



УКРАЇНА

(19) UA (11) 37200 (13) C2

(51) 7 C07D285/34, A01N43/88

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ
І НАУКИ УКРАЇНИДЕРЖАВНИЙ ДЕПАРТАМЕНТ
ІНТЕЛЕКТУАЛЬНОЇ
ВЛАСНОСТІОПИС
ДО ПАТЕНТУ НА ВІНАХІД

(54) СПОСІБ ОДЕРЖАННЯ ПРАКТИЧНО БЕЗПИЛОВОГО ГРАНУЛЯТА З ТЕТРАГІДРО-3,5-ДИМЕТИЛ-1,3,5-ТІАДІАЗИН-2-ТІОНУ, ПРАКТИЧНО БЕЗПИЛОВИЙ ГРАНУЛЯТ ТА СПОСІБ ЗНЕЗАРАЖУВАННЯ ҐРУНТУ

(21) 94075644

(22) 15.12.1992

(24) 15.05.2001

(31) P 41 42 571.5

(32) 21.12.1991

(33) DE

(86) PCT/EP92/02907, 15.12.1992

(46) 15.05.2001. Бюл. № 4, 2001 р.

(72) Хайнц Апплер (DE)

(73) БАСФ АКЦІЄНГЕЗЕЛЬШАФТ (DE)

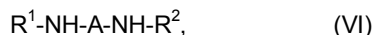
(56) JP, 84/210073, 1984.

FR, 1554038, 1969.

US, 2838839, 1958.

FR, 1229662, 1960.

(57) 1. Способ получения практически беспыльного гранулята из тетрагидро-3,5-диметил-1,3,5-тиадиазин-2-тиона посредством обменной реакции между метиламином, сероуглеродом и формальдегидом либо посредством обменной реакции между метиламмониевой солью N-метил-дитиокарбаминовой кислоты и формальдегидом, отличающийся тем, что обменную реакцию осуществляют в присутствии, по крайней мере, одного диаминоалкилена формулы (VI):



в которой R^1 и R^2 независимо друг от друга представляют собой водород, C_1 - C_4 -алкильную группу и А обозначает 1,2-этиленовый мостик, 1,3-пропиленовый мостик либо 1,4-бутиленовый мостик, причем эти мостики могут нести от одной до четырех C_1 - C_4 -алкильных групп.

2. Способ по п. 1, отличающийся тем, что обменную реакцию осуществляют в присутствии тонкодисперсного тетрагидро-3,5-диметил-1,3,5-тиадиазин-2-тиона.

3. Способ по п. 1, отличающийся тем, что применяют по крайней мере один диаминоалкилен формулы (VI) по п. 1, причем R^1 и R^2 независимо друг от друга представляют собой водород, метил, либо этил и А обозначает этиленовый мостик, кото-

рый может, в свою очередь, нести одну или две метиловых либо этиловых группы.

4. Способ по п.1, отличающийся тем, что обменную реакцию осуществляют в присутствии 0,1 мол.% - 10 мол.% диаминоалкилена формулы (VI) по п.1.

5. Способ по п. 2, отличающийся тем, что тонкодисперсный тетрагидро-3,5-диметил-1,3,5-тиадиазин-2-тион применяют в количестве 1,5 мол.% -10 мол.%.

6. Способ по п. 2, отличающийся тем, что тонкодисперсный тетрагидро-3,5-диметил-1,3,5-тиадиазин-2-тион имеет зерна размерами менее 100 микрон.

7. Способ по п.2, отличающийся тем, что тонкодисперсный тетрагидро-3,5-диметил-1,3,5-тиадиазин-2-тион применяют в виде водной суспензии.

8. Практически беспыльный гранулят из тетрагидро-3,5-диметил-1,3,5-тиадиазин-2-тиона, отличающийся тем, что его получают посредством обменной реакции между метиламином, сероуглеродом и формальдегидом или между метиламмониевой солью N-метил-дитиокарбаминовой кислоты и формальдегидом в присутствии, по крайней мере, одного диаминоалкилена формулы (VI)



в которой R^1 и R^2 независимо друг от друга представляют собой водород, C_1 - C_4 -алкильную группу и А обозначает 1,2-этиленовый мостик, 1,3-пропиленовый мостик либо 1,4-бутиленовый мостик, причем эти мостики могут нести от одной до четырех C_1 - C_4 -алкильных групп.

9. Способ обеззараживания почвы, предусматривающий обработку почвы тиадиазинпроизводными в форме гранул в эффективном количестве, отличающийся тем, что в качестве тиадиазинпроизводных в форме гранул используют практически беспыльный гранулят по п. 8.

10. Способ по п. 9, отличающийся тем, что почву обеззараживают от нематод, прорастающих сорняков и почвенных грибов.

Настоящее изобретение относится к способу получения практически беспыльного гранулята из тетрагидро-3,5-диметил-1,3,5-тиадазин-2-тиона (I) посредством обменной реакции между метиламином (II), сероуглеродом (III) и формальдегидом (IV) или посредством обменной реакции между метиламмониевой солью N-метил-дитиокарбаминовой кислоты (V) и формальдегидом (IV).

Кроме того, изобретение относится к практически беспыльному грануляту из тетрагидро-3,5-диметил-1,3,5-тиадазин-2-тиона, а также к способу обеззараживания почвы, соответственно борьбы с нематодами, зародышевыми растениями и почвенными грибами с помощью этого гранулята.

Тетрагидро-3,5-диметил-1,3,5-тиадазин-2-тион (I) (краткое наименование: дазомет) применяется в сельском хозяйстве и садоводстве для обеззараживания почвы (для борьбы с нематодами, зародышевыми растениями и почвенными грибами (см. патент США-A 2838389)).

С помощью известных способов действующее вещество получают в виде тонко измельченного порошка, который к тому же содержит высокий процент действующего вещества в виде пыли. Учитывая необходимость надежного применения действующего вещества, которое выделяется при распаде метил-изотиоцианата, следует признать подобный продукт непригодным.

Из публикаций известно получение тиадазинпроизводных, как тетрагидро-3,5-диметил-1,3,5-тиадазин-2-тион (I) в виде гранулята, которое осуществляют преобразованием эдуктов в присутствии эмульгатора (эмульген PP150) и сульфата цинка (см. патент Японии А 84/210073 = Chemical Abstracts 102 (19), 166783 g). Полученный таким путем гранулят содержит 10% зерен диаметром от 200 до 300 микрон, 79% зерен диаметром от 100 до 200 микрон и 11% зерен диаметром менее 100 микрон.

Однако при осуществлении этого способа в результате использования неорганической соли и эмульгатора могут возникнуть трудности при удалении водных маточных растворов.

Исходя из сказанного, в основу настоящего изобретения была положена задача создать более простой способ получения тетрагидро-3,5-диметил-1,3,5-тиадазин-2-тиона (I) в виде гранулята.

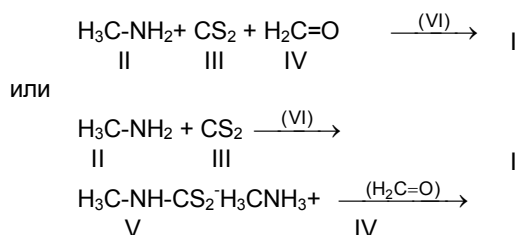
В соответствии с этой задачей был найден способ получения практически беспыльного гранулята из тетрагидро-3,5-диметил-1,3,5-тиадазин-2-тиона (I) посредством обменной реакции между метиламином (II), сероуглеродом (III) и формальдегидом (IV) либо посредством обменной реакции между метиламмониевой солью N-метил-дитиокарбаминовой кислоты (V) и формальдегидом (IV), отличающийся тем, что обменную реакцию осуществляют в присутствии по крайней мере одного диаминоалкилена формулы VI



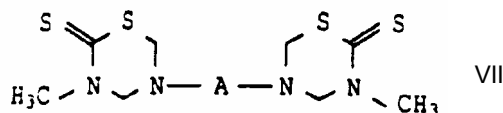
в которой R^1 и R^2 независимо друг от друга представляют собой водород либо C_1 - C_4 -алкильную группу, а А обозначает 1,2-этиленовый, 1,3-пропиленовый либо 1,4-бутиленовый мостик, причем

эти мостики могут нести от одной до четырех C_1 - C_4 -алкильных групп.

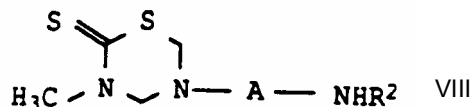
Обменная реакция протекает по следующей схеме



Способ мог бы базироваться на том, чтобы небольшие количества диаминоалкиленового соединения при обменной реакции с метиламином конкурировали между собой и чтобы вследствие этого - если радикалы R^1 и R^2 одновременно обозначают водород - могли образовываться, например, "димеры" формулы VII или высшие "полимеры" действующего вещества



С помощью диаминоалкиленовых соединений, в которых R^1 или R^2 обозначают не водород, могли бы быть получены, например, побочные продукты со следующей структурой VIII.



Диаминоалкиленовые соединения, в которых ни R^1 , ни R^2 не обозначают водород, могли бы, возможно, реагировать с сероуглеродом до нециклизованных продуктов со структурой IX.



Помимо вышеприведенных возможных побочных продуктов не исключена возможность получения также других структур.

Существенное значение, однако, имеет то, что и возможные побочные продукты, равно как и само действующее вещество обладали бы способностью выделять метил-изотиоцианат. Тем самым побочные продукты, будучи использованными в виде гранулята, также могли бы способствовать повышению эффективности.

Получение соответствующего гранулята можно было бы объяснить тем обстоятельством, что наличие побочных продуктов, имеющих предположительно вышеприведенную структуру, хотя и является, с одной стороны, достаточным, чтобы препятствовать "запрограммированной" кристаллизации, с другой стороны, однако, подобные соединения настолько сходны по своим свойствам с самим действующим веществом, что могут образовывать "непрограммированный" конгломерат с кристаллами и тем самым образовывать требуемый гранулят.

Предлагаемый согласно изобретению способ осуществляют обычно в водном растворе либо с помощью одноступенчатого синтеза, либо его проводят в две ступени.

При проведении одноступенчатой реакции работают, как правило, следующим образом: сначала водный раствор из метиламина и диаминоалкилена обрабатывают сероуглеродом, после чего добавляют водный раствор формальдегида [аналогично способу, описанному в патенте США-А 2838389 (столбец 6, строки 46-57)].

При проведении обменной реакции в две ступени работают, как правило, следующим образом: сначала водный раствор из метиламина и диаминоалкилена обрабатывают сероуглеродом, после чего из раствора полученного карбамата V удаляют избыточный сероуглерод, а затем предварительно очищенный таким путем раствор добавляют в водный раствор формальдегида.

Так как обменные реакции сопровождаются выделением теплоты, т.е. являются экзотермическими, а, с другой стороны, как промежуточный продукт, так и действующее вещество отличаются термической нестабильностью, рекомендуется температуру реакции снижать за счет охлаждения.

Обменные реакции протекают в основном при температуре выше 10°C с достаточной скоростью. При температуре выше 50°C происходит вполне заметное образование нежелательных продуктов распада. По этой причине обменные реакции осуществляют обычно при температуре в диапазоне от 10 до 40°C, предпочтительно от 15 до 30°C.

Если при одноступенчатой реакции эдукты II и III применяют по возможности в стехиометрических количествах по отношению друг к другу, то при синтезе, осуществляемом в две ступени, сероуглерод (III) используют, как правило, в избыточном количестве.

Независимо от метода проведения реакции формальдегид применяют обычно также с небольшим избытком по отношению к количеству метиламина (II).

С учетом применения согласно изобретению рассматриваются диаминоалкиленовые соединения формулы VI, в которых заместители имеют следующее значение:

R^1 и R^2 независимо друг от друга обозначают водород и C_1 - C_4 -алкил, как метил, этил, пропил, 1-метилэтил, бутил, 1-метилпропил, 2-метилпропил и 1,1-диметилэтил, предпочтительно водород, метил и этил, прежде всего водород и метил;

А обозначает

1,2-этиленовый мостик, 1,3-пропиленовый мостик либо 1,4-бутиленовый мостик, причем эти мостики могут нести от одной до четырех указанных выше C_1 - C_4 -алкильных групп, предпочтительно одну или две метиловых группы.

Предпочтительными диаминоалкиленовыми соединениями формулы VI являются:

1,2-диаминоэтилен, 1-(N-метиламино)-2-аминоэтилен, 1,2-ди-(N-метиламино) этилен, 1,2-диаминопропилен, 1-(N-метиламино)-2-аминопропилен, 1,2-ди-(N-метиламино)пропилен, 1,3-диаминопропилен, 1-(N-метиламино)-3-аминопропилен, 1,3-ди-(N-метиламино)пропилен, 1,2-диами-

нобутилен, 1-(N-метиламино)-2-аминобутилен, 1,2-ди-(N-метиламино)бутилен, 2,3-диаминобутилен, 2-(N-метиламино)-3-аминобутилен, 2,3-ди-(N-метиламино) бутилен, 1,4-диаминобутилен, 1-(N-метиламино)-4-аминобутилен и 1,4-(N-метиламино)бутилен.

Особенно предпочтительно применение 1,2-диаминоэтилена, 1-(N-метиламино)-2-аминоэтилена, 1,2-ди-(N-метиламино)этилена, 1,2-диаминопропилена, 1,2-ди-(N-метиламино)-пропилена и 1-(N-метиламино)-2-аминопропилена, причем могут применяться как сами соединения в чистом виде, так и смеси этих соединений.

Обычно в реакционную смесь добавляют от 0,1 мол.% до 10 мол.% диаминоалкилена VI по отношению к количеству используемого метиламина (II), предпочтительно такие добавки составляют 0,2-5 мол.%, прежде всего 0,5-1,5 мол.%.

Кроме того, благодаря введению дополнительных добавок затравочных кристаллов в этом процессе можно известным образом воздействовать на размеры гранул. Так, например, при очень большом количестве по отношению к эдуктам затравочных кристаллов можно было бы рассчитывать на получение маленьких гранул, тогда как очень малое количество затравочных кристаллов позволило бы получить гранулы большего размера.

В качестве затравочных кристаллов применяют тонкодисперсный тетрагидро-3,5-диметил-1,3,5-тиадиазин-2-тион (I) в количестве от 1,5 мол.% до 10 мол.%, предпочтительно от 2,5 мол.% до 7,5 мол.%, прежде всего от 3 мол.% до 6 мол.%, по отношению к V, причем используют затравочные кристаллы с размером зерен (диаметр) менее 100 микрон. Обычно размер зерен на 90% должен быть в диапазоне от 50 до 5 микрон. Особенно предпочтителен такой выбор размеров зерен, при котором частицы на все 100% были бы менее 100 микрон, конкретнее, чтобы примерно 90% имели размеры от 50 до 5 микрон и примерно 10% были менее 5 микрон.

Для достижения максимально возможного равномерного распределения затравочных кристаллов в реакционной среде, начиная с момента их введения, добавку затравочных кристаллов в реакционную среду осуществляют преимущественно в виде водной суспензии.

Эту суспензию из затравочных кристаллов добавляют в водный раствор формальдегида как при осуществлении одноступенчатой реакции, так и при обменной реакции, проводимой в две ступени.

На величину гранул, получаемых по способу согласно изобретению, кроме воздействия с помощью добавок затравочных кристаллов и выбора соответствующего количества диаминоалкилена VI, можно повлиять также еще

- скоростью введения участвующих в реакции веществ (раствора формальдегида при осуществлении одноступенчатой реакции, соответствующего раствора карбамата при обменной реакции, проводимой в две ступени);

- интенсивностью перемешивания участвующих в реакции, веществ при реакции обмена и

- продолжительностью перемешивания участвующих в реакции веществ после окончания до-

бавки раствора формальдегида при проведении одноступенчатой реакции, соответственно раствора карбамата при обменной реакции, осуществляемой в две ступени, причем указанные величины в силу их зависимости от количества используемых в реакции веществ, зависимости от геометрической формы реакционного сосуда и зависимости от метода перемешивания должны определяться согласно общепринятым принципам, известным каждому специалисту. Речь идет о следующей общеизвестной взаимозависимости:

- Чем выше скорость введения добавок участвующих в реакции веществ, тем меньше размеры получаемых гранул.

- Чем интенсивнее перемешивание участвующих в реакции веществ, тем меньше размеры получаемых гранул, причем эффект истирания может привести к тому, что продукт будет содержать большое количество мельчайших частиц, вследствие чего в продукте после сушки может образовываться пыль.

- Чем дольше продолжается перемешивание после окончания добавок, тем выше эффект истирания и тем больше вследствие этого в продукте содержится мельчайших частиц.

Гранулят, получаемый по способу согласно изобретению, пригоден для использования по известной методике в качестве действующего вещества при обеззараживании почвы.

Примеры осуществления способа:

Пример 1.

Смесь, содержащую 111 г метиламина, 4,37 г этилендиамина, 1,24 г N-метилэтилендиамина и 520 мл воды, обрабатывали при перемешивании в диапазоне температур от 20 до 30°C 140,5 г се-

роуглерода. После окончания добавки реакционную смесь перемешивали в течение 2 ч при 25°C и затем добавляли воду до получения объема в 800 мл. После этого полученный таким путем раствор добавляли при температуре в диапазоне 30-50°C в заранее приготовленную смесь из 410 г 30%-ного водного раствора формальдегида и 400 мл воды.

Полученный тетрагидро-3,5-диметил-1,3,5-тиадиазин-2-тионовый гранулят выделяли из маточного раствора, промывали и сушили. Диаметр полученных гранул составлял на 80% от 400 до 500 микрон.

Пример 2.

Аналогично тому, как это описано в примере 1, сначала при температуре в диапазоне 30-50°C из 293,7 г 40%-ного раствора метиламина (в воде, соответственно 117,5 г метиламина) и 2,25 г этилендиамина в 300 мл воды путем добавки 157,8 г сероуглерода приготовили раствор дитиокарбамата. После удаления не прореагировавшего сероуглерода добавляли воду до получения объема в 800 мл.

После добавки полученного таким путем раствора в смесь из 322 г 40%-ного водного раствора формальдегида, содержащую 15 г затравочных кристаллов (со следующими размерами зерен: 100 вес.% менее 100 микрон: приблизительно 90 вес.% в пределах от 50 до 5 микрон и приблизительно 10 вес.% менее 5 микрон) и 900 мл воды, получили (после разделения, очистки и сушки) тетрагидро-3,5-диметил-1,3,5-тиадиазин-2-тионовый гранулят с диаметром гранул (все 100 вес.% менее 400 микрон: приблизительно 90 вес.% частиц имели диаметр в пределах от 400 до 100 микрон и у менее, чем 10 вес.% диаметр был меньше 100 микрон).

Тираж 50 экз.

Відкрите акціонерне товариство «Патент»

Україна, 88000, м. Ужгород, вул. Гагаріна, 101

(03122) 3 – 72 – 89 (03122) 2 – 57 – 03
