



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU

K AUTORSKÉMU OSVEDČENIU

(22) Prihlášené 21 01 81
(21) (PV 421-81)

(40) Zverejnené 28 05 82

(45) Vydané 15 06 84

218084
(11) (B1)

(51) Int. Cl.³
C 07 F 13/00
A 01 N 55/02

(75)

Autor vynálezu

MACKO JOZEF ing. CSc., PEZINOK, FRAJŠTÁK PAVOL ing., HUTÁR
EDUARD ing., VAŇO JURAJ ing., VISKUP JÁN ing., BRATISLAVA

(54) Spôsob výroby komplexnej manganatozinočnatej soli kyseliny etylénbisditiokarbamidovej

Spôsob výroby komplexnej manganatozinočnatej soli kyseliny etylénbisditiokarbamidovej s vysokou stabilitou reakciou amónnej soli kyseliny etylénbisditiokarbamidovej s manganatými a zinočnatými soľami anorganických kyselín vo vodnom prostredí. Reakcia prebieha pri teplotách 20 až 50 °C za postupného zmiešavania jednotlivých reakčných komponentov v časovom intervale prevyšujúcom 30 minút a vzniknutý produkt, ktorého viac ako 50 % tvoria častice väčšie ako 40

mikrometrov sa filtráciou oddelí od matečného roztoku, rozplaví vo vode na suspenziu a podrobí mokrému mletiu na veľkosť častíc do 32 mikrometrov v najmenej 60 %-tách produktu, takto získaný produkt sa rozprašovaním sušením vysuší na substrát s obsahom vody do 10 % a následne vákuovo dosuší za miešania pri teplote neprevyšujúcej 100 °C a vákuu 0,133 až 4,0 kPa na produkt s obsahom vody 0,2 až 2,0 %.

Predmetom vynálezu je spôsob prípravy komplexnej manganatozinočnatej soli kyseliny etylénbisditiokarbamidovej reakciou amónnej soli kyseliny etylénbisditiokarbamidovej s manganatými a zinočnatými soľami anorganických kyselín.

Ditiokarbamidové fungicídy zostávajú v súčasnej modernej fytofarmácii dôležité a nenahraditeľné miesto. Podľa zastúpenia kovov v molekule menia sa nielen ich biologické, ale aj chemické vlastnosti. Výraznou a neželanou vlastnosťou je ich znížená stabilita, pričom práve menej stabilné zlúčeniny majú často žiadúcejšie biologické vlastnosti.

Zvýšenie stability ditiokarbamidových fungicídov je predmetom viacerých patentov. Je známy napr. spôsob zvýšenia stability manebu urotropínom (USA pat. č. 2,974.156), zlúčeninami Cu^I (DAS 1,793.103), 1,8–3,6-diendometylén-1,3,6,8-tetraazacyklodekánom (DAS 1,593.282), alebo alkanolamínmi (francúzsky pat. č. 2,071.293). Vznik mankozebu – manganatozinočnateho komplexu kyseliny etylénbisditiokarbamidovej bol tiež podmienený jeho zvýšenou stabilitou so súčasným zlepšením biologického prejavu. Ale i pri tomto prípravku zostáva otázka stability naďalej na poprednom mieste. Zvýšenie stability mankozebu dosahuje sa napríklad urotropínom (britský pat. č. 1,000.137, DAS 1,234.704, francúzsky pat. č. 1,326.689), alebo rôznym spôsobom pridávania vodorozpustných solí mangánu a zinku k vodnému roztoku kyseliny etylénbisditiokarbamidovej (USA pat. č. 3,869.486). Napriek tomu popísané postupy nezabezpečujú vyhovujúcu stabilitu prípravkov na báze mankozebu.

Teraz sa zistilo, že komplexnú manganatozinočnatú soľ kyseliny etylénbisditiokarbamidovej s vysokou stabilitou možno pripraviť reakciou amónnej soli kyseliny etylénbisditiokarbamidovej s manganatými a zinočnatými soľami anorganických kyselín vo vodnom prostredí, spôsobom podľa vynálezu.

Podstata vynálezu spočíva v tom, že reakcia prebieha pri teplotách 20 až 50 °C za postupného zmiešavania jednotlivých reakčných komponentov v časovom intervale prevyšujúcom 30 minút. Vzniknutý produkt, ktorého viac ako 50 % hmot. tvoria častice väčšie ako 40 mikrometrov sa filtráciou oddelí od matečného roztoku, rozplaví vo vode na suspenziu a podrobí mokrému mletiu na veľkosť častíc do 32 mikrometrov v najmenej 60 % -tách hmot. produktu. Takto získaný produkt sa rozprašovacím sušením vysuší na substrát s obsahom vody do 10 % hmot. a následne vákuovo dosuší za miešania pri vákue 0,133 až 4,0 kPa a teplote neprevyšujúcej 100 °C na produkt s obsahom vody 0,2 až 2,0 % hmot.

Spôsobom podľa vynálezu získa sa produkt s vysokým obsahom účinnej látky v rozmedzí 90 až 95 % teórie.

Spôsob podľa vynálezu v kombinácii so spôsobom prípravy amónnej soli kyseliny etylénbisditiokarbamidovej chránený čs. autorským osvedčením č. 197.196 zabezpečuje vy-

sokú kvalitu prípravku na báze mankozebu so súčasne nízkym obsahom etyléntiomočoviny na úrovni 0,1 %.

Na posúdenie stability a akosti prípravku, čo sa týka obsahu etylénmočoviny (ETU) je možné použiť viaceré kritériá.

Podľa posledného doporučenia FAO (Špecifikácia 31/1/S/8 z 3. 6. 1979) pre mankozeb technický platí, že obsah účinnej látky musí byť minimálne 85 % a obsah ETU nemá byť vyšší ako 0,5 % (limitný obsah ETU nie je zatiaľ stanovený).

Pre finálny prípravok – dispergovateľný prášok – podľa FAO (Špecifikácia 34/3/S/8 z 5. 6. 1979) platí pre stabilitu pri urýchlených skladovacích skúškach (skladovanie počas 14 dní pri teplote 54 ° ± 2 °C, zrovnateľný test skladovania počas 2 rokov pri normálnej teplote), že obsah účinnej látky nesmie poklesnúť nižšie než na 90 % pôvodného obsahu. Obsah ETU nie je určený.

Niektoré, na trhu dostupné prípravky rôznych zahraničných firiem, majú určité parametre deklarované. Tak napr. pre prípravok na báze mankozebu s označením POLICAR MZ sa deklaruje stabilita tak, že sa zaručuje max. 2,5 % -ná strata na obsahu účinnej látky po dobu 12 mesiacov skladovania pri normálnej teplote, pri prípravku NEMISPOR sa limituje obsah ETU max. na 0,3 %.

V skutočnosti pri rôznych prípravkoch na báze mankozebu pokles obsahu účinnej látky počas vyššie spomínaných urýchlených skladovacích skúšok sa pohybuje v rozmedzí 3,4 až 8,5 %, pri obsahu ETU od 0,08 do 1,3 %. Pokles obsahu účinnej látky pri prípravku zhotovenom podľa vynálezu neprestúpil počas urýchlených skladovacích skúšok hranicu 3,3 % pri súčasnom obsahu ETU do 0,2 %, čo je jasne pod priemerom väčšiny známych, na trhu dostupných prípravkov.

Spôsob podľa vynálezu ilustruje, ale neobmedzuje nasledovný príklad.

Príklad

Do 250 l smaltovaného kotla s kotvovým miešadlom, opatreného teplomerom a vyhrievacím plášťom sa vlialo 75 kg vody, 49,3 kg 37,5 % -nej amónnej soli kyseliny etylénbisditiokarbamidovej a teplota obsahu kotla sa teplovodným okruhom do plášťa kotla upravia na 30 °C. Z odmerky sa potom za miešania pridalo postupne v priebehu 1,5 h 49,6 kg roztoku síranov mangánu a zinku obsahujúceho 10,2 kg MnSO₄ a 2,15 kg ZnSO₄. Obsah reakčného kotla sa pri teplote 30–35 °C miešal ešte 2 h a potom sa na odstredivke odfiltroval a na filtri premyl 250 l studenej vody. Získalo sa 30 kg mokrého koláča s obsahom sušiny 65 %. Produkt čo do veľkosti častíc mal nasledovnú sitovú analýzu:

Veľkosť sita v mm	Zvyšok na site v %
0,125	0,55
0,063	13,09
0,040	45,68
0,032	12,25
Spolu	71,57

K mokrému koláču sa pridalo 40 kg vody a vytvorená vodná suspenzia sa za miešania zomlela na vertikálnom perlovom mlyne. Pomletá vodná suspenzia vykazovala v sitovej analýze nasledovnú skladbu veľkosti častíc:

Veľkosť sita v mm	Zvyšok na site v %
0,125	0,07
0,063	0,82
0,040	10,22
0,032	12,09
Spolu	23,20

Takto pripravená vodná suspenzia mankozebu sa vysušila na rozprašovacej sušiarňi, pričom sa získalo 17,4 kg technického mankozebu s obsahom 89,4 % účinnej látky, 0,1 % etyléntiomochoviny a 5,2 % vody a potom sa za miešania dosušila v priebehu 5 h pri vákuu 1,33 kPa a teplote 70 °C. Získalo sa 16 kg mankozebu, ktorý vykazoval 92,7 % obsah účinnej látky, 0,1 % etyléntiomochoviny a 0,6 % vody.

PREDMET VYNÁLEZU

Spôsob výroby komplexnej manganatozinočnej soli kyseliny etylénbisdiitiokarbamidovej s vysokou stabilitou reakciou amónnej soli kyseliny etylénbisdiitiokarbamidovej s manganatými a zinočnatými soľami anorganických kyselín vo vodnom prostredí, vyznačený tým, že reakcia prebieha pri teplotách 20 až 50 °C za postupného zmiešavania jednotlivých reakčných komponentov v časovom intervale prevyšujúcom 30 minút a vzniknutý produkt, ktorého viac ako 50 % hmotnostných tvoria častice väčšie ako 40 mikrometrov

sa filtráciou oddelí od matečného roztoku, rozplaví vo vode na suspenziu a podrobí mokrému mletiu na veľkosť častíc do 32 mikrometrov v najmenej 60 %-tách hmotnosti produktu, takto získaný produkt sa rozprašovacím sušením vysuší na substrát s obsahom vody do 10 % hmotnostných a následne vákuovo dosuší za miešania pri teplote neprevyšujúcej 100 °C a vákuu 0,133 až 4,0 kPa na produkt s obsahom vody 0,2 až 2,0 % hmotnostných.