



ŘÍDÍ PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU K PATENTU

214673

(11)

(B2)

(51) Int. Cl.³
A 01 N 47/14

(22) Přihlášeno 20 08 79
(21) [PV 5678-79]
(32) (31) (33) Právo přednosti od 21 08 78
(935507) Spojené státy americké
(40) Zveřejněno 31 08 81
(45) Vydáno 15 09 84

(72)
Autor vynálezu ADAMS JOHN BENJAMIN, HOCKESSIN, DELAWARE (Sp. st. a.)

(73)
Majitel patentu E. I. DU PONT DE NEMOURS AND COMPANY, WILMINGTON,
DELAWARE (Sp. st. a.)

(54) Způsob výroby stabilizovaného ethylen-bis-(dithiokarbamátu)-
manganatého

1

2

Vynález se týká způsobu výroby stabilizovaného ethylenbis-(dithiokarbamátu) manganatého (manebu) s nízkým obsahem ethylenthioimochoviny. Vyrábí se tak, že se nejprve smíchá ve vodném prostředí ethylen-bis-(dithiokarbamát) dvojsodný s formaldehydem a pak se získaný roztok smísí s roztokem ve vodě rozpustné manganaté soli, vyloučený maneb se izoluje a na produkt se popřípadě působí vodným roztokem zinečnaté, manganaté nebo měďnaté soli a po vysušení se do suchého manebu vmíchá paraformaldehyd.

Maneb vyrobený způsobem podle vynálezu lze převádět známými způsoby do formy fungicidních prostředků.

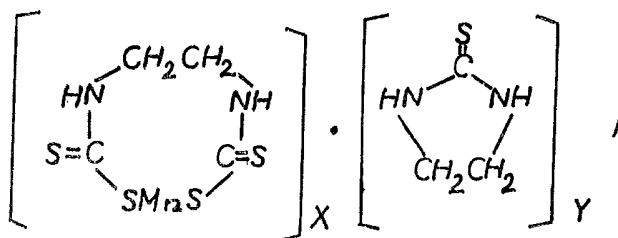
Vynález se týká způsobu výroby stabilizovaného ethylen-bis-(dithiokarbamátu) manganatého.

Je známo, že ethylen-bis-(dithiokarbamát) manganatý, dále maneb, jest významným fungicidem. Avšak uvedená látka jest nestálá a má tendenci se rozkládat, zvláště za zvýšené teploty.

Rozkladné produkty, jako například ethylenthioamocovinu (ETU), lze nalézt i v čerstvě připraveném manebu, a jejich koncentrace stoupá během uskladnění. Ačkoliv bylo provedeno mnoho pokusů zaměřených na zvýšení stability a tím i fungicidní účinnosti manebu, nejsou známy žádné zmínky o postupech vedoucích ke snížení obsahu ETU v manebu.

L. Donev [Khimiyai industriya (Sofia) 41, 100—101 (1969), číslo 3] například publikoval způsob výroby manebu s vyšším obsahem dithiokarbamátu, který spočívá v tom, že se při přípravě přidá k roztoku síranu manganatého vodný roztok formaldehydu. Pak se přidá roztok ethylen-bis-(dithiokarbamátu) amonného (amobamu) a vyloučená sraženina manebu se odfiltruje; koncentrace ETU v získaném produktu není v práci uvedena.

V US patentu číslo 3 856 836 jest popsán



příčemž Y/X u známého manebu je větší než u manebu vyráběného způsobem podle vynálezu.

Postupuje se tak, že se

1. ve vodném prostředí smísí formaldehyd s ethylenbis(dithiokarbamátem) dvojsodným (nabem), a pak se

2. zmíněný roztok nabamu obsahující formaldehyd smísí s vodorozpustnou solí dvojmocného manganu, přičemž se vyloučí sraženina manebu.

Při způsobu podle vynálezu lze místo nabamu použít rovněž analogické dvojdraselné soli. V popisu vynálezu se proto pod pojmem „nabam“ rozumí i analogická draselná sůl.

Podle vynálezu lze maneb srážet následujícími způsoby: současným přidáváním vodného roztoku nabamu obsahujícího formaldehyd a vodného roztoku manganaté soli do dalšího podílu čisté vody (simultánní postup) nebo alternativně přidáním vodného roztoku manganaté soli k vodnému roztoku nabamu obsahujícímu formaldehyd (dávovací postup), a posléze přidáním vodného roztoku nabamu obsahujícího formaldehyd k vodnému roztoku manganaté soli (obráce-

způsobu přípravy manebu, při kterém se na reakční směs působí formaldehydem. Maneb se vysráží ve vodném prostředí smícháním ve vodě rozpustné soli kyseliny ethylen-bis-(dithiokarbamové) s vodným roztokem manganaté soli a po vysrážení se k reakční směsi přidá formaldehyd. Obsah ETU v produktu není diskutován.

Autor vynálezu nyní nalezl, že maneb s neočekávaně nízkým obsahem ETU, jak bezprostředně po přípravě látky, tak po různé době jejího skladování, lze vyrábět tím způsobem, že se nejprve smíchá ve vodném prostředí ethylen-bis-(dithiokarbamát) dvojsodný, dále nabam, s formaldehydem a pak se získaný roztok nabamu obsahující formaldehyd smíchá s roztokem ve vodě rozpustné manganaté soli, vyloučený maneb se izoluje a na produkt se popřípadě působí vodným roztokem zinečnaté, manganaté nebo měďnaté soli a po vysušení se do suchého manebu vmíchá paraformaldehyd.

Maneb vyráběný způsobem podle tohoto vynálezu, tj. z nabamu, na který se působí formaldehydem, má složení, jež se liší od složení dosud známého manebu, protože obsahuje menší množství ethylenthioamocoviny. Lze to vyjádřit vzorcem

ný dávkovací postup]. Výhodným způsobem podle vynálezu je simultánní postup. Do vodného prostředí lze před vysrážením manebu popřípadě přidat dispergační činidlo.

Při postupu podle vynálezu se na každý mol nabamu používá formaldehydu v množství asi 0,2 až 1,0 mol, výhodně v množství 0,4 až 0,6 mol, nejvýhodněji v množství 0,5 mol. Při použití formaldehydu v nižších dávkách než je nejvýhodnější množství se dostane nižšího účinku, a při vyšším množství se zvyšuje riziko vzniku manebu citlivého na vzdušný kyslík, to je manebu, jehož rozklad je zřetelně urychlován stykem se vzduchem. Koncentrace používaného formaldehydu může kolísat v širokém rozmezí (například od 1 do 100 %); zcela vyhovující jsou však komerčně dosažitelné roztoky formaldehydu (například 25 až 50 %).

Teplota vodného roztoku nabamu obsahujícího formaldehyd může kolísat od teploty místnosti (nebo nižší, je-li třeba) až po obvyklou teplotu čerstvě připraveného roztoku nabamu (například 40 až 45 °C). Doba, po kterou musí roztok nabamu s formalde-

hydem stát před tím, než se začne se srážecím manebem, je krátká (ne více než deset minut při teplotě místnosti), ale směs může stát i týden, je-li třeba. Avšak roztoky samotného nabamu nejsou neomezeně stále a nadměrně dlouhé doby skladování nejsou žádoucí.

Maneb získaný způsobem podle tohoto vynálezu má obvykle větší velikost částic než maneb vyrobený známým způsobem ze samotného nabamu. Proto lze, je-li třeba, srážet maneb v přítomnosti dispergačního činidla, čímž se získá produkt ve formě malých částic. Při přípravě fungicidních prostředků se maneb ve formě jemných částic buď vůbec nemusí mlít nebo stačí jen krátké mletí. Jako vhodných dispergačních činidel lze používat například dispergovadel

ligninsulfonátového typu, jako Polyfonu [®]

H (sodná sůl lignosulfonátu, vyráběná firmou Westvaco Chemical Division, N. Charleston, Jižní Karolína, USA). Množství dispergačního činidla používaného při způsobu podle vynálezu se může pohybovat v rozmezí od asi 0,1 do 10 hmotnostních % (vztaheno na hmotnost reakční směsi).

Maneb získaný způsobem podle vynálezu má mimořádně nízký obsah ETU a dá se snadno filtrovat; vlhký filtrační koláč se snadno suší. Původní obsah ETU v získaném manebu lze dále snížit tak, že se vlhký filtrační koláč promyje vodným roztokem soli těžkého kovu, například chloridu zinečnatého, síranu měďnatého nebo síranu manganatého. Za použití zinečnaté soli se získá komplex manebu se zinkem (v dalším označovaný jako mankozeb) s nízkým obsahem ETU [detailní popis mankozebu a manebu viz příručku „Pesticide Manual“, 5. vydání, vydavatelé H. Martin a C. R. Worthing, British Crop Protection Council, str. 328 a 329; mankozeb viz též USA patent 3 379 610 (C. B. Lyon a spolupracovníci)]. V popisu tohoto vynálezu se pod pojmem „maneb“ rozumí i mankozeb, když byl maneb nebo jeho část převeden na mankozeb.

Maneb vyrobený způsobem podle tohoto vynálezu lze převádět známými způsoby do formy fungicidních prostředků, za použití různých pomocných látek, například dispergačních činidel, smáčecích činidel, paraformaldehydu, hexamethylentetraaminu nebo solí těžkých kovů (jako například chloridu zinečnatého, síranu měďnatého nebo síranu zinečnatého).

Popis vhodných způsobů formulování lze nalézt například v USA patentech číslo 2 504 406; 2 710 822; 2 778 768; 2 870 058; 2 974 156; 3 293 126; 3 379 610; a 3 497 598.

Způsob podle vynálezu je blíže objasněn v následujících příkladech provedení. Pokud není udáno jinak, jsou všechny díly a procenta hmotnostní, a všechny teploty jsou uvedeny ve stupních Celsia.

Příklady provedení

Příklad 1

K 1115 g (1 mol) 23% vodného roztoku nabamu se asi při 25 °C přidá 40,6 g (0,5 mol) 37% vodného roztoku formaldehydu (firmy Fisher Scientific Co., číslo F-79) a směs se nechá stát jednu hodinu při teplotě místnosti. Pak se získaný roztok nabamu obsahující formaldehyd přidává, během 22 minut a za míchání, do 1160 ml vody udržované na teplotě 35 °C a současně se přidává roztok 169 g (1 mol) monohydrátu síranu manganatého ve 486 ml vody takovým způsobem, aby molární podíl síranu manganatého ve směsi byl obecně větší než molární podíl nabamu. Reakční směs se pak míchá dalších 10 minut při 35 °C.

Vyloučený maneb se odfiltruje, promyje na filtru 1200 ml vody a pak asi 200 ml 7% roztoku chloridu zinečnatého. Vlhký filtrační koláč se suší ve vakuové sušárně jednu hodinu při 65 °C ve vysokém vakuu a pak přes noc při 37 °C v proudu dusíku. Do vysušeného manebu se vmíchá 1 % práškovitého paraformaldehydu a produkt se plní do obalů.

Obsah ETU v produktu uloženém při teplotě místnosti po níže uvedené době je následující:

Doba uložení (počet dnů)	Obsah ETU (ppm)
0	10—20
28	214
62	256
97	102
127	60

Příklad 2

a) Do vody (116 ml) udržované na teplotě 35 °C se za míchání, během 25 minut, současně přidává 112 g (0,1 mol) 23% vodného roztoku nabamu a 15,1 g (0,1 mol) 23% vodného roztoku síranu manganatého. Po přidání reakčních komponent se směs míchá dalších 10 minut při 35 °C, pak se vyloučený maneb odfiltruje, promyje vodou a vysuší; získá se produkt označený níže jako maneb „2a“.

b) Postup a) se opakuje s tím rozdílem, že se k vodnému roztoku 0,1 mol nabamu přidá 0,05 mol formaldehydu (ve formě 37% vodného roztoku). Po 10 minutách stání směsi se získaný vodný roztok nabamu obsahující formaldehyd přidá za míchání do vody současně s roztokem 0,1 mol síranu manganatého; vyloučený produkt se odfiltruje a vysuší. Získá se maneb „2b“, typický produkt podle předloženého vynálezu.

Maneb „2a“ a maneb „2b“ byly hodnoceny na obsah ETU a byly nalezeny následující hodnoty:

Maneb (číslo vzorku)	Obsah ETU (ppm, bez stárnutí)
2a	175
2b	41

Příklad 3

a) Do Erlenmeyerovy baňky o obsahu 500 ml se vnese 100 ml 1 molárního vodného roztoku síranu manganatého a za třepání se přileje 100 ml 1 molárního vodného roztoku nabamu. Reakční směs se míchá další 2 minuty, pak se vyloučený maneb odfiltruje, promyje vodou a vysuší. Získá se produkt, označený níže jako maneb „3a“.

b) Postup popsáný ad a) se opakuje s tím rozdílem, že se k roztoku nabamu přidá, 10 minut před započítáním srážení manebu, 0,05 mol formaldehydu (ve formě 37% vodného roztoku). Získá se maneb „3b“, typický produkt podle předloženého vynálezu.

Maneb „3a“ a maneb „3b“ byly hodnoceny na obsah ETU a byly nalezeny následující hodnoty:

Maneb (číslo vzorku)	Obsah ETU (ppm, bez stárnutí)
3a	721
3b	265

Příklad 4

Do 1160 ml vody se při teplotě 25 °C za míchání a v atmosféře dusíku, přidá 15,2 g Polyfonu[®] H a pak se současně, během 50 minut, přikape 723 g 23% roztoku síranu manganatého a roztoku nabamu obsahujícího formaldehyd (40,6 g 37% formaldehydu se přidá do 1115 g 23% roztoku nabamu a směs se nechá stát 45 minut). Po přidání reakčních složek se směs míchá dalších 10 minut, pak se vyloučený maneb odfiltruje a na filtru se promyje vodou a 7% vodným roztokem chloridu zinečnatého. Vlhký filtrační koláč se suší 63 hodin ve vakuové sušárně v proudu dusíku při 37 °C.

Získaný produkt byl hodnocen na obsah ETU a byly nalezeny následující hodnoty:

Maneb (číslo vzorku)	Obsah ETU (ppm)	Doba uložení (počet dnů)
4	24	3
	9	19

PŘEDMĚT VYNÁLEZU

1. Způsob výroby stabilizovaného ethylen-bis-(dithiokarbamátu) manganatého, dále manebu, s nízkým obsahem ethylenthioimochoviny vyznačující se tím, že se nejprve smíchá ve vodném prostředí ethylen-bis-(dithiokarbamát) dvojsodný, dále nabam, s formaldehydem a pak se získaný roztok nabamu obsahující formaldehyd smíchá s roztokem ve vodě rozpustné manganaté soli, vyloučený maneb se izoluje a na produkt se popřípadě působí vodným roztokem zinečnaté, manganaté nebo měďnaté soli a po vysušení se do suchého manebu vmíchá paraformaldehyd.

2. Způsob podle bodu 1 vyznačující se tím, že se použije 0,2 až 1,0 mol formaldehydu na 1 mol nabamu.

3. Způsob podle bodu 1 vyznačující se tím, že se použije 0,4 až 0,6 mol formaldehydu na 1 mol nabamu.

4. Způsob podle bodu 1 vyznačující se tím, že se použije formaldehydu o koncentraci 1 až 100 hmotnostních %.

5. Způsob podle bodu 1 vyznačující se tím, že se maneb vysráží v podstatě přidáváním vodného roztoku nabamu obsahujícího formaldehyd a vodného roztoku manganaté soli do dalšího podílu čisté vody.

6. Způsob podle bodu 1 vyznačující se tím, že se roztok nabamu obsahující formaldehyd smísí s roztokem ve vodě rozpustné manganaté soli v přítomnosti dispergačního činidla.