



Patent dodatkowy
do patentu _____

Zgłoszono: 07.XI.1963 (P 102 932)

Pierwszeństwo: 28.III.1963 Szwajcaria

Opublikowano: 10.V.1967

Kl. 45 1, 9/36

MKP ~~4-11~~

UKD 632.951.2:
547.953

A01 m 9/36

~~E 21 d 23/00~~

Twórca wynalazku

i

Ciba Soci te Anonyme, Bazylea, (Szwajcaria)

Właściciel patentu

Środek o przedłużonym działaniu do zwalczania szkodników

1

Wiadomo, że aktywność środków do zwalczania szkodników zawierających jako substancję czynną biocydowy organiczny ester kwasu fosforowego, na przykład fosforan-0,0-dwumetylodwuchlorowiny lub jego pochodne, oraz subtelnie rozdrobniony kwas krzemowy jako nośnik, lub czynnik dyspergujący ewentualnie emulgujący, zmniejsza się z biegiem czasu, na przykład przy przechowywaniu. Przedłużenie okresu aktywności tego rodzaju środków jest problemem o dużym znaczeniu praktycznym.

Przedmiotem wynalazku jest środek o przedłużonym działaniu do zwalczania szkodników, który zawiera mieszaninę fosforanu-0,0-dwumetylodwu-chlorowiny lub stanowiącą substancję czynną z subtelnie rozdrobnionym kwasem krzemowym jako nośnikiem i bezwodnikiem organicznego kwasu mono- lub dwukarboksylowego, albo ze środkiem dyspergującym lub emulgującym, bezwodnikiem organicznego kwasu mono- lub dwukarboksylowego oraz ewentualnie z obojętnym w stosunku do substancji czynnej rozpuszczalnikiem organicznym.

Środek według wynalazku może zawierać obok nośnika lub substancji dodatkowych np. czynników dyspergujących lub emulgujących, również przeciwutleniacze i rozpuszczalniki organiczne, zwłaszcza te, których temperatury wrzenia wynoszą ponad 100°C.

Jako przeciwutleniacze można stosować znane związki alifatyczne i aromatyczne, jak np. glikol,

2

1,2-propylenowy 2,6-dwu-III rzęd.-butylofenol, 2,6-dwu-III rzęd.-butylo-p-krezol, butylohydroksyanizol, bis-(3,5-dwu-III rzęd.-butylo-4-hydroksyfenylo)-metan, alkohol 3,5-dwu-III rzęd. butylo-4-hydroksybenzylowy, alkohol 3,5-dwuizopropyl-4-hydroksybenzylowy, jak również związki fenylowe, jak hydrochinon, rezorcyna, pirogallol, ester kwasu galusowego, zwłaszcza ester etylowy kwasu galusowego.

Jako niejonowe środki emulgujące lub dyspergujące wchodzi w grę produkty kondensacji alifatycznych alkoholi, amin lub kwasów karboksylowych o długim łańcuchu, zawierającym 10—30 atomów węgla z tlenkiem etylenu, jak: produkt kondensacji alkoholu oktaacylowego z 20—30 molami tlenku etylenu lub technicznej oleiloaminy z 15 molami tlenku etylenu lub dodecylomerkaptanu z 12 molami tlenku etylenu. Spośród anionoaktywnych czynników emulgujących można wymienić sól sodową sulfoestru alkoholu dodecylowego, sól sodową kwasu dodecylobenzenosulfonowego, sól potasową lub trójetanoloaminową kwasu oleinowego lub abietynowego lub mieszaniny tych kwasów ewentualnie sól sodową kwasu sulfonaf-tenowych.

Środek szkodnikobójczy może zawierać takie organiczne rozpuszczalniki, jak na przykład frakcje oleju mineralnego wrzącego w temperaturach wysokich lub średnich, zwłaszcza powyżej 100°C, jak olej do silników Diesla, nafta, olej smołowy, oleje

pochodzenia roślinnego lub zwierzęcego, węglowodory cykliczne, jak alkilowany naftalen, tetrahydronaftalen, mieszanina ksylenów oraz ewentualnie ketony, estry, chlorowane węglowodory, jak czterochloroetan, trójchloroetylen lub trój- albo czterochlorobenzen.

Przy stosowaniu środka według wynalazku w postaci preparatów do rozpylania lub rozsiewania można wprowadzać jako dalsze substancje dodatkowe stałe nośniki, na przykład talk, kaolin, bentonit, mąkę kukurzy, mąkę drzewną i inne materiały pochodzenia roślinnego. Celowe jest również wytwarzanie preparatu w postaci granulowanej.

Do stosowania jako nośnikiem ewentualnie ze środkami dyspersyjnymi lub emulgującymi nadają się bezwodniki kwasów maleinowego, itakonowego, propionowego, masłowego, bursztynowego, glutarowego, ftalowego, benzoowego, krotónowego, zwłaszcza zaś bezwodnik kwasu octowego.

Oprócz wymienionych wyżej związków można również stosować mieszane bezwodniki kwasów na przykład: $\text{CH}_3\text{-CO-O-COC}_2\text{H}_5$ — bezwodnik kwasu octowego i kwasu propionowego, $\text{CH}_3\text{-CO-O-COC}_6\text{H}_5$ — bezwodnik kwasu octowego i kwasu benzoowego, $\text{CH}_3\text{-CO-O-COOC}_2\text{H}_5$ — mieszany bezwodnik kwasu octowego i monoetylowego estru kwasu węglowego, jak również bezwodnik kwasu Δ^4 -tetrahydroftalowego.

W podanych poniżej przykładach części oznaczają części wagowe, procenty — procenty wagowe, temperatury są podane w stopniach Celsjusza.

Przykład I. 4 g fosforanu 0,0-dwumetylodwuchlorowinyli miesza się z 1 g a) bezwodnika kwasu maleinowego, b) bezwodnika kwasu ftalowego, c) bezwodnika kwasu benzoowego, d) bezwodnika kwasu octowego, e) bezwodnika kwasu bursztynowego. W przypadku a), c) i d) otrzymuje się roztwory, w przypadku b) i e) — mieszaniny.

Każdy z otrzymanych roztworów lub mieszanin w ilości 5 g miesza się z 3 g subtelnie rozdrobionego kwasu krzemowego, znajdującego się w handlu pod nazwą „Hisil”, zawierającego około 6% wody, zatapia w ampułkach i przechowuje przez 31 dni w temperaturze 20°, 35° oraz 50°. Następnie oznacza się ubytek procentowy w poszczególnych preparatach, zawierających bezwodniki wymienione w punktach a) do e), fosforanu 0,0-dwumetylodwuchlorowinyli.

Jako preparat porównawczy stosuje się tak zwany preparat K. Jest to mieszanina 4 g fosforanu 0,0-dwumetylodwuchlorowinyli, 3 g wyżej opisanego nośnika w postaci kwasu krzemowego („Hisil”), lecz bez dodatku bezwodnika kwasowego lub innego związku dodawanego w celu przedłużenia aktywności składnika czynnego. Wyniki podane są w tablicy.

Podobnie dobre wyniki otrzymuje się, gdy bezwodnik wymieniony pod d) miesza się przed dodaniem fosforanu z subtelnie rozdrobionym nośnikiem w postaci kwasu krzemowego, wskutek czego następuje w nośniku wiązanie materiałów podlegających rozkładowi, następnie mieszaninę nośnik-bezwodnik ogrzewa się do temperatury 100—150° pod zmniejszonym ciśnieniem wynoszą-

Bezwodnik kwasu, dodawany do preparatu szkodnikobójczego	Ubytek procentowy substancji czynnej po przechowywaniu w ciągu jednego miesiąca w temperaturze		
	20° C	35° C	50° C
K nie zawiera bezwodnika	18,7	28,3	44,1
a) bezwodnik kwasu maleinowego	10,5	10,5	24,4
b) bezwodnik kwasu ftalowego	6,4	6,9	26,6
c) bezwodnik kwasu benzoowego	19,6	25,1	35,9
d) bezwodnik kwasu octowego	0	3,2	8,2
e) bezwodnik kwasu bursztynowego	6,2	4,9	15,9

cym około 100 mmHg, usuwając nadmiar użytego do wiązania materiałów podlegających rozkładowi bezwodnika w ilości około 90—99,5%, po czym do tak traktowanego nośnika dodaje się fosforan dwumetylodwuchlorowinyli. Należy przy tym zaznaczyć, że efekt stabilizacyjny w stosunku do fosforanu dwumetylodwuchlorowinyli uzyskuje się także i przy nieusuwaniu nadmiaru bezwodnika.

Równie dobre wyniki daje stosowanie bezwodników kwasów itakonowego, propionowego, masłowego lub glutarowego, jak i bezwodników mieszanych kwasu octowego i kwasu propionowego albo bezwodnika kwasu octowego i kwasu benzoowego.

Podobne wyniki otrzymuje się również stosując jako nośnik produkt znany w handlu pod nazwą „Aerosil” lub „Zoesil”.

Przykład II. A. a) Sporządza się mieszaninę z 525 g fosforanu 0,0-dwumetylodwuchlorowinyli, 80 g emulgatora, składającego się z mieszaniny substancji powierzchniowo-czynnych niejonowych i anionowych, znanych jako „Toximul” produkcji firmy Ninol Corporation Chicago, USA, oraz 541 g ftalanu dwuoktylu. 100 g tej mieszaniny przechowuje się przez 3 miesiące w temperaturze 35° C. w zamkniętych butelkach z polietylenu. Ubytek substancji czynnej wynosi po tym czasie 12,7%.

b) Do 95 g mieszaniny o składzie opisanym pod A.a) dodaje się 5 g bezwodnika kwasu octowego i przechowuje się w warunkach opisanych pod A.a). Ubytek substancji czynnej po 3 miesiącach wynosi 0,7%.

c) Do 95 g mieszaniny o składzie podanym pod A.a) dodaje się 5 g bezwodnika kwasu maleinowego i przechowuje w warunkach opisanych A.a). Ubytek substancji czynnej po 3 miesiącach wynosi 6,7%.

B.a) Sporządza się mieszaninę z 1050 g fosforanu 0,0-dwumetylodwuchlorowinyli, 100 g opisanego pod A.a) emulgatora i 163 g ftalanu dwuoktylu i przechowuje w warunkach podanych pod A.a). Ubytek substancji czynnej po 3 miesiącach wynosi 8,8%.

b) Do 95 g mieszaniny o składzie opisanym pod B.a) dodaje się 5 g bezwodnika kwasu octowego i przechowuje w warunkach opisanych pod A.a).

Po 3 miesiącach nie ma ubytku substancji czynnej.

c) Do 95 g mieszaniny o składzie opisanym pod B.a) dodaje się 5 g bezwodnika kwasu maleinowego i przechowuje w warunkach opisanych pod A. a). Ubytek substancji czynnej po 3 miesiącach wynosi 2,6%.

C.a) Sporządza się mieszaninę o następującym składzie 525 g fosforanu 0,0-dwumetylodwuchlorowinyli, 80 g emulgatora, składającego się z mieszaniny soli wapniowej lub magnezowej kwasu monolaurilobenzonomonosulfonowego i eteru poliglikolowego sorbitanu monolaurilowego, 20 g emulgatora, składającego się z mieszaniny związku powierzchniowo-czynnego niejonowego i anionowego („Toximul Q” produkcji Ninol Corporation, Chicago, USA), 525 g mieszaniny węglowodorów z wyciągu ropy naftowej o temperaturze wrzenia powyżej 320°C i o temperaturze zapłonu 154°C znajdującej się w handlu pod nazwą „Dutrex 3 Sp” firmy Shell. Mieszaninę tę przechowuje się w warunkach podanych pod A.a). Ubytek substancji czynnej po 3 miesiącach wynosi 14,9%.

b) Do 95 g mieszaniny o składzie opisanym pod C.a) dodaje się 5 g bezwodnika kwasu octowego i przechowuje w warunkach podanych pod A.a). Ubytek substancji czynnej po 3 miesiącach wynosi 7,1%.

c) Do 95 g mieszaniny o składzie opisanym pod C.a) dodaje się 5 g bezwodnika kwasu maleinowego i przechowuje w warunkach podanych pod A.a). Ubytek substancji czynnej po 3 miesiącach wynosi 7,1%.

D.a) Sporządza się mieszaninę o następującym składzie 1050 g fosforanu 0,0-dwumetylodwuchlorowinyli, 80 g emulgatora, składającego się z mieszaniny soli wapniowej lub magnezowej kwasu monolaurilobenzonomonosulfonowego i eteru poliglikolowego sorbitanu monolaurilowego, 20 g

emulgatora, składającego się z mieszaniny związków powierzchniowo-czynnych niejonowego i anionowego („Toximul Q” Ninol Corporation, Chicago, USA), 164 g mieszaniny węglowodorów z wyciągu z ropy naftowej o temperaturze wrzenia powyżej 320°C i o temperaturze zapłonu 154°C „Dutrex 3 Sp”Shell. Mieszaninę tę przechowuje się w warunkach podanych pod A.a). Ubytek substancji czynnej po 3 miesiącach wynosi 5,2%.

b) Do 95 g mieszaniny o składzie opisanym pod D.a) dodaje się 5 g bezwodnika kwasu octowego i przechowuje w warunkach podanych pod A.a). Ubytek substancji czynnej po 3 miesiącach wynosi 1,4%.

c) Do 95 g mieszaniny o składzie opisanym pod D.a) dodaje się 5 g bezwodnika kwasu maleinowego i przechowuje w warunkach podanych pod A.a). Ubytek substancji czynnej po 3 miesiącach wynosi 4,6%.

Stosowanie bezwodnika kwasu itakonowego, kwasu propionowego, kwasu masłowego lub glutarowego, jak i bezwodnika kwasu octowego i propionowego lub bezwodnika kwasu octowego i benzoowego prowadzi do podobnie dobrych wyników.

Zastrzeżenie patentowe

Środek o przedłużonym działaniu do zwalczania szkodników, **znamienny tym**, że zawiera mieszaninę fosforanu 0,0-dwumetylodwuchlorowinyli stanowiącego substancję czynną z subtelnie rozdrobnionym kwasem krzemowym jako nośnikiem i z bezwodnikiem organicznego kwasu mono- lub dwukarboksylowego albo ze środkiem dyspergującym lub emulgującym, bezwodnikiem organicznego kwasu mono- lub dwukarboksylowego oraz ewentualnie z obojętnym wobec substancji czynnej rozpuszczalnikiem organicznym.