

(19) OFICIUL DE STAT
PENTRU INVENȚII ȘI MĂRCI
București

ROMANIA



(11) Nr. brevet: **110485 B1**
(51) Int.Cl.⁶ C 07 C 333/16;
C 07 F 3/06

(12)

BREVET DE INVENTIE

Hotărârea de acordare a brevetului de invenție poate fi revocată
în termen de 6 luni de la data publicării

(21) Nr. cerere: **95-01220**

(61) Perfecționare la brevet:
Nr.

(22) Data de depozit: **27.06.95**

(62) Divizată din cererea:
Nr.

(30) Prioritate:

(86) Cerere internațională PCT:
Nr.

(41) Data publicării cererii:
BOPI nr.

(87) Publicare internațională:
Nr.

(42) Data publicării hotărârii de acordare a brevetului:
30.01.96 BOPI nr. 1/96

(56) Documente din stadiul tehnicii:
RO 79088, EP 453793

(45) Data eliberării și publicării brevetului:
BOPI nr.

(71) Solicitant: **S.C. CHIM COMPLEX S.A., Borzești, Onești, județul Bacău, RO**

(73) Titular: (71)

(72) Inventatori: **Tiliucă Romulus, Vija Marian, Ciurea Alexandrina Georgiana, Radovici Constantin, Munteanu Floarea, Trandafir Constantin, Mihai Aneta, Coman Radu, Ionescu Jean Corneliu, Manea Ioniță, Toader Ștefan, Sever Șerban, Preda Lidia, Feldrihan Nicoleta, Pătrașcu Nicolae, RO**

Mandatar:

(54) Procedeu pentru prepararea complexului de zinc al etilenbisditiocarbamatului de mangan cristalin, stabilizat

(57) Rezumat: Invenția se referă la un procedeu pentru prepararea complexului de zinc al etilenbisditiocarbamatului de mangan cu formula : $(-S-CS-NH-CH_2-CH_2-NH-CS-S-Mn-)_x(Zn)_y$, având stabilitate fizico-chimică avansată, datorată structurii cristaline, specifice caracterului practic anhidru și stabilizatorului adăugat. Complexul de zinc al etilenbisditiocarbamatului de mangan se obține, conform invenției, prin amestecarea, într-o primă etapă, a etilendiaminei cu amoniac peste care se dozează sulfură de carbon, la temperatura de

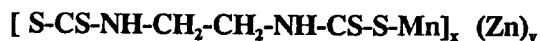
25...35°C. Sarea de amoniu rezultată reacționează, mai departe, cu o soluție de sulfat de mangan și apoi cu o soluție de sulfat de zinc. Precipitatul obținut se filtrează/centrifughează, se usucă, se anhidrizează, iar apoi se condiționează. Complexul de zinc al etilenbisditiocarbamatului de mangan este fungicidul cu cea mai ridicată activitate și cu cel mai larg spectru de combatere din clasa fungicidelor ditiocarbamice.

Revendicări: 1

RO 110485 B1



Invenția se referă la un procedeu pentru prepararea complexului de zinc al etilenbisditiocarbamatului (EBDTC) de mangan, cu formula :



având stabilitate fizico-chimică avansată, datorată structurii cristaline specifice caracterului practic anhidru și stabilizatorului adăugat, utilizat în agricultură în combaterea agenților fitopatogeni.

Este cunoscută prepararea alchilen-bis-(ditiocarbamaților)/metalici stabilizați, prin reacția sulfurii de carbon cu alchilendiamină și amoniac, urmată de tratare cu sulfat de mangan și apoi sulfat de zinc, după care, complexul obținut poate fi stabilizat cu formaldehidă, hidrat de cloral, tiadiazin-dione, ronjalită, hidroximetilentetramină, hexametilentetramină, hidrochinonă etc. în scopul reducerii conținutului de alchilentionuree (RO 79088; EP, A, 1453793, US 3379610, 4344890, GB 996264).

Dezavantajul acestor procedee constă în faptul că produsul obținut conține apă, prezența apei favorizând degradarea produsului și afectând doza de utilizare a acestuia, creând condiții favorabile formării în timp a etilentioureei.

Procedeul, conform invenției, înlătură dezavantajele arătate mai sus prin aceea că în scopul obținerii unui complex de zinc al EBDTC de mangan cu stabilitate fizico-chimică avansată și structură cristalină specifică, se folosesc rapoarturi molare de etilendiamină, sulfură de carbon și amoniac soluție de 1:2...2,2:2,1...2,35 mol/mol, reacția desfășurându-se la temperaturi cuprinse între 25 și 40°C, timp de 3...6 h, rezultând o suspensie de etilenbisditiocarbamat de amoniu cu concentrație de 40...45%, care se adaugă peste o soluție de 6...15% sulfat de mangan, la un raport molar de 1:0,96...1,03 mol/mol, la temperaturi de 25...40°C, timp de reacție de 1...4 h, obținându-se o suspensie de etilenbisditiocarbamat de mangan dihidrat, peste care se dozează o soluție de 6...15% sulfat de zinc, la un raport molar etilenbisditiocarbamat: sulfat de zinc de 1:0,125...0,135 mol/mol, la temperaturi de 25...40°C, timp de reacție 0,5...2 h, rezultând

o suspensie de complex de zinc al etilenbisditiocarbamatului de mangan dihidrat, la care se adaugă stabilizatorul luat în proporție masică de 1...3% față de produsul uscat, suspensia cu stabilizator fiind supusă filtrării/centrifugării, obținându-se un produs cu structură cristalină specifică, care se usucă cu aer cald, la temperaturi de 60...65°C, timp de 2...4 h, complexul de zinc al etilenbisditiocarbamatului de mangan dihidrat uscat fiind supus anhidrizării în pat fluidizat, sub curent de aer cald sau aer cald și uscat, la 65...74°C, timp de 3...5 h, rezultând un produs cu un conținut de minimum 80% substanță activă, 15...18% mangan, raport masic mangan: zinc de 5...8:1, și apă sub 2%, produs care se supune fazei de condiționare pentru utilizare.

Procedeul, conform invenției, conduce la obținerea următoarelor avantaje :

- condiții de lucru (operare) blânde, ușor accesibile, atât în faza de sinteză, cât și în fazele următoare, filtrare/centrifugare, uscare, anhidrizare, condiționare;

- complexul de zinc al EBDTC de mangan obținut are stabilitate fizico-chimică avansată, structură cristalină specifică, uniform polimerică;

- produsul activ se poate formula în forme cât mai adecvate, care să conducă la eficiență maximă;

- utilizarea complexului de zinc al EBDTC de mangan în amestecuri sinergice conduce la lărgirea gamei de agenți fitopatogeni combătuți și la micșorarea dozei de substanță activă la hectar.

Produsul obținut se supune fazei de condiționare și se utilizează în agricultură în combaterea agenților fitopatogeni, sub formă de pulberi umectabile sau granule dispersabile, singur sau asociat cu alte fungicide sistemice, în cultura viței-de-vie, pomicultură, legumicultură. Produsul condiționat are un conținut de 50...80% substanță activă. Ingredientii de condiționare sunt agenți activi de suprafață cu rol de dispersant și umectant, ingredientii de condiționare inerti.

Substanța activă obținută conform invenției se poate utiliza în agricultură și sub formă de amestecuri sinergice, cu substanțe active sistemice, ca trietilfosfonatul de aluminiu, tiofanat metil, 2-metoxi-N-(2-oxo-

1,3-oxazolidinyl acet-2,6-xilidină,n-butil- α -fenil-1H-imidazol-1-propannitril.

Se dau, în continuare, 3 exemple de realizare a procedurii.

Exemplul 1. Prepararea complexului de zinc al EBDTC de mangan

Se prepară un amestec din 24,3 g etilendiamină 99%, 69 g apă și 65,6 g soluție apoasă 23% amoniac. Se aduce amestecul la 28°C și, sub agitare, se dozează în 3 h, la 32°C, 65,2 g sulfură de carbon 98%. Reacția se perfectează 2 h la 32...35°C. Se obțin 224,1 g soluție de EBDTC de amoniu, de concentrație 42,5%.

Se prepară 725,5 g soluție apoasă 7,8% de sulfat de mangan și, sub agitare, la 30°C, timp de 2 h, se dozează 224,1 g soluție de EBDTC de amoniu 42,5%. Precipită EBDTC de mangan dihidrat. În continuare, sub agitare la 30°C și în decurs de 1 h, se dozează 104 g soluție apoasă 7,63 % sulfat de zinc. Pentru definitivare, masa de reacție se agită la 38°C timp de 2 h. După răcire la 25°C, se adaugă 3,3 g stabilizator paraformaldehidă și se agită adițional 15 min, după care masa de reacție se filtrează. Turta de precipitat se usucă în curent de aer cald la 60...65°C, timp de 2 h. Se obțin 112 g complex de zinc al EBDTC de mangan dihidrat (cu aproximativ 11% apă de cristalizare determinată prin metoda ASTM și analiză termogravimetrică), cu structură cristalină specifică, determinată prin difracție de raze X. Produsul dihidrat este deshidratat într-o instalație de uscare în pat fluidizat, prin trecere timp de 3 h a unui curent de aer cald la 72...74°C. Se obțin 99,7 g complex de zinc al EBDTC de mangan anhidru, cu structură cristalină specifică, de concentrație 89%, cu raport mangan/zinc de 8/1 și conținut de mangan de 17,7%.

Exemplul 2. Prepararea complexului de zinc al EBDTC de mangan

S-au obținut 224,1 g de soluție 42,5% de EBDTC de amoniu conform exemplului 1.

În continuare, sub agitare la 25°C, soluția de EBDTC de amoniu se dozează timp de 1 h peste 805 g soluție 7% de sulfat de mangan. Precipită EBDTC de mangan dihidrat. În continuare, sub agitare la 25°C, în decurs de 0,5 h, se dozează 115 g soluție 7% sulfat de zinc. Se definitivează reacția 1 h la

25°C, după care se introduc 3,3 g paraformaldehidă și se agită 15 min. Masa de reacție se filtrează, iar turta de precipitat se usucă în curent de aer cald, la 74°C, timp de 3 h. Se obțin 98 g complex de zinc al EBDTC de mangan anhidru, cu structură cristalină specifică, de concentrație 91,4%, cu raport mangan/zinc de 8/1 și conținut de mangan de 18,2%.

Exemplul 3. Prepararea complexului de zinc al EBDTC de mangan

În reactorul pentru sinteza EBDTC de amoniu, se introduc 342 l apă. Sub răcire și agitare, se introduc 122 kg etilendiamină 99% și 328 kg amoniac soluție 23%. La temperatura de 28...32°C se introduc 326 kg sulfură de carbon 98% în decurs de 3 h. Definitivarea reacției se realizează în 2 h la 32...35°C. Se obțin 1117 kg soluție 43,5% de EBDTC de amoniu.

În reactorul de precipitare, se introduc 2031 kg sulfat de mangan soluție 7,8%. La temperatura de 30°C, sub agitare, se dozează în timp de 3 h soluția de EBDTC de amoniu 43,5%, după care, în timp de 1 h, se dozează 291 kg sulfat de zinc soluție 7,63%. Perfectarea reacției se realizează la 35...38°C, timp de 2 h. După răcire la 25°C, se introduc 9 kg paraformaldehidă, cu agitare, timp de 15 min. Suspensia se centrifughează, se usucă într-un uscător cu transport pneumatic, la temperatura de 60...65°C, când se obține complexul de zinc al EBDTC de mangan dihidrat, care se anhidrizează într-un uscător în pat fluidizat, astfel încât temperatura la suprafața materialului să nu depășească 70°C. S-au obținut 522 kg complex de zinc al EBDTC de mangan de concentrație 87,8%, cu raport mangan/zinc de 7,6/1, cu un conținut de mangan de 17,6%, un conținut de apă de 0,8% și un conținut de etilentiouree de 0,06%.

Complexul de zinc al EBDTC de mangan anhidru, obținut conform exemplelor 1,2 sau 3, se condiționează ca pulbere umectabilă sau granule dispersabile. Ingredientii de condiționare sunt cu rol de agenți de dispersie în proporție de 5...15%, agenți de umectare 1...6%, agenți cu rol de stabilizator 1...2% și ingredientii inerti (completare până la 100%), procentele fiind exprimate gravimetric.

Complexul de zinc al EBDTC de man-

gan anhidru, obținut ca în exemplele 1, 2 sau 3, se poate condiționa ca pulbere umectabilă, cu următoarea compoziție, procente fiind exprimate gravimetric:

- 50...80% complex de zinc al EBDTC de mangan;
- 5...15% dispersant (lignosulfonat de sodiu, Na-di-naftilmetandisulfonic);
- 0,5...2,5% umectant neionic (nonilfenol polietoxilat);
- 1...2,5% umectant anionic (alchilbenzensulfonat liniar de calciu, Na-dibutilnaftalensulfonat);
- 0...2% stabilizator (paraformaldehidă, hidrat de cloral, rongalită, hidroxi-metilentetramină, hexametilentetramină, hidrochinonă etc);

- ingrediente minerali până la 100%.
Complexul de zinc al EBDTC de mangan anhidru, obținut ca în exemplele 1, 2 sau 3, se poate formula ca granule dispersabile cu următoarea compoziție :

- 70...80% complex de zinc al EBDTC de mangan;
- 5...15% dispersant (lignosulfonat de sodiu, polimer);
- 1...2% umectant anionic;
- 1...5% produse cu rol de aderență;
- suport inert, rest până la 100%, procente fiind exprimate gravimetric.

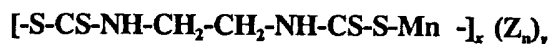
Complexul de zinc al EBDTC de mangan anhidru, obținut conform exemplelor 1, 2 sau 3, se formulează ca pulbere umectabilă sub formă de amestec, cu următoarea compoziție:

- 40...60% substanță activă (complex de zinc al EBDTC de mangan, asociat cu un alt fungicid sistemic);
- 5...10% dispersant;
- 1...5% umectant;
- ingrediente inerte sau aderenți, rest până la 100%, procente fiind exprimate gravimetric.

Revendicare

Procedeu de obținere a complexului de zinc al etilenbisditiocarbamatului de mangan,

cu formula generală:



cu stabilitate fizico-chimică avansată, structură cristalină specifică și caracter anhidru, prin reacția etilendiaminei și sulfură de carbon, în prezență de amoniac, tratare cu sulfat de mangan și sulfat de zinc și stabilizare cu paraformaldehidă, hidrat de cloral, rongalită, hidroxi-metilentetramină, hexametilentetramină sau hidrochinonă, caracterizat prin aceea că se folosesc raporturile molare de etilendiamină, sulfură de carbon și amoniac soluție de 1:2...2,2:2,1...2,35 mol/mol, reacția desfășurându-se la temperaturi cuprinse între 25 și 40°C, timp de 3...6 h, rezultând o suspensie de etilenbisditiocarbamat de amoniu cu concentrație de 40...45%, care se adaugă peste o soluție de 6...15% sulfat de mangan, la un raport molar de 1:0,96...1,03 mol/mol, la temperaturi de 25...40°C, timp de reacție de 1...4 h, obținându-se o suspensie de etilenbisditiocarbamat de mangan dihidrat, peste care se dozează o soluție de 6...15% sulfat de zinc, la un raport molar etilenbisditiocarbamat: sulfat de zinc de 1:0,125...0,135 mol/mol, la temperaturi de 25...40°C, timp de reacție 0,5...2 h, rezultând o suspensie de complex de zinc al etilenbisditiocarbamatului de mangan dihidrat, la care se adaugă stabilizatorul luat în proporție masică de 1...3% față de produsul uscat, suspensia cu stabilizator fiind supusă filtrării/centrifugării, obținându-se un produs cu structură cristalină specifică, care se usucă cu aer cald, la temperaturi de 60...65°C, timp de 2...4 h, complexul de zinc al etilenbisditiocarbamatului de mangan dihidrat uscat fiind supus anhidrizării în pat fluidizat sub curent de aer cald sau aer cald și uscat, la 65...74°C, timp de 3...5 h, rezultând un produs cu un conținut de minimum 80% substanță activă, 15...18% mangan, raport masic mangan: zinc de 5...8:1, și apă sub 2%, produs care se supune fazei de condiționare pentru utilizare.

Președintele comisiei de examinare: chim. Novac Maria

Examinator: ing. Marin Elena