



HA 12 9/02

POLSKIEJ RZECZYPOSPOLITEJ LUDOWEJ

OPIS PATENTOWY

Nr 46683

Kl. 45-1, 9/12
Kl. internat. A 01 n

Rohm & Haas Company

Filadelfia, Stany Zjednoczone Ameryki

45 l 9/02

Środek grzybobójczy, zawierający etyleno-bis-dwutiokarbaminiany w postaci trwałej, oraz sposób otrzymywania tych karbaminianów w postaci trwałej

Patent trwa od dnia 18 września 1959 r.

Pierwszeństwo: 25 marca 1959 r. (Stany Zjednoczone Ameryki)

Wynalazek dotyczy środka grzybobójczego, zawierającego etyleno — bis — dwutiokarbaminiano-dwusodowy, wapniowy, magnezowy i dwupotasowy w postaci trwałej, oraz sposobu otrzymywania tych karbaminianów w postaci trwałej.

Działanie grzybobójcze preparatów, zawierających etyleno — bis — dwutiokarbaminiano-dwusodowy, pierwsi podali Hester (amerykański opis patentowy nr 2.317.765 i 2.3.742) i Diamond-Haubenger i Horsfall (Phytopath. 33, 1095 — 1097, 1943). Jakubowich i Klemova (J. Gén. Chem. 9, 1977, 1939) udowodnili, że stały produkt, wyseparowany z wodnej mieszaniny reakcyjnej etylenodwuaminy i dwóch moli dwusiarczku węgla i wodorotlenku sodowego, jest sześciowodzianem etyleno — bis — dwutiokarbaminianu dwusodowego o wzorze 1 o temperaturze topnienia około 80°C.

Znana jest jednakże nietrwałość tego związ-

ku zarówno podczas wytwarzania jak i następnie w czasie magazynowania. Ta nietrwałość prowadzi do znacznego zmniejszenia pożądaných właściwości grzybobójczych i stopniowego obniżania jego wartości podczas składowania, utrudniając praktyczne wykorzystanie tego w wysokim stopniu grzybobójczego środka. Ponadto ta nietrwałość prowadzi do powstawania produktów o przykrym zapachu i łatwo zapalnych.

Przeprowadzono liczne badania w tej dziedzinie w celu znalezienia możliwości wytworzenia tego pożądanego środka grzybobójczego, nie ulegającego rozkładowi w trakcie przechowywania i transportu, zwłaszcza drogą wodną. Zastosowanie roztworów wodnych o różnych stężeniach, zmiany wartości pH w roztworach reakcyjnych i w roztworach do przechowywania, zmiany parametrów stosowanych przy wytwarzaniu roztworów i dodawanie róż-

nych chemicznych czynników, wszystko to było skrupulatnie badane przez specjalistów w tej dziedzinie, przy czym w każdym przypadku produkt był poddawany badaniu trwałości działania grzybobójczego. Wprawdzie uczyniono pewien postęp w zagadnieniu stabilizowania przez dodanie różnych czynników, jednakże jeszcze pozostawiał on dużo do życzenia.

Częściowo rozwiązano problem dostarczenia wysokoaktywnego środka grzybobójczego do użytku w rolnictwie przez wytwarzanie wodnego roztworu, zawierającego około 30% sześciowodnianu etyleno — bis — dwutiokarbaminianu dwusodowego. Jednakże mimo, że produkt w tej postaci jest stosunkowo trwały w czasie wytwarzania, transportu okrętem i magazynowania w praktyce jednak jest nieekonomiczny ze względu na pakowanie i transport zwłaszcza morski dużych ilości wody.

Stwierdzono, że można uniknąć tych niedogodności, zachowując właściwości grzybobójcze związku, przez wytworzenie bezwodnych etyleno — bis — dwutiokarbaminianów.

Sposób wytwarzania nowych związków polega na wprowadzeniu uwodnionego etyleno — bis — dwutiokarbaminianu dwusodowego, wapniowego, magnezowego lub dwupotasowego do urządzenia reakcyjnego w temperaturze wyższej od temperatury topnienia etyleno — bis — dwutiokarbaminianów w ciągu dostatecznie długiego okresu czasu, żeby usunąć wodę, znajdującą się w produkcie wyjściowym, bez stopienia utworzonego bezwodnego etyleno — bis — dwutiokarbaminianu i usunięciu bezwodnego produktu z urządzenia reakcyjnego. Zasadniczo bezwodny etyleno — bis — dwutiokarbaminian dwusodowy o wzorze 2 otrzymuje się w opisany wyżej sposób, jako związek nie posiadający wody krystalizacyjnej. Nieoczekiwanie, bezwodny etyleno — bis — dwutiokarbaminian dwusodowy okazał się bardzo trwałym związkiem o wysokiej temperaturze topnienia około 230°C. Ten stały produkt może być używany nie tylko we wszystkich dotychczasowych przypadkach stosowania wodnych roztworów etyleno — bis — dwutiokarbaminianu dwusodowego, lecz także posiada dodatkową użyteczność, która zostanie dalej przedstawiona. Ekonomiczne korzyści, wynikające z operowania zasadniczo 100%-owym produktem w porównaniu z dotychczasowym produktem, zawierającym około 30% substancji czynnej, są naturalnie oczywiste.

Uwodnione sole wrażliwych na ciepło kwa-

sów często rozkładają się, jeśli się je poddaje zwykłym warunkom suszenia.

Wysoki stopień trwałości bezwodnego etyleno — bis — dwutiokarbaminianu dwusodowego stwierdzono zarówno podczas wytwarzania go jak i w różnych warunkach składowania oraz transportu.

Znany sześciowodny etyleno — bis — dwutiokarbaminian dwusodowy jest produktem krystalicznym, topniejącym w zakresie temperatur 80 — 100°C, a w stanie oczyszczonym w temperaturze około 85°C. Nowe związki, otrzymane sposobem według wynalazku jako krystaliczne produkty, topnieją w temperaturze powyżej 200°C.

Roztwór etyleno — bis — dwutiokarbaminianu dwusodowego, wapniowego, magnezowego lub dwupotasowego wytwarza się dogodnie przez reakcję w wodzie 1 mola etylenodwuaminy, dwóch moli dwusiarczku węgla i dwóch moli odpowiedniego wodorotlenku. Reagenty można dodawać w dowolnej kolejności, otrzymując podobne wyniki. Woda jest produktem ubocznym reakcji. Jest ona stosowana jako rozpuszczalnik dla etylenodwuaminy, wodorotlenku i produktu reakcji i zazwyczaj znajduje się w ilości wystarczającej do utrzymania etyleno — bis — dwutiokarbaminianu w roztworze.

Wytwarzanie etyleno — bis — dwutiokarbaminianu dwusodowego opisano poniżej bardziej szczegółowo, jako przykład sposobu według wynalazku. W podobny sposób można otrzymywać odpowiednie trwałe bezwodne etyleno — bis — dwutiokarbaminiany wapniowe, magnezowe i dwupotasowe.

W tym celu stosuje się wodny roztwór uwodnionego etyleno — bis — dwutiokarbaminianu jako zadowalający produkt wyjściowy w procesie według wynalazku. Przy stężeniach tego związku około 40%-owych wagowo i wyższych, konieczne jest ogrzewanie w celu utrzymania go w roztworze. Zazwyczaj praktycznie stosuje się wodny roztwór o stężeniu nie większym od 70% wagowych sześciowodnianu i to stężenie oraz temperatura roztworu około 50°C stanowią warunek utrzymania produktu w roztworze. Stosowanie stężeń sześciowodnianu poniżej 30% wyraźnie obniża wydajność i na ogół komplikuje wykonanie sposobu według wynalazku.

Nie tylko roztwór etyleno — bis — dwutiokarbaminianu w wodzie jest korzystnym produktem wyjściowym, można również stosować go w mieszaninie z wodą, w postaci papki, szczególnie jeśli cząsteczki jego są stosunkowo

małe. Zarówno przy wytwarzaniu roztworu jak i papki może być mały nadmiar reagentów w układzie wodnym.

Jedną ze znacznych korzyści sposobu według wynalazku jest ta, że można stosować środowisko reakcji, w którym uwodniony etyleno — bis — dwutiokarbaminian został wytworzony jako produkt wyjściowy. Z tego względu w sposobie według wynalazku można stosować jego kryształy rozdrobnione jako produkt wyjściowy.

Przemiana uwodnionego etyleno — bis — dwutiokarbaminianu na produkt bezwodny pociąga za sobą przekształcenie przedstawione przykładowo wzorem 3 na rysunku.

Stwierdzono, że ciepło uwodnienia bezwodnego produktu wynosi 18,8 kalorii na 1 mol. Zatem, ponieważ reakcja pierwsza we wzorze 3 jest odwrótnością reakcji uwodnienia, to znaczy odwodnieniem, więc reakcja pierwsza jest endotermiczna i ażeby osiągnąć przemianę do układu musi być dostarczona energia. Także reakcja druga, odparowania wody, wymaga dostarczenia energii. Jednakże nie tylko energia na przykład cieplna musi być dostarczana do układu, lecz także odparowana woda musi być z urządzenia reakcyjnego usuwana, żeby umożliwić tworzenie się żądanego bezwodnego produktu. Zatem przemiana pociąga za sobą jednocześnie stosowanie ogrzewania i odprowadzania wody oraz wysuszonego produktu z układu reakcyjnego.

Produkt wyjściowy i produkt otrzymywany są w znacznym stopniu wrażliwe na ciepło i chemiczna trwałość u obydwóch zmniejsza się w obecności pary wodnej. Zatem w celu korzystnego wytworzenia bezwodnego produktu, należy stosować proces, który polega na poddawaniu uwodnionego etyleno — bis — dwutiokarbaminianu jako produktu wyjściowego działaniu temperatury nieco wyższej od jego temperatury topnienia i przeprowadzeniu reakcji w bardzo krótkim czasie z jednoczesnym szybkim usuwaniem wody oraz produktu reakcji z układu.

Sposób skutecznej, całkowitej przemiany mieszaniny, zawierającej uwodniony substrat w bezwodny etyleno — bis — dwutiokarbaminian dwusodowy polega na wprowadzeniu nadzwyczaj małych cząstek mieszaniny substratu reakcji do urządzenia, co powoduje szybką przemianę w warunkach stosunkowo łagodnych i następnie zasadniczo natychmiastowe oddzielenie utworzonego produktu.

Aczkolwiek można stosować w sposobie według wynalazku różne stężenia wodnych roztworów produktu wyjściowego, jak to już poprzednio omawiano, jednakże ze względów praktycznych korzystne jest stężenie około 70%-we wagowo oraz wstępne ogrzewanie doprowadzanego lub załadowanego surowca w urządzeniu odwadniającym w temperaturze 50 — 100°C w celu otrzymania maksymalnie korzystnej wymiany cieplnej.

Zasadniczą rzeczą przy wprowadzeniu uwodnionego etyleno — bis — dwutiokarbaminianu do środowiska odwadniającego jest stosowanie bardzo małych wymiarów cząstek lub kropelek. Duża powierzchnia tych cząstek pozwala na szybkie usuwanie wody i pozostawianie suchego produktu w postaci proszku. To umożliwia prowadzenie procesu z największą wydajnością w najkrótszym czasie. Jeśli stosuje się jako produkt wyjściowy roztwór etyleno — bis — dwutiokarbaminianu, to korzystnie wprowadza się go za pomocą rozpylania lub wtryskiwania. Korzystną postacią wprowadzenia roztworu wodnego substratu reakcji do urządzenia reakcyjnego jest rozpylanie za pomocą tarczowego rozpylacza wirującego z dużą szybkością.

Stosowanie tego sposobu zasilania prowadzi do rozdzielania cieczy rozpylanej na cząstki o jednakowym wymiarze i rozpraszania tych cząstek z wielką szybkością w otaczających gorących gazach.

Roztwór, zawierający uwodniony etyleno — bis — dwutiokarbaminian, wprowadza się sposobami opisanymi do ogrzewanego urządzenia odwadniającego, w którym temperatura otoczenia utrzymuje się przez stałe doprowadzanie ciepłego powietrza do układu. Temperatura gorącego powietrza musi być na poziomie wyższym od temperatury topnienia danego związku, korzystnie około 235°C, tak że temperatura etyleno — bis — dwutiokarbaminianu, doprowadzanego do zetknięcia z gazem wywołuje gwałtowną, zasadniczo natychmiastową przemianę uwodnionego substratu w bezwodny etyleno — bis — dwutiokarbaminian. Stosowanie wstępnie ogrzanego produktu i wprowadzenie produktu w postaci małych cząstek pozwala na użycie powietrza o temperaturze odpowiedniej do osiągnięcia żądanej przemiany ze znaczną szybkością, lecz jednocześnie dostatecznie niskiej, ażeby nie zwiększyć znacznie temperatury otrzymanego produktu. Jeśli stosuje się znacznie niższe temperatury, substrat reakcji zostaje uwolniony od wody, znajdującej się

w produkcie w sensie fizycznym, a gdy temperaturę podnosi się — substrat nie zostaje odwodniony, lecz topnieje i rozkłada się. Wynalazek usuwa tę niedogodność.

Temperatura gorącego strumienia powietrza stosowanego do odwodnienia środowiska i urządzenia reakcyjnego może wynosić 235—335°. Najkorzystniejsze granice temperatury wynoszą jednak — 305 — 320°C. Jeśli temperatura prowadzonego procesu mieści się w górnym, wyżej podanym zakresie, wówczas czas poddawania reagentów reakcji jest krótszy lecz musi być regulowany tak, żeby otrzymywany bezwodny produkt reakcji mógł być szybko usuwany ze środowiska reakcji. W ten sposób eliminuje się niekorzystne oddziaływanie wody na bezwodny produkt.

Przeciwnie, jeśli temperatury reakcji znajdują się w niższym zakresie temperatur, wówczas czas pozostawiania w reaktorze musi być dłuższy, ażeby wystarczyl na osiągnięcie całkowitego odwodnienia produktu. Korzystnie czas reakcji wynosi około 5 — 60 sekund w zależności od temperatury, w której proces zachodzi. W najkorzystniejszym zakresie temperatur optymalny czas trwania reakcji wynosi około 10 — 30 sekund.

W trakcie reakcji, w urządzeniu reakcyjnym powstaje para wodna, pochodząca z wody, znajdującej się w ładunku z produktu wyjściowego oraz z usuwanej wody krystalizacyjnej. Parę tę usuwa się z urządzenia reakcyjnego z szybkością zależną od szybkości wprowadzania ładunku produktu wyjściowego. Zatem reakcję prowadzi się korzystnie metodą ciągłą, tak, że usuwana woda krystalizacyjna z wprowadzonego produktu, wolna woda i woda utworzona wskutek przemiany uwodnionego substratu w bezwodny produkt, jest usuwana ze strefy, w której zachodzi reakcja, do wychodzącego strumienia powietrza, a produkt zostaje oddzielony i oziębiony.

Różne sposoby techniczne można stosować do regulowania czasu, w ciągu którego roztwór wodny, zawierający uwodniony substrat, jest poddawany działaniu ustalonych temperatur środowiska oraz urządzenia.

Najkorzystniejsze przeprowadzenie sposobu według wynalazku polega na wprowadzaniu roztworu wodnego, zawierającego uwodniony etyleno — bis — dwutiokarbaminian do urządzenia reakcyjnego takiego, jak naczynie reakcyjne o kształcie cylindrycznym, w przybliżeniu

w płaszczyźnie poziomej tak, że ruch obrotowy udziela się roztworowi substratu. Odwodniony produkt uderza o ściany naczynia reakcyjnego i stopniowo spada siłą ciężkości do zbiornika w dnie naczynia reakcyjnego. Przekrój dna naczynia reakcyjnego może mieć kształt leja w celu ułatwienia przechodzenia produktu do zbiornika. Obserwując szybkość zbierania się produktu, można wywnioskować, jak długo substrat poddawany był odwadnianiu w urządzeniu odwadniającym. Każdą pożądaną zmianę okresu przebywania produktu w urządzeniu można dokonać przez zmianę szybkości przepływu powietrza. Produkt oziębia się, po czym przenosi się go wprost do worków, połączonych z zasobnikami lub z tym podobnych zbiorników odpowiednich do transportu. Odpowiednimi urządzeniami do prowadzenia procesu według wynalazku są takie, jakie stosuje się w procesie suszenia metodą rozpyłową.

W warunkach prowadzenia procesu sposobem według wynalazku otrzymuje się pożądanego produkt, wolny od wody i krystalizacyjnej, z dużą wydajnością, w krótkim okresie czasu i odznaczający się przy tym doskonałą trwałością. Podczas, gdy przy innych sposobach, na przykład stosując cyklową suszarkę o wysokiej temperaturze i lub włączając gorące powietrze do suszarki, można również spowodować przemianę uwodnionego substratu w pożądanego bezwodny produkt, jednakże przemiana ta zachodzi w bardzo małym stopniu i otrzymany produkt jest zanieczyszczony różnymi ubocznymi substancjami, wpływającymi na rozkład produktu.

Takie produkty są w wysokim stopniu nietrwałe i posiadają małą aktywność grzybobójczą.

Wynalazek wyjaśnia bliżej następujący przykład, który może ulegać różnym modyfikacjom w obrębie wynalazku. W przykładzie części stanowiącej część wagową.

Przykład I. Mieszaninę wodną zawierającą około 70% sześciowodzianu etyleno — bis — dwutiokarbaminianu dwusodowego ogrzewa się, przepuszczając przez podgrzewacz do temperatury 70°C i wprowadza w sposób ciągły za pomocą tarczowego rozpylacza wirowego o 15.000 obrotach na minutę do górnej części cylindrycznego aparatu z płaskim wierzchołkiem i stożkowym dnem. Powietrze ogrzane do temperatury około 315°C wprowadza się do komory umieszczonej pod rozpylaczem. Produkt

wytwarza się w komorze i spada siłą ciężkości na jej dno, po czym zostaje unoszony przez oziębite powietrze do zbiornika. Wyczerpane wilgotne powietrze uchodzi w sposób ciągły z komory przez przewód, którego wlot znajduje się naprzeciw dna reaktora.

Czas stykania się reagentów wynosi około 20 sekund od chwili wprowadzenia sześciowodziału do chwili usunięcia produktu z urządzenia odwadniającego. Jasno-żółty produkt topnieje w temperaturze 228°C i posiada stopień czystości 98,2% ustalany przyjetym sposobem analitycznym dla analizy dwutiokarbaminianów, opisanym w Anal. Chem. 23, 1824 (1951). „Oznaczanie dwutiokarbaminianów” przez D. L. G. Clarke’a, E. L. Stanley’a i W. F. Hester’a. Produkt zidentyfikowano jako etyleno — bis — dwutiokarbaminian dwusodowy zasadniczo wolny od wody krystalizacyjnej.

Powyższy sposób powtarzano z następującymi wynikami:

	Maksymalna temperatura urządzenia w °C
Przykład II	330
„ III	315
„ IV	250
„ V	310

%etyleno — bis —dwutiokarbaminianu dwusodowego

95,7
97,4
87,6
98,4

We wszystkich przykładach stosuje się czas zetknięcia mniejszy od 60 sekund i otrzymany produkt topnieje w granicach temperatur 224 — 231°C.

Bezwodny etyleno — bis — dwutiokarbaminian dwusodowy pozostawiony w warunkach atmosferycznych ma tendencję do powracania do postaci sześciowodziału, ze wszystkimi niedogodnościami towarzyszącymi tej postaci. Dlatego korzystne jest przechowywanie bezwodnego produktu w atmosferze zawierającej minimalne ilości wilgoci. Do celów handlowych nadaje się sposób przechowywania produktu w zasobnikach odpornych na wilgoć, korzystnie nie przepuszczających wilgoci, z polietylenu lub aluminiowych wyścielanych folią w workach lub bębnach, albo metalowych bębnach, w których produkt umieszcza się po usunięciu z aparatu reakcyjnego.

Etyleno — bis — dwutiokarbaminiany dwusodowe, wapniowe, magnezowe i dwupotasowe wolne od wody, są nadzwyczaj trwałe w zwykłych temperaturach transportu i przechowywania produktów rolniczych. Badania trwałości w czasie przechowywania w workach nie przepuszczających wilgoci były przeprowadzone w temperaturze pokojowej (około 25°C) w ciągu 1 roku i w temperaturze około 50°C w ciągu 65 dni. W obu przypadkach nie było dostrzegalnych zmian produktu.

W wyniku swojej znanej nietrwałości sześciowodział etyleno — bis — dwutiokarbaminianu dwusodowego transportuje się okrętami lub przechowuje zawsze w postaci wodnego

roztworu o różnych stężeniach. Zwykłym handlowym stężeniem jest 30%-owy wodny roztwór sześciowodziału. Jasnym jest, że w warunkach znacznego okresu czasu, niepewności i kosztu wskazane jest operowanie wysokim procentem wody. To jest oczywiście z punktu widzenia handlowego bardzo niekorzystne, lecz mimo wszystko znana nietrwałość sześciowodziału wymaga tego. Przeciwnie, bezwodny produkt nie wymaga stosowania takich środków ostrożności w przechowywaniu. Związki według wynalazku można bezpiecznie transportować okrętami i przechowywać w odpowiednich zasobnikach, takich jak wspomniane poprzednio, w zupełnie suchym stanie, bez obawy i ryzyka, związanego z podobnym przechowywaniem sześciowodziału. Oczywiście można ładować do tego samego zasobnika etyleno — bis — dwutiokarbaminian dwusodowy, wapniowy, magnezowy lub dwupotasowy, wolny od wody, odpowiednio zmieszany z solami metali, takimi jak siarczan cynkowy, siarczan żelazowy, siarczan miedziowy, siarczan manganowy lub odpowiednie chlorki i tym podobne lub mieszaninami tych soli.

Również można i często jest to bardzo korzystne łączyć w tym samym zasobniku odpowiednie mieszaniny etyleno — bis — dwutiokarbaminianu dwusodowego, wapniowego, magnezowego lub dwupotasowego, zasadniczo wolnego od wody z jednym lub kilkoma etyleno — bis — dwutiokarbaminianami cynku, żelaza, manganu lub miedzi, jak również z każdą pożądaną mieszaniną tych związków.

w produkcie w sensie fizycznym, a gdy temperaturę podnosi się — substrat nie zostaje odwodniony, lecz topnieje i rozkłada się. Wynalazek usuwa tę niedogodność.

Temperatura gorącego strumienia powietrza stosowanego do odwodnienia środowiska i urządzenia reakcyjnego może wynosić 235—335°. Najkorzystniejsze granice temperatury wynoszą jednak — 305 — 320°C. Jeśli temperatura prowadzonego procesu mieści się w górnym, wyżej podanym zakresie, wówczas czas poddawania reagentów reakcji jest krótszy, lecz musi być regulowany tak, żeby otrzymywany bezwodny produkt reakcji mógł być szybko usuwany ze środowiska reakcji. W ten sposób eliminuje się niekorzystne oddziaływanie woju na bezwodny produkt.

Przeciwnie, jeśli temperatura reakcji znajduje się w niższym zakresie temperatur, wówczas czas pozostawiania w reaktorze musi być dłuższy, żeby wystarczył na osiągnięcie całkowitego odwodnienia produktu. Korzystnie czas reakcji wynosi około 5 — 60 sekund w zależności od temperatury, w której proces zachodzi. W najkorzystniejszym zakresie temperatur optymalny czas trwania reakcji wynosi około 10 — 30 sekund.

W trakcie reakcji, w urządzeniu reakcyjnym powstaje para wodna, pochodząca z wody, znajdującej się w ładunku z produktu wyjściowego oraz z usuwanej wody krystalizacyjnej. Parę tę usuwa się z urządzenia reakcyjnego z szybkością zależną od szybkości wprowadzania ładunku produktu wyjściowego. Zatem reakcję prowadzi się korzystnie metodą ciągłą, tak, że usuwana woda krystalizacyjna z wprowadzonego produktu, wolna woda i woda utworzona wskutek przemiany wprowadzonego substratu w bezwodny produkt, jest usuwana ze strefy, w której zachodzi reakcja, do wychodzącego strumienia powietrza, a produkt zostaje oddzielony i oziębiony.

Różne sposoby techniczne można stosować do regulowania czasu, w ciągu którego roztwór wodny, zawierający uwodniony substrat, jest poddawany działaniu ustalonych temperatur środowiska oraz urządzenia.

Najkorzystniejszy przeprowadzenie sposobu według wynalazku polega na wprowadzaniu roztworu wodnego, zawierającego uwodniony etyleno — bis — dwutiokarbaminian do urządzenia reakcyjnego takiego, jak naczynie reakcyjne o kształcie cylindrycznym, w przybliżeniu

w płaszczyźnie poziomej tak, że ruch obrotowy udziela się roztworowi substratu. Odwodniony produkt uderza o ścianę naczynia reakcyjnego i stopniowo spada siłą ciężkości do zbiornika w dnie naczynia reakcyjnego. Przekrój dna naczynia reakcyjnego może mieć kształt leja w celu ułatwienia przechodzenia produktu do zbiornika. Obserwując szybkość zbierania się produktu, można wywnioskować, jak długo substrat poddawany był odwodnianiu w urządzeniu odwadniającym. Każdą podjętą zmianę okresu przebywania produktu w urządzeniu można dokonać przez zmianę szybkości przepływu powietrza. Produkt oziębia się, po czym przenosi się go wprost do wodorów, spofalowanych zasobników lub tym podobnych zbiorników odpowiednich do transportu. Odpowiednimi urządzeniami do prowadzenia procesu według wynalazku są takie, jakie stosuje się w procesie suwienia metodą rozpryskową.

W warunkach prowadzenia procesu sposobem według wynalazku otrzymuje się pozbawiony produktu, wolny od wody, akrylamid reakcyjnej, z którego wydzielenia, w kinetyce chemii, nie ma i nie zachodzący się przy tym doświadczenia waleń. Podczas gdy w przyrządach podobnych, a przykładem mogą być, w których odciepnie temperaturze, która w tym czasie, gdy proces powstaje do suwienia, można również doprowadzić do przemiany uwodnionego substratu w uwodniony bezwodny produkt, podlega on przemianom, zachodzi w bardzo małym stopniu i otrzymany produkt jest zanieczyszczony różnymi lub innymi substancjami, wpływającymi na rozkład produktu.

Takie produkty są w w tym zakresie stopniu niebezpieczne i posiadają małą wartość gęstości bieżącej.

Wynalazek wynajmienia bliżej następującym przykładem, który może być używany w przybliżeniu w obrotowej waleń. W przykładzie nie ma stonowiać, a więc waleń.

Przykład I. Mieszaninę wodną zawierającą około 70% sześciowodzianu etyleno — bis — dwutiokarbaminianu dwusodowego ogrzewa się, przepuszczając przez podgrzewacz do temperatury 70°C i wprowadza w sposób ciągły za pomocą tarczowego rozpylacza wirowego o 15000 obrotach na minutę do górnej części cylindrycznego aparatu z płaskim wierzchołkiem i stołowym dnem. Powietrze ogrzane do temperatury około 315°C wprowadza się do komory umieszczonej pod rozpylaczem. Produkt

wytwarza się w komorze i spada siłą ciężkości na jej dno, po czym zostaje unoszony przez oziębione powietrze do zbiornika. Wyczerpane wilgotne powietrze uchodzi w sposób ciągły z komory, przez przewód, którego wlot znajduje się naprzeciw dna reaktora.

Czas stykania się reagentów wynosi około 20 sekund od chwili wprowadzenia sześciowodzianu do chwili usunięcia produktu z urządzenia odwadniającego. Jasno-żółty produkt topnieje w temperaturze 228°C i posiada stopień czy-

Maksymalna
temperatura
urządzenia w °C

Przykład II	330
„ III	315
„ IV	250
„ V	310

W wszystkich przykładach stosuje się czas zeknięcia mniejszy od 60 sekund i otrzymany produkt topnieje w granicach temperatur 224 — 231°C.

Bezwodny etyleno — bis — dwutiokarbaminian dwusodowy pozostawiony w warunkach atmosferycznych ma tendencję do powracania do postaci sześciowodzianu, ze wszystkimi niedogodnościami towarzyszącymi tej postaci. Dlatego korzystne jest przechowywanie bezwodnego produktu w atmosferze zawierającej minimalne ilości wilgoci. Do celów handlowych nadaje się sposób przechowywania produktu w zasobnikach odpornych na wilgoć, korzystnie nie przepuszczających wilgoci, z polietylenu lub aluminiowych wyścielanych folią workach lub bębnach, albo metalowych bębnach, w których produkt umieszcza się po usunięciu z aparatu reakcyjnego.

Etyleno — bis — dwutiokarbaminiany dwusodowe, wapniowe, magnezowe i dwupotasowe wolne od wody, są nadzwyczaj trwałe w zwykłych temperaturach transportu i przechowywania produktów rolniczych. Badania trwałości w czasie przechowywania w workach nie przepuszczających wilgoci były przeprowadzone w temperaturze pokojowej (około 25°C) w ciągu 1 roku i w temperaturze około 50°C w ciągu 65 dni. W obu przypadkach nie było dostrzegalnych zmian produktu.

W wyniku swojej znanej nietrwałości sześciowodzian etyleno — bis — dwutiokarbaminianu dwusodowego transportuje się okrętami lub przechowuje zawsze w postaci wodnego

roztworu o różnych stężeniach. Zwykłym handlowym stężeniem jest 30%-owy wodny roztwór sześciowodzianu. Jasnym jest, że w warunkach znacznego okresu czasu, niepewności i kosztu wskazane jest operowanie wysokim procentem wody. To jest oczywiście z punktu widzenia handlowego bardzo niekorzystne, lecz mimo wszystko znana nietrwałość sześciowodzianu wymaga tego. Przeciwnie, bezwodny produkt nie wymaga stosowania takich środków ostrożności w przechowywaniu. Związki według wynalazku można bezpiecznie transportować okrętami i przechowywać w odpowiednich zasobnikach, takich jak wspomniane poprzednio, w zupełnie suchym stanie, bez obawy i ryzyka, związanego z podobnym przechowywaniem sześciowodzianu. Oczywiście można ładować do tego samego zasobnika etyleno — bis — dwutiokarbaminian dwusodowy, wapniowy, magnezowy lub dwupotasowy, wolny od wody, odpowiednio zmieszany z solami metali, takimi jak siarczan cynkowy, siarczan żelazowy, siarczan miedziowy, siarczan manganowy lub odpowiednie chlorki i tym podobne lub mieszaninami tych soli.

Powyższy sposób powtarzano z następującymi wynikami:

%etyleno — bis —dwutiokarba-
minianu dwusodowego

95,7
97,4
87,6
98,4

Również można i często jest to bardzo korzystne łączyć w tym samym zasobniku odpowiednie mieszaniny etyleno — bis — dwutiokarbaminianu dwusodowego, wapniowego, magnezowego lub dwupotasowego, zasadniczo wolnego od wody z jednym lub kilkoma etyleno — bis — dwutiokarbaminianami cynku, żelaza, manganu lub miedzi, jak również z każdą pożądaną mieszaniną tych związków.

W każdym przypadku nie zachodzi w zasobniku reakcja lub rozkład tak długo, dopóki nie ma wilgoci lub jest jedynie w minimalnych ilościach. W konsekwencji problemy przechowywania i transportu morskiego, spotykane tak powszechnie przy użyciu odpowiedniego sześciowodzanu, są zasadniczo wyeliminowane, gdy ma się do czynienia z trwałymi związkami otrzymanymi sposobem według wynalazku, które z tych względów są znacznie korzystniejsze dla obrotu handlowego.

Związki, otrzymane sposobem według wynalazku, można dodawać do wody wraz z rozpuszczalną w wodzie solą lub solami cynku, żelaza, miedzi lub manganu w celu utworzenia tak zwanych mieszanek zbiornikowych (tank mixes) z nierozpuszczalnych w wodzie etyleno — bis — dwutiokarbaminianów metalu. Jest to jeden z korzystnych sposobów przygotowywania tych mieszanek przed bezpośrednim użyciem ich przez rolników, przy czym mieszaniny często przewyższają swą zdolnością zwalczania grzybów wyżej omówione produkty handlowe. Zgodnie z tym, nieoczekiwana trwałość nowych związków pozwala na wytwarzanie mieszaniny suchej i pakowanie w żądanych stosunkach ilościowych produktu według wynalazku z poprzednio wspomnianymi solami metali. Te produkty są trwałe i gotowe do bezpośredniego użycia i mogą być dogodnie stosowane przez użytkownika do przygotowywania znanych sposobami technicznymi bardzo skutecznych grzybobójczych roztworów opryskujących.

Co się tyczy grzybobójczych mieszanin, zawierających etyleno — bis — dwutiokarbaminian, stwierdzono, że otrzymuje się niezwykle i nieoczekiwanie lepsze wyniki, jeśli znajdują się w mieszaninach, przygotowywanych przed ostatecznym użyciem, odpowiednie ilości etyleno — bis — dwutiokarbaminianu dwusodowego. Na przykład jeśli zamierza się stosować wyjściową mieszaninę etyleno — bis — dwutiokarbaminianu z rozpuszczalną w wodzie solą lub solami takimi jak siarczan, chlorek i tym podobne cynku, manganu lub żelaza lub ich mieszaniny, należy stosować nadmiar bezwodnego etyleno — bis — dwutiokarbaminianu w stosunku do ilości stechiometrycznej. Innymi słowy, jeśli rozpuszczalna w wodzie sól lub sól ciężkiego metalu, albo metali poprzednio podanych, w początkowej mieszaninie reagują z bezwodnym etyleno — bis — dwutiokarbaminianem w obecności wody w przygotowaniu przed bezpośrednim użyciem,

to po utworzeniu odpowiedniej soli ciężkiego metalu, powinno jeszcze znajdować się w roztworze nieco nieprzereagowanego etyleno — bis — dwutiokarbaminianu. To zostaje osiągnięte przez stosowanie w początkowej mieszaninie około 1 — 15%, korzystnie 2 — 10%, nadmiaru bezwodnego etyleno — bis — dwutiokarbaminianu w stosunku do ilości stechiometrycznej, wymaganej do reakcji z wyjściową rozpuszczalną w roztworze wodnym solą ciężkiego metalu.

Szczególnie skuteczną mieszaninę otrzymuje się, stosując etyleno — bis — dwutiokarbaminian dwusodowy, wapniowy, magnezowy lub dwupotasowy z siarczanem cynku, przy czym pierwszy składnik znajduje się w 10%-owym nadmiarze w stosunku do drugiego, biorąc pod uwagę ilości stechiometryczne.

Jeśli pożądana jest mieszanina bezwodnego etyleno — bis — dwutiokarbaminianu dwusodowego, wapniowego, magnezowego lub dwupotasowego z etyleno — bis — dwutiokarbaminianem cynku, manganu, żelaza lub miedzi albo ich mieszaninami, należy stosować około 5 — 25%, korzystnie około 10 — 20%, a najkorzystniej około 15% bezwodnej soli, a odpowiednią solą ciężkiego metalu uzupełnić mieszaninę do 100%, licząc w procentach wagowych. Szczególnie korzystna mieszanina składa się z 15% wagowych bezwodnej soli i 85% wagowych soli cynkowej kwasu etyleno — bis — dwutiokarbaminianowego.

Mieszaniny o takim zestawie dają nadzwyczajne wyniki grzybobójcze. Wyżej podana procentowość oparta jest na stwierdzonej, nieoczekiwanej wyższej aktywności grzybobójczej składników.

Kolejne zestawy z nośnikami takimi jak woda, glina, krzemionka, olej i tym podobne, przygotowuje się i stosuje zgodnie z powszechnie przyjętą praktyką.

Przez stosowanie szkodnikobójczych mieszanek, w których postaci użytkowej zawsze występuje etyleno — bis — dwutiokarbaminian dwusodowy, wapniowy, magnezowy lub dwupotasowy w ilościach poprzednio podanych, osiąga się nieprzewidziane zwiększone działanie grzybobójcze i traktowana tymi środkami roślinność jest chroniona zasadniczo od chwili zastosowania w ciągu przedłużonego okresu czasu.

Takie zespolone szybkie i długofalowe działanie ochronne wywołuje zmniejszenie do minimum konieczności powtarzania traktowania

grzybobójczymi środkami i zwiększenie do maximum ochrony roślin przez zwiększenie wydajności.

Można także stosować produkty, otrzymywane sposobem według wynalazku, do wytwarzania suchych, trwałych mieszanin, stanowiących połączenie z innymi środkami szkodnikobójczymi. Takie postępowanie jest szczególnie korzystne, jeśli ma się do czynienia z wrażliwymi na wilgoć środkami szkodnikobójczymi. Mieszaniny przygotowuje się przez dodawanie do mieszalnika taśmowego lub tym podobnego produktów według wynalazku razem z innymi środkami szkodnikobójczymi, na przykład owadobójczymi, rozczobójczymi, aficydami i tym podobnym lub ich mieszaniną i mieszanie w celu otrzymania jednolitego produktu.

Przed bezpośrednim użyciem można produkt połączyć, z dającymi się zwilżać środkami, z cieczą do spryskiwania i tym podobnymi środkami, w taki sam sposób jak sześciowodnian. Na przykład skuteczna ciecz do spryskiwania składa się z 0,681 — 0,908 kg związków według wynalazku na 378,5 litrów wody i stosuje się ją na 40,47 arów roślinności. Można ją stosować na przykład do zwalczania Fusarium, powodującego gnicie ziemniaków i Rhizoctonia, Pythium i Fusarium, zakażającego młode pędy bawełny. Jest również skuteczna w zwalczaniu Venturia inagenalis na jabłkach, Helmithosporium na ziarnie, Peronospora tabacina na tytoniu, Diplocarpon rosae na różach i Alternaria solani i Phytophthora na kartoflach i innych. We wszystkich przypadkach nie stwierdzono zjawiska fitotoksyczności.

Inne zastosowanie związków, otrzymanych sposobem według wynalazku, polega na stosowaniu ich jako produktów wyjściowych do wytwarzania estrów kwasu etyleno — bis — dwutiokarbaminowego. Otrzymane estry wykazują aktywność grzybobójczą, wypróbowaną w badaniach na różnych organizmach. Wytwarzanie tych estrów oparte jest na reakcji o wzorze 4, w którym M oznacza sól, potas lub równoważną ilość wapnia i magnezu. Szczególnie korzystne jest stosowanie bezwodnych produktów przy wytwarzaniu estrów z chlorków, które łatwo hydrolizują w obecności wody w mieszaninie reakcyjnej. Hydroliza haloidku alkilowego prowadzi do powstania odpowiedniego alkoholu, który bardzo trudno oddzieli się od produktu. Oczyszczanie

estrów jest trudne, ponieważ na ogół nie można ich destylować. A więc stosując czyste, bezwodne etyleno — bis — dwutiokarbaminiany otrzymuje się estry o znacznie wyższym stopniu czystości od dotychczas otrzymywanych.

Innymi chemicznymi reakcjami, w których bardzo ważna jest bezwodna postać związków według wynalazku, są reakcje z chlorkami acylowymi i chlorkami sulfonowymi.

Zastrzeżenia patentowe

1. Środek grzybobójczy, zawierający etyleno — bis — dwutiokarbaminiany, w postaci trwałej, znamienny tym, że zawiera bezwodny etyleno — bis — dwutiokarbaminian dwusodowy, wapniowy, magnezowy lub dwupotasowy, o temperaturze topnienia co najmniej 200°C i rozpuszczalny w wodzie: sól cynkową, żelazową, miedziową lub manganową, lub ich mieszaniny w postaci na przykład siarczanów, lub chlorków lub etyleno — bis — dwutiokarbaminian cynku, żelaza, manganu lub miedzi, albo mieszaninę tych związków.
2. Środek według zastrz. 1, znamienny tym, że zawiera 1 — 15% nadmiaru bezwodnego etyleno — bis — dwutiokarbaminianu dwusodowego, wapniowego, magnezowego lub dwupotasowego w stosunku do ilości stechiometrycznej, wymaganej do reakcji z rozpuszczalną w wodzie solą cynkową, żelazową, miedziową lub manganową w postaci na przykład siarczanu lub chlorku.
3. Środek według zastrz. 1, znamienny tym, że zawiera bezwodny etyleno — bis — dwutiokarbaminian dwusodowy, wapniowy, magnezowy lub dwupotasowy i 75 — 95% etyleno — bis — dwutiokarbaminianu cynku, manganu, żelaza lub miedzi.
4. Sposób wytwarzania trwałego bezwodnego etyleno — bis — dwutiokarbaminianu dwusodowego, wapniowego, magnezowego, lub dwupotasowego, znamienny tym, że wprowadza się uwodniony etyleno — bis — dwutiokarbaminian dwusodowy, wapniowy, magnezowy lub dwupotasowy w postaci roztworu wodnego lub papki z wodą do naczynia reakcyjnego o temperaturze wyższej od zakresu temperatury topnienia tego bis — dwutiokarbaminianu na okres czasu tak długi, żeby została usunięta woda, znajdująca się w produkcie wyjściowym, bez stopienia otrzymanego bezwod-

nego bis — dwutiokarbaminianu, po czym usuwa się bezwodny produkt z naczynia reakcyjnego.

5. Sposób według zastrz. 4, znamienny tym, że reakcję odwodnienia prowadzi się w temperaturze 235 — 335°C w ciągu 5 — 60 sekund, po czym bezwodny produkt usuwa się z urządzenia reakcyjnego.

6. Sposób według zastrz. 4 i 5, znamienny tym, że proces odwodnienia prowadzi się w urządzeniu reakcyjnym, stanowiącym ogrzewany aparat odwadniający, w którym temperaturę utrzymuje się przez ciągłe zasysanie gorącym powietrzem o temperaturze około 235 — 335°C.

7. Sposób według zastrz. 4 — 6, znamienny tym, że reagent etyleno — bis — dwutiokarbaminian dwusodowy stosuje się w postaci sześciowodzianu, przy czym otrzymany produkt jest zasadniczo wolny od wody krystalizacyjnej.

8. Sposób według zastrz. 4 — 7, znamienny tym, że produkt wyjściowy w postaci wodnego roztworu wtryskuje się do urządzenia reakcyjnego.

9. Sposób według zastrz. 8, znamienny tym, że wtryskiwanie przeprowadza się za pomocą tarczowego rozpylacza wirującego z dużą szybkością.

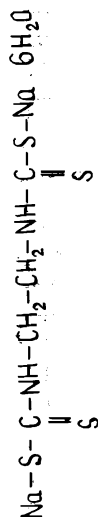
10. Sposób według zastrz. 7, znamienny tym, że uwodniony etyleno — bis — dwutiokarbaminian wprowadza się do urządzenia reakcyjnego w postaci wodnego roztworu, zawierającego 30 — 70% wagowych karbaminianu.

11. Sposób według zastrz. 10, znamienny tym, że roztwór uwodnionego karbaminianu podgrzewa się wstępnie do temperatury około 50 — 100°C przed wprowadzeniem do urządzenia reakcyjnego.

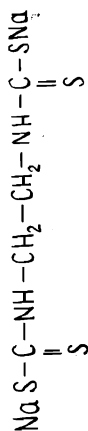
12. Sposób według zastrz. 7, znamienny tym, że uwodniony etyleno — bis — dwutiokarbaminian wprowadza się do urządzenia reakcyjnego w postaci papki w wodzie, przy czym cząstki jego mają bardzo małe wymiary.

Rohm & Haas Company

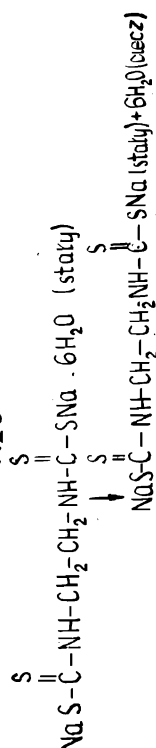
Zastępca: mgr Józef Kamiński
rzecznik patentowy



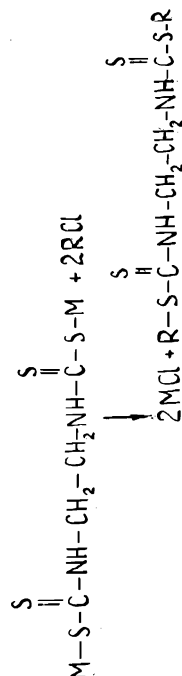
Wzór 1



Wzór 2



Wzór 3



Wzór 4.