

(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

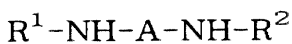
(51) Int. Cl. ⁶ C07D 285/34		(45) 공고일자	1999년08월02일
		(11) 등록번호	10-0214400
		(24) 등록일자	1999년05월19일
(21) 출원번호	10-1994-0702156	(65) 공개번호	특1994-0703821
(22) 출원일자	1994년06월20일	(43) 공개일자	1994년12월12일
번역문제출일자	1994년06월20일		
(86) 국제출원번호	PCT/EP 92/02907	(87) 국제공개번호	1993/13085
(86) 국제출원일자	1992년12월15일	(87) 국제공개일자	1993년07월08일
(81) 지정국	AP ARIPO특허 : 말라위 수단 EA EURASIAN특허 : 러시아 EP 유럽특허 : 오스트리아 스위스 리히텐슈타인 독일 덴마크 스페인 핀란드 영국 룩셈부르크 네덜란드 스웨덴 OA OAPI특허 : 부르키나파소 베냉 중앙아프리카 콩고 코트디부아르 카 메룬 가봉 기네 말리 모리타니 니제르 세네갈 차드 토고 국내특허 : 오스트레일리아 바베이도스 불가리아 브라질 캐나다 헝가리 일본 북한 대한민국 스리랑카 마다가스카르 몽고 노르웨이 뉴질랜드 폴란드 루마니아 우크라이나 미국		
(30) 우선권주장	P41 42 571.5 1991년12월21일 독일(DE)		
(73) 특허권자	바스프 악티엔게젤샤프트 스타르크 카르크 독일연방공화국 데-67056 루드빅샤펜 칼-보쉬-스트라쎄		
(72) 발명자	아플러 하인즈 독일연방공화국 데-8952 마르크토베르도르프-발테라프리트 키파하스트라쎄 5		
(74) 대리인	주성민		

심사관 : 이유형

(54) 테트라히드로-3,5-디메틸-1,3,5-티아디아진-2-티온의 실질적인 무진 과립의 제법

요약

식 VI



VI

[여기서, R¹ 및 R²는 각각 독립적으로 수소이거나 또는 알킬이고, A는 비치환 또는 치환 1,2-에틸렌, 1,3-프로필렌 또는 1,4-부틸렌 브리지임]의 디아미노알킬렌 1종 이상의 존재하에 테트라히드로-3,5-디메틸-1,3,5-티아디아진-2-티온 (I)의 실질적인 무진 과립이 메틸아민 (II)와 이황화탄소 (III) 및 포름알데히드 (IV)를 반응시키거나, 또는 N-메틸디티오카르바민산의 메틸암모늄염 (V)와 포름알데히드 (IV)를 반응시킴으로써 제조된다.

명세서

[발명의 명칭]

테트라히드로-3,5-디메틸-1,3,5-티아디아진-2-티온의 실질적인 무진 과립의 제법

[발명의 상세한 설명]

본 발명은 메틸아민 (II)와 이황화탄소 (III) 및 포름알데히드 (IV)와의 반응에 의해 또는 N-메틸디티오카르바민산의 메틸암모늄염 (V)와 포름알데히드 (IV)와의 반응에 의해 테트라히드로-3,5-디메틸-1,3,5-티아디아진-2-티온 (I)의 실질적인 무진 과립을 제조하는 방법에 관한 것이다.

본 발명은 또한 테트라히드로-3,5-디메틸-1,3,5-티아디아진-2-티온의 실질적인 무진 과립, 이 과립을 사용하는 토양 오염 제거 방법 및 선충, 발아 식물 및 토양 진균의 방제 방법에 관한 것이다.

테트라히드로-3,5-디메틸-1,3,5-티아디아진-2-티온 (I) (관용명 : 다조메트)은 농업 및 원예에 있어서 토양 오염 제거 (선충, 발아 식물 및 토양 진균 억제)를 위하여 사용된다. (미합중국 특허 제 2,838,289호 참조).

공지된 제조 방법에서는 활성 성분이 분진 형태의 활성 성분의 함량이 높은 미세 분말 형태로 얻어진다. 이러한 제품은 활성 성분의 안전한 사용을 위해 적당하지 않고, 분해시 이소티오시안산메틸을 방출한다.

문헌에는 출발 물질의 반응을 유화제(Emulgen PP150) 및 황산아연의 존재하에 수행하면 테트라히드로-3,5-디메틸-1,3,5-티아디아진-2-티온 (I)과 같은 티아디아진 유도체는 과립의 형태로 수득된다고 개시하고 있다 (일본 특허 공개 제84/210 073호 = Chemical Abstracts 102(19), 166 783 g). 이렇게 제조된 과

립은 200 내지 300 μm 의 직경을 갖는 입자 10%, 100 내지 200 μm 의 직경을 갖는 입자 79%, 그리고 100 μm 이하의 직경을 갖는 입자 11%를 함유한다.

그러나, 이러한 방법에서는 무기염 및 유화제를 사용하기 때문에, 수성 모액을 버려야 하는 문제가 발생할 수 있다.

본 발명의 목적은 테트라히드로-3,5-디메틸-1,3,5-티아디아진-2-티온 (I)을 과립 형태로 제조하는 간단한 방법을 제공하는 것이다.

본 발명자들은, 하기 식 VI



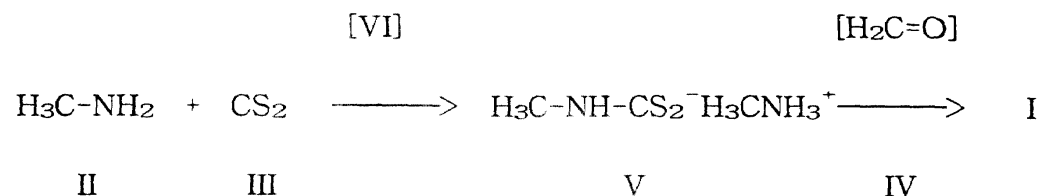
[여기서, R^1 및 R^2 는 각각 독립적으로 수소이거나 또는 $\text{C}_1\text{-C}_4$ -알킬이고, A는 1 내지 4개의 $\text{C}_1\text{-C}_4$ -알킬기를 함유할 수 있는 1,2-에틸렌, 1,3-프로필렌 또는 1,4-부틸렌 브리지임]의 디아미노알킬렌 1종 이상의 존재 하에 메틸아민 (II)를 이황화탄소 (III) 및 포름알데히드 (IV)와 반응시키거나, 또는 N-메틸디티오카르바산의 메틸암모늄염 (V)를 포름알데히드 (IV)와 반응시키는 테트라히드로-3,5-디메틸-1,3,5-티아디아진-2-티온 (I)의 실질적인 무진 과립의 제조 방법에 의해 상기 목적을 달성할 수 있음을 발견하였다.

이 반응은 하기의 반응식을 따라 수행된다.

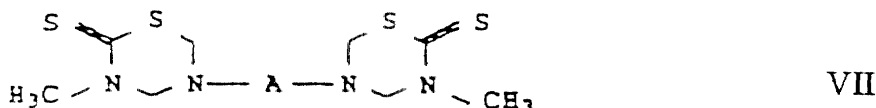
[VI]



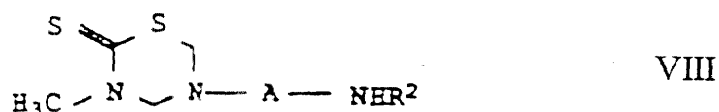
또는



본 발명의 제조 방법은, 반응시 소량의 디아미노알킬렌 화합물과 메틸아민이 서로 경쟁하여, 만약 R^1 및 R^2 가 동시에 수소인 경우, 예를 들면 하기 식 VII의 이량체 또는 활성 성분의 보다 큰 중합체가 형성될 수 있다는 사실에 근거를 들 수 있다.



R^1 또는 R^2 가 수소가 아닌 디아미노알킬렌 화합물은 결과적으로, 예를 들면 하기 구조식 VIII을 갖는 부산물을 형성할 수 있다.



R^1 또는 R^2 모두 수소가 아닌 디아미노알킬렌 화합물은 이황화탄소와 반응하여 하기 구조식 IX의 비환식 생성물을 생성할 수도 있다.



상기 가능한 부산물 이외에 다른 구조물 또한 가능하다.

그러나, 활성 성분 그 자체 뿐만 아니라 가능한 부산물이 이소티오시안산메틸을 방출할 수 있다는 사실은 매우 중요하다. 결론적으로, 부산물은 또한 과립의 활성에 많은 기여를 할 수 있다.

목적하는 과립의 형성은, 한편으로 상기 지정된 부산물의 구조가 질서 있는 결정화를 흐뜨리기에 충분하지만, 다른 한편으로는 그러한 화합물이 활성 성분 그 자체와 충분히 유사하여 결정과 함께 무질서한 집합체를 형성함으로써 목적하는 과립을 형성한다는 사실에 기인할 수 있다.

신규한 방법은 통상 수용액 중에서, 1단계 합성 또는 2단계 합성으로 수행할 수 있다.

1단계 반응에서는, 일반적으로 먼저 이황화탄소를 메틸아민 및 디아미노알킬렌 수용액에 첨가하고, 그 다음에 포름알데히드 수용액을 첨가한다 (미합중국 특허 제2,838,389호, 제6컬럼, 제46-57줄에 설명된 방법

과 유사함).

2단계 반응에서는, 일반적으로 먼저 이황화탄소를 메틸아민 및 디아미노알킬렌의 수용액에 첨가한 후, 얻어진 카르바메이트 V의 용액에서 과량의 이황화탄소를 제거하고, 이와 같이 미리 정제한 용액을 포름알데히드 수용액에 첨가한다.

반응은 등온 반응이지만 중간체 및 활성 성분은 모두 열적으로 불안정하기 때문에, 냉각시킴으로써 반응 온도를 낮추는 것이 바람직하다.

일반적으로, 반응은 10 °C 이상에서 충분한 속도로 일어난다. 50 °C 이상에서는, 상기 언급한 불필요한 분해 생성물이 형성된다. 이런 이유 때문에, 반응은 통상 10 °C 내지 40 °C, 바람직하게는 15 °C 내지 30 °C에서 수행한다.

1단계 반응에서는 출발 물질 II 및 III을 가능한한 화학양론적 양으로 서로 반응시키지만, 2단계 반응의 합성에서는 일반적으로 과량의 이황화탄소 (III)을 합성에 사용한다.

반응에 관계없이, 포름알데히드는 동상 메틸아민(II)의 양을 기준으로 약간 과량 사용한다.

본 발명에 따른 방법과 관련하여, 식 VI의 적당한 디아미노알킬렌 화합물은 R¹ 및 R²가 각각 독립적으로 수소이거나, 또는 메틸, 에틸, 프로필, 1-메틸에틸, 부틸, 1-메틸프로필, 2-메틸프로필 또는 1,1-디메틸에틸과 같은 C₁-C₄-알킬이고, 바람직하게는 수소, 메틸 또는 에틸이고, 특히 바람직하게는 수소 또는 메틸이고, A는 상기 언급한 것과 같은 1 내지 4개의 C₁-C₄-알킬기, 바람직하게는 1 내지 2개의 메틸기를 함유할 수 있는 1,2-에틸렌, 1,3-프로필렌 또는 1,4-부틸렌 브리지이다.

바람직한 식 VI의 디아미노알킬렌 화합물로는 1,2-디아미노에틸렌, 1-(N-메틸아미노)-2-아미노에틸렌, 1,2-디-(N-메틸아미노)-에틸렌, 1,2-디아미노프로필렌, 1-(N-메틸아미노)-2-아미노프로필렌, 1,2-디-(N-메틸아미노)-프로필렌, 1,3-디아미노프로필렌, 1-(N-메틸아미노)-3-아미노프로필렌, 1,3-디-(N-메틸아미노)-프로필렌, 1,2-디아미노부틸렌, 1-(N-메틸아미노)-2-아미노부틸렌, 1,2-디-(N-메틸아미노)-부틸렌, 2,3-디아미노부틸렌, 2-(N-메틸아미노)-3-아미노부틸렌, 2,3-디-(N-메틸아미노)-부틸렌, 1,4-디아미노부틸렌, 1-(N-메틸아미노)-4-아미노부틸렌 및 1,4-(N-메틸아미노)-부틸렌이 있다.

1,2-디아미노에틸렌, 1-(N-메틸아미노)-2-아미노에틸렌, 1,2-디-(N-메틸아미노)-에틸렌, 1,2-디아미노프로필렌, 1,2-디-(N-메틸아미노)-프로필렌 및 1-(N-메틸아미노)-2-아미노프로필렌을 사용하는 것이 특히 바람직하며, 순수 화합물 및 이 화합물들의 혼합물을 모두 사용할 수 있다.

디아미노알킬렌 VI는 사용된 메틸아민 (II)의 양을 기준으로, 통상 0.1 내지 10, 바람직하게는 0.2 내지 5, 특히 바람직하게는 0.5 내지 1.5 몰%로 반응 혼합물에 첨가된다.

결정핵을 첨가함으로써, 본 방법에서는 통상의 방법으로 과립의 크기에 영향을 주는 것이 가능하다. 예를 들면, 출발 물질을 기준으로 결정핵의 함량이 많은 경우에는 작은 과립을 얻을 수 있을 것이며, 결정핵의 함량이 매우 적을 경우에는 큰 과립을 얻을 수 있을 것이다.

결정핵으로서 미분된 테트라히드로-3,5-디메틸-1,3,5-티아디아진-2-티온 (I)은 V를 기준으로 1.5 내지 10, 바람직하게는 2.5 내지 7.5, 특히 바람직하게는 3 내지 6 몰%의 양으로 사용될 수 있고, 100 μm 이하의 입자 크기(직경)를 갖는 결정핵이 사용될 수 있다. 통상, 입자의 약 90%는 50 내지 5 μm의 크기를 가져야만 한다. 입자의 100%가 100 μm보다 작고, 약 90%가 50 내지 5 μm이고 약 10 %가 5 μm보다 작은 입자 크기 분포가 특히 바람직하다.

결정핵을 첨가하기 시작할 처음부터 반응 매질내의 매우 균일한 분포를 얻기 위하여, 결정핵은 바람직하게는 수성 현탁액의 상태로 반응 매질에 첨가된다.

결정핵의 현탁액은 1단계 반응 및 2단계 반응 둘 다에서, 포름알데히드 수용액과 혼합된다.

신규한 방법으로 얻을 수 있는 과립의 크기는 결정핵의 첨가 및 디아미노알킬렌 VI의 양 뿐만 아니라, 반응물(1단계 반응에서는 포름알데히드 용액 또는 2단계 반응에서는 카르바산염 용액)의 첨가 속도, 반응이 진행되는 동안 반응물의 혼합 강도, 그리고 1단계 반응에서는 포름알데히드 용액의 첨가 또는 2단계 반응에서는 카르바산염 용액의 첨가가 끝난후 반응물의 혼합 지속 시간에 의해 영향을 받을 수 있으며, 이러한 파라미터들은 반응물의 양에 대한 의존성, 반응 용기의 형태에 대한 의존성 및 혼합 방법에 대한 의존성에 따라 일반적인 기술 지식을 기준으로 결정되어야만 한다. 하기의 일반적으로 상관 관계를 본 방법에서는 주의해야만 한다.

반응물의 첨가 속도가 빨라질수록, 형성되는 과립은 점점 작아진다. 반응물의 혼합 강도가 강할수록, 형성되는 과립은 작아지고, 또한 마모 효과로 인해 건조 후 생성물 분진을 형성할 수 있는 매우 미세한 물질(미세한 분획)을 많이 함유하는 생성물이 얻어질 수 있다. 첨가가 끝난 후 혼합이 길어질수록, 마모 효과가 커지고 따라서 생성물 중 미세 분획이 많아진다.

본 발명의 제조 방법에 의해 얻을 수 있는 과립은 이 활성 성분에 대해 알려져 있는 방식으로 토양 오염을 제거하는데 적당하다.

[실시예 1]

이황화탄소 140.5g을 20 내지 30°C에서 교반하면서 메틸아민 111g, 에틸렌디아민 4.37g, N-메틸에틸렌디아민 1.24g 및 물 520ml의 혼합물에 첨가하였다. 첨가가 끝난 후, 반응 혼합물을 25°C에서 2시간 동안 교반한 후 물을 첨가하여 부피를 800ml로 맞추었다.

이어서, 이렇게 얻어진 용액을 30 내지 50°C에서 30% 강도의 포름알데히드 용액 410g 및 물 400ml의 조제된 혼합물에 첨가하였다.

얻어진 테트라히드로-3,5-디메틸-1,3,5-티아디아진-2-티온 과립을 모액으로부터 분리하여 세척하고 건조

시켰다. 80%가 400 내지 500 μ m의 직경을 갖는 과립을 얻었다.

[실시예 2]

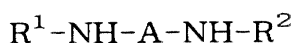
먼저 실시예 1에서와 비슷한 과정에 의해, 30 내지 50℃에서, 40% 강도의 메틸아민 수용액 293.7g (메틸아민 117.5g에 해당함) 및 물 300ml 중의 에틸렌디아민 2.25g에 이황화탄소 157.8g을 첨가함으로써 디티오카르바메이트 용액을 조제하였다. 미반응 이황화탄소를 분리한 후, 혼합물에 물을 첨가하여 부피를 800ml로 맞추었다.

이렇게 얻어진 용액을, 결정핵 (입자 크기 분포 : 100 μ m 이하 100 중량%, 50 내지 5 μ m 약 90 중량%, 5 μ m 이하 약 10 중량%) 15g을 함유하는 40% 강도의 포름알데히드 수용액 322 g 및 물 900 ml의 혼합물에 첨가함으로써, 400 μ m 이하의 직경을 갖는 입자가 100 중량%, 400 내지 100 μ m 직경을 갖는 입자가 약 90 중량%, 100 μ m 이하의 직경을 갖는 입자가 10 중량% 이하인 테트라히드로-3,5-디메틸-1,3,5-티아디아진-2-티온 과립을 (단리, 정제, 건조 후) 얻었다.

(57) 청구의 범위

청구항 1

화합물 (II)를 기준으로 0.1 내지 10 몰%의 하기 식 (VI)



VI

[여기서, R^1 및 R^2 는 각각 독립적으로 수소이거나 또는 C_1 - C_4 -알킬이고, A는 1 내지 4개의 C_1 - C_4 -알킬기를 함유할 수 있는 1,2-에틸렌, 1,3-프로필렌 또는 1,4-부틸렌 브리지임]으로 표시되는 1종 이상의 디아미노알킬렌의 존재하에, 메틸아민 (II)와 이황화탄소 (III) 및 포름알데히드 (IV)를 반응시키거나, 또는 N-메틸디티오카르바미산의 메틸암모늄염 (V)와 포름알데히드 (IV)를 반응시킴으로써 테트라히드로-3,5-디메틸-1,3,5-티아디아진-2-티온 (I)의 실질적인 무진 과립을 제조하는 방법.

청구항 2

제1항에 있어서, 반응이 미분된 테트라히드로-3,5-디메틸-1,3,5-티아디아진-2-티온 (I)의 존재하에서 수행되는 것인 방법.

청구항 3

제1항에 있어서, 제1항에 기재된 식 (VI)[여기서, R^1 및 R^2 는 각각 독립적으로 수소, 메틸 또는 에틸이고, A는 1 또는 2개의 메틸 또는 에틸기를 함유할 수 있는 에틸렌 브리지임]의 디아미노알킬렌 1종 이상이 사용되는 것인 방법.

청구항 4

제1항에 있어서, 반응이 화합물 (II)를 기준으로 제1항에 기재된 식 (VI)의 디아미노알킬렌 0.2 내지 5 몰% 존재하에 수행되는 것인 방법.

청구항 5

제2항에 있어서, 미분된 테트라히드로-3,5-디메틸-1,3,5-티아디아진-2-티온 (I)이 화합물 (V)를 기준으로 1.5 내지 10 몰%의 양으로 사용되는 것인 방법.

청구항 6

제2항에 있어서, 미분된 테트라히드로-3,5-디메틸-1,3,5-티아디아진-2-티온 (I)이 100 μ m 보다 작은 입자 크기를 갖는 것인 방법.

청구항 7

제2항에 있어서, 미분된 테트라히드로-3,5-디메틸-1,3,5-티아디아진-2-티온 (I)이 수성 현탁액의 형태로 사용되는 것인 방법.

청구항 8

활성 성분의 이량체 또는 보다 큰 중합체[이량체 또는 보다 큰 중합체에서 동일 분자 (I)에 속하지 않는 두 개의 질소 원자는 제1항에 기재된 치환제 A에 상응하는 1,2-에틸렌, 1,3-프로필렌 또는 1,4-부틸렌 브리지에 의해 서로 결합됨]를 함유하는 제1항 기재의 방법으로 얻을 수 있는 테트라히드로-3,5-디메틸-1,3,5-티아디아진-2-티온의 실질적인 무진 과립.

청구항 9

토양을 제8항 기재의 테트라히드로-3,5-디메틸-1,3,5-티아디아진-2-티온의 실질적인 무진 과립 유효량으로 처리하는 것을 포함하는 토양 오염 제거 방법.

청구항 10

토양을 제8항 기재의 테트라히드로-3,5-디메틸-1,3,5-티아디아진-2-티온의 실질적인 무진 과립 유효량으로 처리하는 것을 포함하는 선충, 발아 식물 및 토양 진균의 방제 방법.

청구항 11

토양 오염 제거를 위해 제8항 기재의 테트라히드로-3,5-디메틸-1,3,5-티아디아진-2-티온의 실질적인 무진 과립을 사용하는 방법.

청구항 12

선충, 발아 식물 및 토양 진균의 방제를 위해 제8항 기재의 테트라히드로-3,5-디메틸-1,3,5-티아디아진-2-티온의 실질적인 무진 과립을 사용하는 방법.