y se filtra de la parte insoluble (impurezas de la cal). Se obtienen aproximadamente 880 litros de solución  $d = 112$  con 189 g/litro de etilenbis-ditiocarbamato de calcio = 93% rendimiento.
10. La invención puede llevarse a la práctica con otras variantes que las señaladas a título de ejemplos y sobre las que se solicita igualmente la protección que se recaba en la siguientes reivindicaciones.



N O T A

3.2979

Descrito el objeto del presente invento, se declaran nuevas y de propia invención las siguientes reivindicaciones:

5. 1. Procedimiento para la preparación de soluciones acuosas de etilén-bis-ditiocarbamato de calcio a alta concentración, caracterizado por que se hace reaccionar una suspensión acuosa de hidróxido cálcico con el producto de reacción de etilendiamina y sulfuro de carbono.

10. 2. Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque de la solución acuosa se eliminan por filtración las partes insolubles.

3. Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque se eliminan de la solución acuosa las partes volátiles mediante una corriente de gas.

15. 4. Procedimiento para la preparación de soluciones acuosas de etilén-bis-ditiocarbamato de calcio.

Según se describe y reivindica en la presente memoria descriptiva que consta de seis hojas, foliadas y escritas a máquina por una sola de sus caras, acompañadas de la documentación expresada en el índice que se acompaña.

Madrid a 10 AGO. 1958

S.A. CROS

p.a.

JAIME ISERN

P. P.