

Prezenta invenție se referă la procedeul de obținere a unui material granulat desprăfuit care conține tetrahidro-3,5-dimetil-1,3,5-tiadiazin-2-tionă (I) obținut prin reacția între metilamină (II), sulfură de carbon (III) și formaldehidă (IV) sau prin reacția între sarea de metilamoniu a acidului N-metil-ditiocarbaminic (V) și formaldehidă (IV).

Pe lângă aceasta invenția se referă la procedeul de obținere a acestui material și la procedeul de dezinfectare a solului, contra nematozilor și ciupercilor de sol.

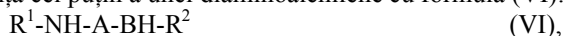
Din publicații se cunoaște obținerea tiazinderivaților, ca tetrahidro-3,5-dimetil-1,3,5-tiadiazin-2-tionă (I) sub formă de material granulat, care se realizează prin transformarea eduțiilor în prezența emulgatorului (emulgatorul PP150) și a sulfatului de zinc [1]. Materialul al granulat obținut astfel conține 10% de granule cu diametrul de la 200 până la 300 m, 79% granule cu diametrul de la 100 până la 200 m și 11% granule cu diametrul mai mic de 100 m. Însă la realizarea acestui procedeu, ca urmare a folosirii sării neorganice și a emulgatorului, pot surveni greutăți la înlăturarea soluțiilor-mamă apoase.

Este cunoscută o substanță care conține tetrahidro-3,5-dimetil-1,3,5-tiadiazin-2-tionă care se aplică în agricultură pentru dezinfectarea solului, combaterea nematozilor, plantelor ce încolțesc și ciupercilor de sol [2]. Sunt descrise aplicarea substanței date, procedeele de obținere, dezinfectarea solului și combaterea nematozilor.

Cu ajutorul procedeelelor cunoscute această substanță se obține sub formă de praf fin mărunțit conținând metilizotiocianat care se descompune rapid și se elimină, fiind ineficientă prin aplicarea ei.

Problema pe care o rezolvă invenția dată constă în elaborarea unui procedeu mai simplu de obținere a tetrahidro-3,5-dimetil-1,3,5-tiadiazin-2-tionei (I) sub formă de material granulat.

Problema pusă se rezolvă prin procedeul de obținere a unui material granulat desprăfuit din tetrahidro-3,5-dimetil-1,3,5-tiadiazin-2-tionă (I) prin reacția între metilamină (II), sulfură de carbon (III) și formaldehidă (IV) sau prin reacția între sarea de metilamoniu a acidului N-metil-ditiocarbaminic (V) și formaldehidă (IV), care se realizează în prezența cel puțin a unei diaminoalchilene cu formula (VI):



în care R<sup>1</sup> și R<sup>2</sup> sunt, fiecare independent, hidrogen sau grupa C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-alchilică, iar A este puntea 1,2-etilenică, 1,3-propilenică sau puntea 1,4-butilenică, totodată aceste punți pot conține de la 1 la 4 grupe C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-alchilice.

În varianta de preferință reacția se realizează în prezența tetrahidro-3,5-dimetil-1,3,5-tiadiazin-2-tionei fin dispersate. Totodată se aplică cel puțin o diaminoalchilenă cu formula VI conform revendicării 1, R<sup>1</sup> și R<sup>2</sup>, fiecare independent, fiind hidrogen, metil sau etil și A puntea etilenică, care poate la rândul său purta 1 sau 2 grupe de metil sau etil.

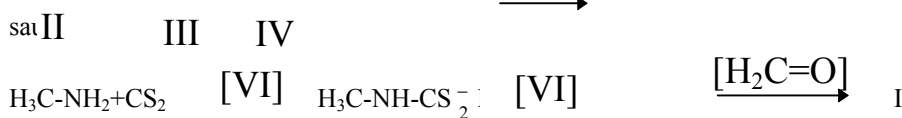
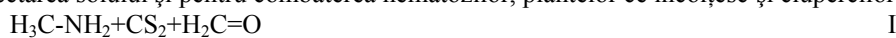
Reacția la fel poate fi realizată în prezența diaminoalchilenei 0,2-5 % mol. cu formula VI conform revendicării 1, în raport cu metilamina (II).

Tetrahidro-3,5-dimetil-1,3,5-tiadiazin-2-tionă fin dispersată se aplică în cantitate de 1,5-10 % mol. în raport cu sarea de metilamoniu a acidului N-metil-ditiocarbaminic (V) sau în formă de suspensie apoasă. Boabele sunt de mărime mai mică decât 10 m.

Se solicită și un procedeu de dezinfectare a solului ce prevede prelucrarea solului cu derivații tiadiazinei în formă de granule în cantitate eficientă, caracterizat prin aceea că în calitate de derivați ai tiadiazinei în formă de granule se utilizează materialul granulat practic fără praf.

Se propune un procedeu de combatere a nematozilor, plantelor ce încolțesc și ciupercilor de sol, ce prevede prelucrarea solului cu derivații tiadiazinei în formă de granule în cantitate eficientă, caracterizat prin aceea că în calitate de derivați ai tiadiazinei în formă de granule se utilizează materialul granulat desprăfuit.

Se solicită aplicarea materialului granulat desprăfuit din tetrahidro-3,5-dimetil-1,3,5-tiadiazin-2-tionă pentru dezinfectarea solului și pentru combaterea nematozilor, plantelor ce încolțesc și ciupercilor de sol.



Procedeu II putea baza pe aceea V cantități neînsemnate de comp. IV diaminoalchenic în reacția de schimb cu metilamina ar concura între ele și ca urmare, dacă radicalii R<sup>1</sup> și R<sup>2</sup> concomitent sunt hidrogen, s-ar putea forma, de exemplu, "dimeri" cu formula VII sau "polimeri" superiori ai substanței active

VII

Cu ajutorul compușilor diaminoalchenici, în care R<sup>1</sup> și R<sup>2</sup> nu sunt hidrogen, s-ar putea obține, de exemplu, produse intermediare cu următoarea structură VIII.

VIII

Compușii diaminoalchenici, în care nici R<sup>1</sup> și nici R<sup>2</sup> nu sunt hidrogen, ar putea, probabil reacționa cu structura IX.

IX



În afară de produsele secundare posibile arătate mai sus nu se exclude posibilitatea obținerii și a altor structuri.

O importanță primordială, însă, are acel fapt că și produsele secundare posibile, precum și însuși substanța activă ar poseda capacitatea de a elimina metil-izotiocianat. Astfel, însuși produsele secundare, fiind utilizate sub formă de material granulat, de asemenea, ar putea favoriza creșterea eficienței.

Obținerea materialului granulat respectiv ar putea fi explicată prin acele circumstanțe că prezența produselor secundare, care au probabil structura arătată mai sus, cu toate că este, pe de o parte, suficientă pentru a împiedica cristalizarea "programată", pe de altă parte, însă astfel de compuși sunt atât de asemănători după proprietățile sale cu însuși substanța activă, că pot forma materialul granulat cerut.

Procedul propus conform invenției se realizează, de obicei, în soluție apoasă sau cu ajutorul sintezei într-o etapă, sau el este realizat în două etape.

La derularea reacției într-o etapă se operează, de regulă, în modul următor: la început soluția apoasă de metilamină și diaminoalchilenă se prelucrează cu sulfură de carbon, apoi se adaugă soluția apoasă de formaldehidă analogic modului, descris în [2].

La desfășurarea reacției în 2 etape se operează, de regulă, în felul următor: la început soluția apoasă de metilamină și diaminoalchilenă se prelucrează cu sulfura de carbon, apoi din soluția carbamatului V obținut se înlătură excesul de sulfură de carbon, apoi soluția prealabil purificată pe această cale se adaugă la soluția apoasă de formaldehidă.

Deoarece aceste reacții sunt însoțite de degajare de căldură, adică sunt exotermice, iar pe de altă parte, atât procesul intermediar, cât și substanța activă se caracterizează prin instabilitate termică, se recomandă de coborât temperatura reacției prin răcire.

Reacțiile sus-indicate decurg de obicei la temperatură mai mare de 10°C cu o viteză suficient de mare. La temperatura mai mare de 50°C are loc formarea destul de evidentă a produselor nedorite de descompunere. Din această cauză aceste reacții se desfășoară, de obicei, în gama de temperaturi cuprinsă între 10 și 40°C, preferabil 15 și 30°C.

Dacă în reacția într-o etapă eduției II și III se folosesc după posibilități în cantități stoichiometrice unul în raport cu altul, atunci la sinteza realizată în două etape, sulfura de carbon (III) se utilizează, ca regulă, în exces.

Indiferent de metoda realizării reacției formaldehida se utilizează de asemenea cu un exces neesențial în raport cu cantitatea de metilamină (II). Ținând cont de utilizarea conform invenției se examinează compușii diaminoalchilenici cu formula VI, în care substituenții au următoarea valoare:

$R^1$  și  $R^2$ , fiecare independent, este hidrogen și

$C_1$ - $C_4$ -alchil, ca metil, etil, propil 1-metiletil, butil, 1-metilpropil, 2-metilpropil și 1,1-dimetiletil, preferabil hidrogen, metil și etil, în primul rând hidrogen și metil;

A este puntea 1,2-etilenică, puntea 1,3-propilenică sau puntea 1,4-butilenică, totodată aceste punți pot purta de la 1 la 4 grupe  $C^1$ - $C^4$ -alchilice indicate mai sus, preferabil 1 sau 2 grupe de metil.

Compușii diaminoalchilenici preferabili cu formula VI sunt:

1,2-diaminoetilena, 1-(N-metilamino)-2-aminoetilena, 1,2-di-(N-metilamino)etilena, 1,2-diaminopropilena, 1-(N-metilamino)-2-aminopropilena, 1,2-(N-metilamino)propilena, 1,3-diaminopropilena, 1-(N-metilamino)-3-aminopropilena, 1,3-di-(N-metilamino)propilena, 1,2-diaminobutilena, 1-(N-metilamino)-2-aminobutilena, 1,2-(N-metilamino)-3-aminobutilena, 2,3-di-(N-metilamino)butilena, 1,4-diaminobutilena, 1-(N-metilamino)-4-aminobutilena și 1,4-(N-metilamino)butilena.

Cea mai preferabilă este utilizarea 1,2-diaminoetilenei, 1-(N-metilamino)-2-aminoetilenei, 1,2-di-(N-metilamino)etilenei, 1,2-diaminopropilenei, 1,2-di-(n-metilamino)propilenei și 1-(N-metilamino)-2-aminopropilenei, în plus se pot utiliza atât însuși compușii în stare pură, precum și amestecurile acestor compuși.

De obicei, în amestecul reactant se adaugă de la 0,1 la 10 % mol. diaminoalchilenă (VI) în raport cu cantitatea de metilamină (V) utilizată preferabil, aceste adaosuri constituind 0,2-5 % mol., în primul rând 0,5-1,5 % mol.

Afară de aceasta, datorită introducerii adaosurilor suplimentare de cristale de amorsare în acest proces se poate în modul cunoscut de influențat asupra dimensiunilor granulelor. Astfel, de exemplu, când este o foarte mare cantitate în raport cu eduția de cristale de amorsare s-ar putea conta pe obținerea granulelor mici, în timp ce o foarte mică cantitate de cristale de amorsare ar permite obținerea granulelor de dimensiuni mai mari.

În calitate de cristale de amorsare se utilizează tetrahidro-3,5-dimetil-1,3,5-tiadiazin-2-tiona (I) fin dispersată în cantitate de la 1,5 la 10 % mol., preferabil de la 2,5 la 7,5 % mol., înainte de toate de la 3 la 6 % mol. în raport cu V, totodată se utilizează cristale de amorsare cu dimensiunile boabelor (diametrul) mai mic de 100 m. De obicei 90% boabe trebuie să posede dimensiunile în limitele de la 50 până la 5 m.

Cel mai preferabil este o astfel de alegere a dimensiunilor boabelor, în care, la toate 100% ar fi mai mici de 100 m, mai concret, ca aproximativ 90% să aibă dimensiunile de la 50 până la 5 m și aproximativ 10% să fie mai mici de 5 m.

Pentru a atinge repartizarea uniformă maxim posibilă a cristalelor de amorsare în amestecul reactant, începând din momentul introducerii lor, adăugarea cristalelor de amorsare în mediul reactant se realizează preferabil sub formă de suspensie apoasă.

Această suspensie de cristale de amorsare se adaugă la soluția apoasă de formaldehidă atât la derularea reacției într-o etapă, cât și în reacția de schimb, efectuată în 2 etape.

Asupra mărimii granulelor, obținute conform procedurii din invenție, pe lângă acțiunea cu ajutorul adaosurilor de cristale de amorsare și alegerii cantității respective a diaminoalchilenei VI, se poate influența de asemenea și cu

- viteza introducerii substanțelor care participă la reacție (soluția de formaldehidă la realizarea reacției într-o etapă, respectiv a soluției de carbamat în reacția de schimb, desfășurată în două etape);

- intensivitatea agitării substanțelor participante la reacție în reacția de schimb și

- durata agitării substanțelor, care participă în reacție după adăugarea soluției de formaldehidă la desfășurarea reacției într-o etapă, respectiv soluției de carbamat în reacția de schimb realizată în 2 etape, totodată mărimile indicate în virtutea dependenței lor de cantitatea substanțelor utilizate în reacție, de forma geometrică a vasului reactant și de metoda agitării trebuie să se determine conform principiilor unanim acceptate cunoscute fiecărui specialist. Este vorba despre următoarea interdependență bine cunoscută:

- Cu cât viteza de introducere a adaosurilor substanțelor reactante este mai mare, cu atât sunt mai mici dimensiunile granulelor, care se obțin.

- Cu cât este mai intensă agitarea substanțelor reactante, cu atât dimensiunile granulelor obținute sunt mai mici, totodată efectul de măcinare poate aduce la aceea că produsul va conține o cantitate mare de particule foarte mici, ca urmare, în produs după uscare se poate forma praf.

- Cu cât agitarea după terminarea adaosurilor continuă mai mult, cu atât efectul de măcinare este mai mare și ca urmare cu atât mai multe particule mici vor fi în produs.

Materialul granulat care se obține conform procedurii invenției este potrivit pentru utilizare conform metodicii cunoscute în calitate de substanță activă la dezinfectarea solului.

Exemple de realizare a invenției.

*Exemplul 1.* Amestecul, care conține 111 g metilamină, 4,37 g etilendiamină, 1,24 g N-metiletiletilendiamină și 520 g apă, se trata agitând cu 140,5 g sulfat de carbon în gama de temperaturi de la 20 până la 30°C. După terminarea adaosului amestecul reactant se agită în decurs de 2 ore la 25°C și apoi se adaugă apă până la volumul de 800 ml. Apoi soluția astfel obținută se adaugă la o temperatură de 30-50°C în amestecul pregătit din 410 g soluție de 30% de formaldehidă și 400 ml apă.

Materialul granulat tetrahidro-3,5-dimetil-1,3,5-tiadiazin-2-tionă obținut se separă din soluția-mamă, se spală și se usucă. Diametrul a 80% din granulele obținute constituia de la 400 până la 500 m.

*Exemplul 2.* Analogic modului descris în exemplul 1, la început la temperatura de 30-50°C din 293,7 g soluție de 40% metilamină (în apă, corespunzător 117,5 g metilamină) și 2,25 g etilendiamină în 300 ml apă prin adăugarea a 157,8 g sulfură de carbon s-a pregătit soluția de ditiocarbamat. După eliminarea sulfurii de carbon, care n-a reacționat, se adaugă apă până la obținerea unui volumul de 800 ml.

După adăugarea soluției astfel obținute în amestecul din 322 g soluție apoasă de 40% formaldehidă, care conținea 15 g cristale de amorsare cu următoarele dimensiuni ale boabelor: 100% mas. - mai mici de 100 m, aproximativ 90% mas. - în limitele de la 50 la 5 m și aproximativ 10% mas. - mai mici de 5 m, și 900 ml apă, s-a obținut (după separare, purificare și uscare) materialul granulat tetrahidro-3,5-dimetil-1,3,5-tiadiazin-2-tionă cu diametrul granulelor 100% mas. - mai mici de 400 m, aproximativ 90% mas. aveau diametrul în limitele de la 400 la 100 m și la mai puțin de 10% mas. diametrul era mai mic de 100 m.

*Exemplul 3.* Pentru combaterea nematozilor, buruienilor și ciupercilor de sol la început printr-o prelucrare corespunzătoare a solului se crea o structură de glomerule, adică solul era pregătit pentru semănat sau răsădirea plantelor. Totodată este necesar să urmărim ca la prelucrarea solului el să aibă umiditate destulă, preferabil o hidroscopicitate corespunzătoare de 50-60%.

Pentru prelucrarea solului s-a utilizat un material granulat (în continuare material granulat) obținut conform exemplului 1 tetrahidro-3,5-dimetil-1,3,5-tiadiazin-2-tionă.

Pentru prelucrarea solului materialul granulat era uniform repartizat pe suprafața pământului în cantitate de 40 g/m<sup>2</sup>. Nemijlocit după pulverizare materialul granulat preferabil este introdus prin freză la una și aceeași adâncime, preferabil 20 cm. Apoi solul puțin era săpat.

Pentru prelucrarea solului se alege temperatura solului 12-18°C (la adâncime de 10 cm).

Pentru o reprelucrare a solului între aceste reprize în funcție de temperatura solului se menținea termenul de la 13 până la 20 zile.

Înainte de reprelucrare cu ajutorul Crestestului se convingeau că în sol nu se conțin resturi ale începutului activ de material granulat introdus în ea. Pentru crestest au fost încolțite semințele cresonului în modelele solului prelucrat și neprelucrat. Solul prelucrat iarăși a fost cultivat după ce semințele cresonului rapid și odată au început să crească la fel ca și în solul neprelucrat.

*Exemplul 4.* Prelucrarea ulterioară a suprafețelor:

a) Combaterea buruienilor încolțitoare la încolțirea semințelor de tutun.

Pentru încolțirea semințelor de tutun solul mai întâi se prelucra pentru înlăturarea semințelor încolțitoare de buruiene astfel, precum este expus în compartimentul I și după un timp stabilit expectativ se semănau semințele de tutun. Totodată pe 1m<sup>2</sup> de suprafață încolțeau 371 de semințe de tutun, iar numărul buruienilor încolțitoare și formate constituia 51 plante pe m<sup>2</sup>. Totodată pe suprafețele de cercetare comparabile, neprelucrate cu materialul granulat, cantitatea semințelor încolțite de tutun constituia 103 pe m<sup>2</sup>, iar numărul buruienilor încolțite constituia 3347 pe m<sup>2</sup>,

adică prelucrarea și nimicirea buruienilor încolțitoare cu materialul granulat constituia 98,5%, dar cantitatea semințelor încolțite de tutun s-a mărit de 4 ori.

b) Combaterea ciupercilor de sol *Plasmooliophora brassicae* la cultivarea varzei albe. La cultivarea varzei albe pentru combaterea ciupercilor de sol *Plasmooliophora brassicae* inițial se prelucra astfel precum este descris în compartimentul I și după expectarea timpului stabilit pe suprafețele prelucrate se răsădeau rasade de varză. Concomitent răsada varzei se răsădea pe suprafețe neprelucrate cu materialul granulat. Totodată pe suprafețele neprelucrate 60,7% de plante de varză erau infectate de ciupercile *Plasmooliophora brassicae*, dar pe suprafețele prelucrate cu materialul granulat de ciuperci erau infectate numai 4,3% de plante de varză, adică coeficientul activității utile de prelucrare constituia 92,9%.

Masa medie a varzei albe recoltate pe suprafețele prelucrate era mai mare cu 31% în comparație cu varza cultivată pe suprafețele neprelucrate.

c) Combaterea nematozilor de rădăcină haloformabilă la cultivarea morcovului.

Pentru cultivarea morcovului suprafețele pentru combaterea nematozilor de rădăcină haloformabilă *Meloidogyne spp.*, inițial se prelucra astfel, precum este descris în compartimentul I și după expirarea termenului stabilit pe suprafețele prelucrate se semăna morcovul. Concomitent morcovul se semăna și pe suprafețele neprelucrate cu materialul granulat.

La compararea morcovului cultivat pe suprafețele prelucrate s-a constatat că pe fiecare plantă erau în număr de numai 0,07 hal., iar pe fiecare plantă, cultivată pe suprafața neprelucrată erau în număr de 13,3 hal., adică rezultatul combaterii nematozilor de rădăcină haloformabilă constituia 99,5%.