

POLSKA
RZECZPOSPOLITA
LUDOWA



URZĄD
PATENTOWY
PRL

OPIS PATENTOWY

88895

Patent dodatkowy
do patentu nr _____

MKP A01n 17/08

Zgłoszono: 07.02.70 (P. 138673)

Pierwszeństwo: 22.01.70 Republika
Federalna
Niemiec

Int.Cl.² A01N 17/08

Zgłoszenie ogłoszono: 30.05.73

Opis patentowy opublikowano: 30.06.1977

Twórca wynalazku: _____

Uprawniony z patentu: Deutsche Gesellschaft für Schädlingsbekämpfung
mbH, Frankfurt n/Menem (Republika Federalna
Niemiec)

Środek szkodnikobójczy oraz sposób jego wytwarzania

1

Przedmiotem wynalazku jest środek szkodnikobójczy oraz sposób jego wytwarzania.

Znany jest środek szkodnikobójczy, z którego pod wpływem oddziaływania wody lub pary wodnej na subtelnie rozdrobnione nietrwałe związki, wywiązują się gazowe substancje trujące. Środek ten zawiera jako substancję czynną łatwo rozkładalne cyjanki, bądź też fosforki metali ziem alkalicznych, albo związki, które pod wpływem wody lub pary wodnej wydzielają cyjanowodór albo fosforowodór.

Stosowanie tego rodzaju środków jest w praktyce związane z szeregiem trudności. Związki gazotwórcze muszą być przeprowadzone w postać, gwarantującą powolne wywiązanie się gazu i wykluczające zagrożenia dla personelu, jak również wyeliminowanie możliwości samozapłonu na skutek akumulacji ciepła. Ponadto środek do zwalczania szkodników musi mieć takie właściwości, aby pozostające po rozkładzie i wydzielaniu substancji czynnych resztki można było usunąć, szczególnie gdy te pozostałości same wykazują działanie toksyczne. Dla przezwyciężenia tych trudności wytworzono i zastosowano takie związki gazotwórcze, jak cyjanek wapnia, fosforek glinu, fosforek magnezu lub wapnia w postaci tabletek. W celu kontrolowania prędkości odgazowywania związki te powlekano lub mieszało z substancjami hydrofobowymi, na przykład parafiną. Powstające przy tym odpady są trudne do zbierania i usuwania.

2

Znany jest również środek zawierający rozkładalne związki gazotwórcze w przepuszczających wilgoć, lecz niezwilżalnych wodą workach papierowych, przez co można w pośredni sposób kontrolować prędkość odgazowywania.

Wadą tego sposobu jest to, że worki stanowią zawsze nagromadzenie substancji i w przypadku niepełnego odgazowywania, niecałkowicie rozłożone pozostałości wskutek nagromadzenia w workach stanowią ukryte niebezpieczeństwo. Dotyczy to na przykład przypadku, gdy taki worek dostanie się do paszy zwierzęcej, lub gdy pozostałości te zostaną zebrane w większej ilości w separatorze gdzie mogą być przyczyną powstawania pożarów.

We francuskim opisie patentowym nr 1 531 677 opisany jest sposób osadzenia fosforków metali w podłożu ze stałych mas z żywic poliestrowych, polietylenowych oraz z polichlorku winylu. Wadą wytworzonych tym sposobem środków szkodnikobójczych jest to, że odgazowują jednak tak powoli, że nie nadają się do praktycznych zastosowań. Ponadto, przy odgazowywaniu struktura tworzywa syntetycznego ulega rozluźnieniu i powstają odpady o charakterze pyłów.

Celem wynalazku jest opracowanie sposobu wytwarzania środka szkodnikobójczego, który wydzielający gaz w sposób kontrolowany, jest łatwy do umieszczania w traktowanej gazem przestrzeni, daje się dobrze dawkować i całkowicie ulega odgazowaniu, pozostawiając nie pyłące odpady, które

następnie w łatwy sposób dają się zbierać i usuwać.

Środek szkodnikobójczy zawierający mialko rozdrobniony fosforek glinu i/lub fosforek magnezu na stałym nośniku oraz substancje pomocnicze według wynalazku jako nośnik zawiera materiał włóknisty.

Środek według wynalazku jako materiał włóknisty zawiera tkaninę, dzianinę, przędzę, filc, rucho, papier, pulpę celulozową, włókno żużlowe, włókno azbestowe, włókno z tworzyw sztucznych, ściery drzewny itp. lub mieszaninę wymienionych powyżej materiałów.

Średnica cząstek mialka rozdrobnionego fosforu glinu i/lub fosforu magnezu wynosi 1—1000 mikronów. Środek do zwalczania szkodników może zawierać do 70% wagowych fosforu glinu i/lub fosforu magnezu.

Nowy środek szkodnikobójczy ewentualnie zawiera substancje porotwórcze. Jako odpowiednią substancję porotwórczą środek według wynalazku zawiera kwaśny węglan amonu, kwaśny węglan sodu, karbaminian amonu lub mieszaninę dwóch lub większej liczby tych substancji. Dla opóźnienia procesu odgazowywania substancji czynnych cząstki ich mogą być powleczone substancją hydrofobową, na przykład żywicą syntetyczną, stearyną, stearynianami albo twardą parafiną lub mieszaniną tych substancji.

W wielu przypadkach środek szkodnikobójczy zawiera lepiszcze dla materiału włóknistego zapewniające spoistość włókien. Jako lepiszcze środek według wynalazku zawiera mocznik i/lub tworzywo sztuczne. Odpowiednim lepiszczem jest również polichlorek winylu, poliuretan, poliester albo polistyren lub mieszanina tych substancji.

Środek szkodnikobójczy może zawierać dodatkowo substancję pianotwórczą, taką jak amid kwasu acetonodwukarboksylowego i/albo plastyfikator dla lepiszcza.

Środek szkodnikobójczy może składać się z dwóch lub większej liczby połączonych ze sobą jedno- lub dwustronnie pokrytych elementów tworzących płaszczyznę, na przykład płytek, wstęg, pasków itp., o tak zwanej strukturze przekładowej, przy czym korzystnie warstwy zewnętrzne składają się z materiału włóknistego, bez rozkładalnych związków, ponieważ tym sposobem można praktycznie całkowicie zahamować pylenie odgazowywanych elementów kształtkowych.

Zadaniem porowatego materiału włóknistego jest umożliwianie dostępu atmosfery, wraz z zawartą w niej wilgocią do poszczególnych cząstek fosforu glinu i/lub fosforu magnezu tak, aby mogło zachodzić kontrolowane i praktycznie pełne odgazowanie.

Sposób wytwarzania środka szkodnikobójczego według wynalazku polega na tym, że wytwarza się zawieszynę fosforu glinu i/lub fosforu magnezu w obojętnej lotnej cieczy, która ewentualnie zawiera środek porotwórczy, substancję hydrofobową, lepiszcze, środek pianotwórczy oraz plastyfikator i łączy ją się z materiałem włóknistym a następnie usuwa lotną ciecz przez odciąganie i/albo odparowanie. Jako obojętną, lotną ciecz można stosować

ligroinę, niższy alkohol alifatyczny lub trójchlorylen. Zamiast obojętnej lotnej cieczy w sposobie według wynalazku można wytwarzać zawieszynę fosforu glinu i/lub fosforu magnezu w ciekłej zdolnej do polimeryzacji mieszaninie, a następnie polimeryzować ją, przy czym w wyniku polimeryzacji korzystnie otrzymuje się poliestry lub poliuretany. Po polimeryzacji łączy się ją z materiałem włóknistym i usuwa się ciecz.

W sposobie według wynalazku uformowany wstępnie materiał włóknisty, na przykład wstęgi, płytki, paski, prostopadłości, kulki, nasycy się albo pokrywa warstewkami zawiesziny. Zawieszyna służąca do nanoszenia warstewek ewentualnie zawiera środek zagęszczający, na przykład rozdrobniony dwutlenek krzemu („Aerosil”), albo włókna celulozowe. Ewentualnie silnie rozdrobniony materiał włóknisty wprowadza się do zawiesziny substancji czynnej i otrzymaną mieszaninę formuje się.

We wszystkich przypadkach materiał włóknisty poddaje się uprzednio osuszeniu, aby zawarta w nim wilgoć nie wchodziła przedwcześnie w reakcję z ulegającym rozkładowi związkiem. Korzystnie wytwarzanie środka szkodnikobójczego sposobem według wynalazku prowadzi się w środowisku bezwodnym. W procesie tym należy również zwrócić uwagę, aby wszystkie użyte substancje pomocnicze były bezwodne i nie oddziaływały na pory materiału włóknistego.

Sposobem według wynalazku wytwarzać można środki szkodnikobójcze składające się z dwóch lub większej ilości połączonych ze sobą płytek, wstęg, pasków itp.

Sposób według wynalazku można prowadzić w sposób ciągły. Można na przykład wytwarzać w sposób ciągły wstęgę z materiału włóknistego odgrywającego rolę nośnika i w sposób ciągły pokrywać ją lub nasycać zawieszyną, w sposób ciągły osuszać, albo przeprowadzać zawieszynę, w sposób ciągły osuszać, albo przeprowadzać w postaci żelu, ewentualnie łączyć w warstwy z jedną, lub też z większą liczbą samych, albo różnych wstęg. Gotowy produkt końcowy można następnie w sposób ciągły ciąć na kawałki o żądanych wymiarach i układać w stosy, oraz zestawiać w pakiety, bądź też perforować w określonych odstępach i nawijać na rolki. Gotowy uformowany środek według wynalazku powinien być przechowywany w nieprzepuszczających powietrze pojemnikach, z których pobiera się go w miarę potrzeby.

Przy użyciu nowego środka szkodnikobójczego wskutek wnikania wilgoci z powietrza lub w pewnych rozwiązaniach również wody, poprzez materiał włóknisty zaczyna się wydzielać gaz, z równoczesnym rozkładem osadzonego w masie wydzielającego się związku. Wprawdzie wskutek odgazowywania środek do zwalczania szkodników zostaje do pewnego stopnia rozluźniony, jednak konsystencja kształtek zostaje do tego stopnia zachowana, że po zakończeniu traktowania gazem można je w łatwy i ilościowy sposób zbierać i usuwać. Jest to szczególnie łatwe, o ile stosowany był środek szkodnikobójczy w postaci płytek albo wstęg. W miarę potrzeby płytki można wyjmować z zestawów i po

odgazowaniu znowu zbierać. Wstęgi o dowolnej długości można odwijać z rolek i po odgazowaniu ponownie nawijać.

Środek szkodnikobójczy według wynalazku można stosować do zagazowania i dezynfekcji pustych pomieszczeń, budynków, silosów, magazynów i składów zboża, tytoniu, kakao, kawy lub innych podobnych celów. Wywiązuje się substancje gazowe uśmiercające i niszczą owady, gryzonie i inne szkodniki.

Niżej podane przykłady ilustrują przedmiot wynalazku.

Przykład I. Z 224 części wagowych fosforu glinu o średnicy cząstek 5—600 mikronów, 50 części wagowych polichloru winylu i 60 części wagowych ftalanu dwuoktylowego w 40 częściach wagowych ligroiny wytwarza się zawieszinę. Zawieszinę tę nanosi się obustronnie w warstwie 1—2 mm na materiał z włókna celulozowego o grubości 0,2 mm i gramaturze 46,5 g/m². Pokryty materiał ogrzewa się w ciągu 20 minut w temperaturze 190°C.

Podczas składowania otrzymanego środka w powietrzu o 85% wilgotności względnej w temperaturze 20°C, po upływie 24 godzin 61,5% fosforu glinu rozkłada się na fosforowodór, po upływie 48 godzin — 88%, po 72 godzinach — 96%, zaś po 7 dniach rozkład fosforu glinu jest ilościowy. Po odgazowaniu, środek szkodnikobójczy wykazuje dobrą wytrzymałość i nie pyli się.

Przykład II. Z 224 części wagowych fosforu glinu o średnicy cząstek 5—600 mikronów, 50 części wagowych polichloru winylu i 60 części wagowych ftalanu dwuoktylowego w 40 częściach wagowych ligroiny wytwarza się zawieszinę. Zawieszinę tę nanosi się jednostronnie w warstwie o grubości 3 mm na materiał z włókna celulozowego o grubości 3 mm i gramaturze 123 g/m². Pokryty warstwą substancji materiał ogrzewa się w ciągu 20 minut w temperaturze 190°C.

Podczas składowania otrzymanego środka w powietrzu o 85% wilgotności względnej w temperaturze 20°C, po upływie 24 godzin 65% fosforu glinu ulega rozkładowi na fosforowodór, po 48 godzinach — 90%, po 72 godzinach — 98%, zaś po upływie 7 dni rozkład fosforu glinu jest kompletny. Środek po odgazowaniu wykazuje dobrą wytrzymałość i nie pyli się.

Przykład III. Z 54 części wagowych fosforu glinu o średnicy cząstek 5—600 mm, 46 części wagowych pulpy zawierającej włókna celulozowe o długości 0,2—4 mm i 2,5 części wagowych polistyrenu wytwarza się zawieszinę w 1080 częściach wagowych trójkloroetyleny. Ciecz odciąga się na filtrze, a pozostałość suszy w temperaturze 90°C w ciągu 1 godziny. Otrzymana kształtka w postaci tarczy ma średnicę 8 cm, grubość 16 mm i waży 19,2 g.

Podczas składowania kształtki w powietrzu o 85% wilgotności względnej w temperaturze 20°C, po upływie 24 godzin 80,2% fosforu glinu ulega rozkładowi na fosforowodór, po 48 godzinach — 93,9%, a po 72 godzinach — 97%. Po odgazowaniu kształtka zachowuje dobrą wytrzymałość.

Przykład IV. Z 169 części wagowych fosforu glinu o średnicy cząstek 5—600 mikronów, 20

części wagowych pulpy zawierającej włókna celulozowe o długości 0,2—4 mm, 50 części wagowych polichloru winylu i 60 części wagowych ftalanu dwuoktylowego sporządza się zawieszinę w 140 częściach wagowych ligroiny. Zawieszinę wylewa się na płytkę szklaną w warstewce o grubości 3—4 mm i ogrzewa w ciągu 20 minut w temperaturze 190°C. Warstewkę zdejmuje się z płytki.

Podczas składowania produktu w powietrzu o 85% wilgotności względnej w temperaturze 20°C, po upływie 24 godzin 72% fosforu glinu ulega rozkładowi na fosforowodór, po 48 godzinach rozkłada się 85%, a po upływie 72 godzin — 95%.

Po odgazowaniu kształtka wykazuje dobrą wytrzymałość i wydziela małą ilość pyłu.

Przykład V. Z 54 części wagowych 90%-wego silnie rozdrobnionego fosforu magnezu, 46 części wagowych pulpy zawierającej włókna celulozowe o długości 0,2—4 mm i 2,5 części wagowych polistyrenu wytwarza się zawieszinę w 1080 częściach wagowych trójkloroetyleny. Zawieszinę odsysa się na filtrze, a pozostałość suszy w ciągu 1 godziny w temperaturze 90°C. Otrzymana tarczowa kształtka ma średnicę 8 cm, grubość 16 mm i waży 16 g. Po upływie 48 godzin odgazowanie jest zakończone. Otrzymana kształtka po odgazowaniu jest trwała i wolna od pyłów.

Przykład VI. Z 54 części wagowych fosforu glinu o średnicy cząstek 5—600 mikronów i 46 części wagowych pulpy zawierającej włókna celulozowe o długości 0,2—4 mm wytwarza się zawieszinę w 900 częściach wagowych metanolu, w którym uprzednio rozpuszczono 2,5 części wagowych mocznika. Zawieszinę odsysa się w filtrze, a pozostałość suszy w ciągu 1 godziny w temperaturze 60°C.

Prędkość odgazowania jest analogiczna, jak w przykładzie III. Po odgazowaniu kształtka jest trwała i wolna od pyłów.

Przykład VII. Postępuje się w sposób opisany w przykładzie III, z tą różnicą, że stosuje się mialko rozdrobniony fosforek glinu, którego poszczególne cząstki powleczone są cienką warstewką parafiny twardej.

Prędkość odgazowania jest mniejsza, jak w przypadku środka otrzymanego według przykładu III. Odgazowana kształtka wykazuje również dobrą trwałość.

Zastrzeżenia patentowe

1. Środek szkodnikobójczy zawierający mialko rozdrobniony fosforek glinu i/lub fosforek magnezu na stałym nośniku oraz substancje pomocnicze, **znamienny tym**, że jako nośnik zawiera materiał włóknisty.

2. Środek według zastrz. 1, **znamienny tym**, że jako materiał włóknisty zawiera tkaninę, dzianinę, przędzę, filc, runo, papier, pulpę celulozową, włókno żuźlowe, włókno azbestowe, włókno z tworzyw sztucznych, ścier drzewny, lub mieszaninę wymienionych powyżej materiałów.

3. Środek według zastrz. 1, **znamienny tym**, że średnica cząstek mialka rozdrobnionego fosforu glinu i/lub fosforu magnezu wynosi 1—1000 mikronów.

4. Środek według zastrz. 3, **znamienny tym**, że zawiera do 70% wagowych mialko rozdrobnionego fosforu glinu i/lub fosforu magnezu.

5. Środek według zastrz. 4, **znamienny tym**, że zawiera fosforek glinu i/lub fosforek magnezu w mieszaninie z substancją porotwórczą.

6. Środek według zastrz. 5, **znamienny tym**, że jako substancję porotwórczą zawiera kwasny węgiel amonu, karbaminian amonu, kwasny węgiel sodu lub mieszaninę dwóch lub więcej wymienionych substancji.

7. Środek według zastrz. 1, **znamienny tym**, że zawiera cząstki fosforu glinu i/lub fosforu magnezu powleczone hydrofobową substancją.

8. Środek według zastrz. 7, **znamienny tym**, że jako substancję hydrofobową zawiera żywicę syntetyczną, stearynę, stearyniany albo parafinę twardą lub mieszaninę tych substancji.

9. Środek według zastrz. 6 lub 7, **znamienny tym**, że zawiera lepiszcze dla materiału włóknistego.

10. Środek według zastrz. 9, **znamienny tym**, że jako lepiszcze zawiera mocznik.

11. Środek według zastrz. 9, **znamienny tym**, że jako lepiszcze zawiera tworzywo sztuczne.

12. Środek według zastrz. 9, **znamienny tym**, że jako lepiszcze zawiera polichlorek winylu, poliuretan, polister albo polistyren lub mieszaninę tych substancji.

13. Środek według zastrz. 1, **znamienny tym**, że zawiera środek spieniający.

14. Środek według zastrz. 1, **znamienny tym**, że zawiera plastifikator.

15. Środek według zastrz. 1, **znamienny tym**, że zawiera materiał włóknisty w postaci dwóch lub więcej połączonych ze sobą, jedno- lub dwustronnie pokrytych elementów takich jak płytki, wstęgi albo paski.

16. Sposób wytwarzania środka szkodnikobójczego, **znamienny tym**, że wytwarza się zawiesinę fosforu glinu i/lub fosforu magnezu w obojętnej, lotnej cieczy, zawierającej ewentualnie środek porotwórczy, substancję hydrofobową, lepiszcze, środek spieniający oraz plastifikator, łączy się ją z materiałem włóknistym, a następnie usuwa obo-

jętą, lotną ciecz przez odciąganie i/lub odparowanie.

17. Sposób według zastrz. 16, **znamienny tym**, że jako lotną ciecz stosuje się ligroinę, niższy alkohol alifatyczny albo tróchloroetylen.

18. Sposób wytwarzania środka szkodnikobójczego, **znamienny tym**, że wytwarza się zawiesinę fosforu glinu i/lub fosforu magnezu w ciekłej, zdolnej do polimeryzacji mieszaninie zawierającej ewentualnie środek porotwórczy, substancję hydrofobową, lepiszcze, środek spieniający oraz plastifikator, polimeryzuje, łączy ją z materiałem włóknistym i usuwa ciecz przez odciąganie i/lub odparowanie.

19. Sposób według zastrz. 18, **znamienny tym**, że jako zdolną do polimeryzacji ciecz stosuje się substancję, która w wyniku polimeryzacji tworzy poliestry lub poliuretany.

20. Sposób według zastrz. 19, **znamienny tym**, że nasycza się albo pokrywa warstwą zawiesiny fosforu glinu i/lub fosforu magnezu wstępnie uformowany materiał włóknisty w postaci wstęgi, płytki, prostopadłościanu lub kulki.

21. Sposób według zastrz. 18, **znamienny tym**, że zawiesinę fosforu glinu i/lub fosforu magnezu polimeryzuje się, dodaje się rozdrobniony materiał włóknisty, otrzymaną mieszaninę kształtuje się i odciąga ciecz.

22. Sposób według zastrz. 20, **znamienny tym**, że do mieszaniny dodaje się rozdrobnioną substancję zagęszczającą i otrzymaną mieszaninę napawa albo pokrywa warstwowo uformowany wstępnie materiał włóknisty, taki jak wstęgi, paski, płytki, prostopadłościany czy kulki.

23. Sposób według zastrz. 22, **znamienny tym**, że jako środek zagęszczający stosuje się włókna celulozowe.

24. Sposób według zastrz. 22, **znamienny tym**, że jako środek zagęszczający stosuje się dwutlenek krzemu.

25. Sposób według zastrz. 21, **znamienny tym**, że stosuje się osuszony materiał włóknisty i substancje pomocnicze, takie jak czynnik porotwórczy, substancję hydrofobową, lepiszcze, środek spieniający, środek zagęszczający.