

POLSKA
RZECZPOSPOLITA
LUDOWA



URZĄD
PATENTOWY
PRL

OPIS PATENTOWY

61301

Patent dodatkowy
do patentu

Zgłoszono: 02.VIII.1966 (P 115 896)

Pierwszeństwo: 06.VIII.1965 Szwajcaria

Opublikowano: 20.II.1971

Kl. 45 1, 9/22

MKP A 01 n, 9/22

UKD 632.951.2:
:547

Właściciel patentu: Agripat S.A., Bazylea (Szwajcaria)

Środek owadobójczy i roztoczobójczy

1

Przedmiotem wynalazku jest środek owadobójczy i roztoczobójczy, która zawiera jako substancję aktywną 2-chlorowcobenzoimidazole.

Pochodne benzoimidazolu, podstawione w pierścieniu benzenowym jednym lub kilkoma atomami chloru lub bromu, grupami nitrowymi, cyjanowymi, alkilowymi lub alkiloaminowymi, a posiadające w położeniu 2 niskocząsteczkowy rodnik chlorowcoalkilowy, są znane i stosowane jako substancja aktywna herbicydów i pestycydów, przeznaczonych do niszczenia chwastów, owadów, nicieni i roztoczy (patrz np. brytyjski opis patentowy nr 1073585). Dwuchlorowcoalkilobenzoimidazole są jednak technicznie dość trudne do wytwarzania.

Stwierdzono, że pochodne 2-chlorowcobenzoimidazolu o wzorze ogólnym podanym na rysunku, w którym Hal oznacza atom chlorowca o ciężarze atomowym poniżej 100, zwłaszcza atom chloru albo bromu, R oznacza atom chlorowca, zwłaszcza chloru albo bromu, rodnik alkilowy, rodnik alkoksylowy o najwyżej 6 atomach węgla w cząsteczce lub grupę trójfluorometylową, R₁ oznacza rodnik fenylo- ewentualnie podstawiony chlorowcem albo grupą trójfluorometylową, X oznacza atom tlenu albo atom siarki, grupę —SO albo grupę —SO₂, R₂ oznacza atom wodoru albo kation metalu, n oznacza liczbę 0 albo 1, a m oznacza liczbę całkowitą od 1 do (4-n), przy czym suma m + n powinna wynosić co najmniej 1, z tym, że gdy n = 1, R oznacza tylko chlorowiec, wyróżniają się skutecznym działaniem

2

owadobójczym i roztoczobójczym zwłaszcza zdecydowanym skutecznym działaniem przeciwko owadom żerującym na keratynie i ich pośrednim stadiom rozwoju jak larwy moli, jak również larwy mrzyków (chrząszczy).

Pochodne 2-chlorowcobenzoimidazoli o ogólnym wzorze podanym na rysunku wykazują powinowactwo do włókien keratynowych i dlatego też związki te stosowane w postaci wodnych zawiesin, ewentualnie roztworów soli, ulegając wchłonięciu przez włókna keratynowe, chronią materiały wykonane z tych włókien przed larwami moli i innych małych motyli, jak również przed larwami mrzyków żerujących na futrach i dywanach (Anthrenus i Attagenus), zabezpieczając w trwały sposób wszelkie tkaniny wełniane przed zniszczeniem.

Substancje czynne o wzorze ogólnym podanym na rysunku, są także skuteczne przeciwko innym owadom, włączając bielce (termity) jak również przeciwko roztoczom i mogą być stosowane powszechnie do zwalczania szkodników, zwłaszcza w zastosowaniu przemysłowym do ochrony roślin i zwłaszcza do ochrony materiałów, na przykład do ochrony materiałów organicznych takich jak papier, drewno, tkaniny, tworzywa sztuczne itd. przed opianowaniem przez owady i przez roztocze.

Szczególnie interesujące są takie substancje czynne o wzorze ogólnym podanym na rysunku, w którym kilka (do 4) rodników R oznaczają atom chlo-

ru i/albo w którym występuje rodnik $R_1 - X$ obok co najmniej jednego atomu chloru R, przy czym rodnik ten oznacza chlorowcowaną grupę fenoksy-lową.

Środek według wynalazku może zawierać jako substancję aktywną, na przykład związki wymienione w tabelicy 1.

Tabela 1

Lp.	Nazwa związku	Temperatura topnienia w °C
1	2,6-dwuchloro-5-fenoksybenzimidazol	240—242
2	2,6-dwuchloro-5-fenylomerkaptobenzimidazol	243—244
3	2,6-dwuchloro-5-(4'-chlorofenoksy)-benzimidazol	199—201
4	2,6-dwuchloro-5-(4'-chlorofenylomerkapto)-benzimidazol	207—208
5	2,6-dwuchloro-5-(4'-bromofenoksy)-benzimidazol	193—195
6	2,6-dwuchloro-5-(2',4'-dwuchlorofenoksy)-benzimidazol	216—218
7	2,6-dwuchloro-5-(3',4'-dwuchlorofenoksy)-benzimidazol	220—227
8	2,6-x-trójdchloro-7-(4'-chlorofenoksy)-benzimidazol	> 245 (rozkład)
9	2,6-x-trójdchloro-7-(4'-chlorofenylomerkapto)-benzimidazol	273—275
10	2,6-x-trójdchloro-7-(2',5'-dwuchlorofenylomerkapto)-benzimidazol	237—239
11	2,4,6-trójdchloro-7-fenoksybenzimidazol	173—179
12	2,4,6-trójdchloro-7-fenylomerkaptobenzimidazol	197—205
13	2,4,6-trójdchloro-7-(4'-chlorofenoksy)-benzimidazol	112—120
14	2,4,6-trójdchloro-7-(4'-chlorofenylomerkapto)-benzimidazol	213—216
15	2,4,6-trójdchloro-7-(4'-bromofenoksy)-benzimidazol	127—130
16	2,4,6-trójdchloro-7-(2',4'-dwuchlorofenoksy)-benzimidazol	> 117 (rozkład)
17	2,4,6-trójdchloro-7-(2',5'-dwuchlorofenylomerkapto)-benzimidazol	197—200
18	2,4,6-trójdchloro-7-(3',4'-dwuchlorofenoksy)-benzimidazol	116—122
19	2,4,6-trójdchloro-7-(3'-trójfluorometylo-4'-chlorofenoksy)-benzimidazol	234—235
20	2,4,6-trójdchloro-7-(2',4',5'-trójdchlorofenoksy)-benzimidazol	> 145 (rozkład)
21	2,4,6-trójdchloro-7-(4'-chlorofenylosulfinylo)-benzimidazol	291—295
22	2,4,6-trójdchloro-7-(4'-chlorofenylosulfinylo)-benzimidazol	271—273
23	2,4,6,7-czterochloro-5-(4'-chlorofenoksy)-benzimidazol	285—286
24	2,4,5,6-czterochloro-7-(3',4'-dwuchlorofenyloksy)-benzimidazol	245—247
25	2,4,5,6-czterochloro-7-(4'-chlorofenylosulfinylo)-benzimidazol	310—312
26	2,4,6-trójdchloro-5-bromo-7-(3',4'-dwuchlorofenoksy)-benzimidazol	263—264
27	2,6-dwuchloro-4,7-dwubromo-5-(4'-chlorofenoksy)-benzimidazol	285—287
28	2,4,6,7-czterochloro-5-(2',4'-dwuchlorofenoksy)-benzimidazol	247—248
29	2,6-dwuchloro-4,7-dwubromo-5-(2',4'-dwuchlorofenoksy)-benzimidazol	240—241
30	2,4,6-trójdchloro-5-(4'-chlorofenoksy)-benzimidazol	266—267
31	2,4,6-trójdchloro-5-(4'-chlorofenylomerkapto)-benzimidazol	205—208
32	2,4,6-trójdchloro-5-(2',4'-dwuchlorofenoksy)-benzimidazol	213—214
33	2,4,6-trójdchloro-5-(4'-chloro-5'-trójfluorometylofenoksy)-benzimidazol	233—235
34	2,6-dwuchloro-4-bromo-5-(4'-chlorofenoksy)-benzimidazol	277—278
35	2,6-dwuchloro-6-bromo-5-(4'-chlorofenylomerkapto)-benzimidazol	233—235
36	2,5-dwubromo-4,6-dwuchloro-7-fenoksybenzimidazol	> 120
37	2-chloro-4,6-dwubromobenzimidazol	201—203
38	2,5-dwuchloro-4,7-dwubromobenzimidazol	237—241
39	2,5-dwuchloro-4,6,7-trójbromobenzimidazol	270—272
40	2,6-dwuchloro-5-trójfluorometylobenzimidazol	180—182
41	2,4,6-trójdchloro-5,7-dwubromobenzimidazol	282—283
42	2,5,6-trójdchloro-benzimidazol	218—220 (rozkład)
43	2,5,6-trójdchloro-4,7-dwubromobenzimidazol	276—277
44	2,5,6-trójdchloro-4,7-dwuetylobenzimidazol	247—249
45	2,4,5,6-czterochlorobenzimidazol	243 (rozkład)
46	2,4,5,6-czterochloro-7-bromobenzimidazol	282—283
47	2,5,6,7-czterochloro-4-metylobenzimidazol	265

Ciąg dalszy tab. 1

Lp.	Nazwa związku	Temperatura topnienia w °C
48	2,4,5,7-czterochlorobenzimidazol	255—258
49	2,4,5,7-czterochloro-6-metoksybenzimidazol	215—217
50	2,6-dwubromo-4,5,7-trójjchlorobenzimidazol	292—295
51	2,7-dwubromo-4,5,6-trójjchlorobenzimidazol	287 (rozkład)
52	2,7-dwubromo-5-trójjfluorometylo-6-chlorobenzimidazol	136 (rozkład)
53	2,4,7-trójjbromo-5,6-dwuchlorobenzimidazol	278—279
54	2,5,7-trójjbromo-4,6-dwuchlorobenzimidazol	290—291
55	2,4,6,7-czterobromo-5-chlorobenzimidazol	278—279
56	2,4,5,6,7-pięciochlorobenzimidazol	283—285 (rozkład)
57	2,4,5,6,7-pięciobromobenzimidazol	294—295
58	2-chlorobenzimidazol zawierający po chlorowaniu 58,1% Cl	> 240 (rozkład)
59	sól bromowa 2,4,5,6,7-pięciochlorobenzimidazolu	> 317 (rozkład)
60	sól magnezowa 2,4,5,6,7-pięciochlorobenzimidazolu	> 321 (rozkład)

Środek według wynalazku przeznaczony do zwalczania owadów żerujących na keratynie powinien zawierać substancję czynną w postaci dokładnie rozproszoną, zwłaszcza w postaci roztworów, zawiesin i emulsji.

Substancja czynna zawierająca w pierścieniu heterocyklicznym atom wodoru ($R_2 = H$) w postaci soli alkalicznych jest najczęściej dobrze rozpuszczalna w wodzie. Związki te dają się nanosić bezpośrednio z wodnych roztworów na materiał keratynowy przez zanurzenie go w tym roztworze, albo przez natryskiwanie albo przez rozpylanie, albo przez traktowanie w podwyższonej temperaturze w kąpeli farbiarskiej zależnie od zastosowanego sposobu barwienia.

Związki te ze względu na dobrą rozpuszczalność w rozpuszczalnikach organicznych nadają się również do zastosowania w środowiskach niewodnych.

Jako organiczne rozpuszczalniki okazały się skuteczne glikol propylenowy, metoksyestanol, etoksyetanol i dwumetyloformamid, do których mogą być jeszcze dodane środki dyspergujące i/albo inne substancje pomocnicze. Jako środki dyspergujące okazały się skuteczne emulgatory, takie jak na przykład sulfonowany olej rycynowy, ług posiarzynowy i siarczany alkoholi tłuszczowych.

Wytwarzanie środków według wynalazku oraz zwalczanie za ich pomocą larw owadów żerujących na keratynie, objaśniono bliżej w następujących przykładach. Części oznaczają części wagowe, temperatury oznaczono w stopniach Celsjusza.

Przykład I. Działanie 2-chlorowobenzimidazoli o wzorze ogólnym podanym na rysunku w stosunku do owadów żerujących na keratynie oznaczono przez zastosowanie następującej próby:

Przygotowano 0,5% roztwór podstawowy każdej przeznaczonej do prób substancji czynnej, w eterze jednometylowym glikolu etylenowego.

Następnie sporządzono w temperaturze pokojowej kąpiel wodną, która w 400 ml zawiera 20 ml wyżej podanego podstawowego roztworu (0,1 g substancji czynnej). Następnie 10 g wełnianej flaneli zwilżonej całkowicie w gorącej wodzie miesza się w kąpeli o temperaturze pokojowej, przy czym mieszając stale podnosi się temperaturę kąpeli do 60°C w ciągu 15 minut, potem dodaje się 80 procentowego kwasu mrówkowego w ilości 2% w stosunku do ciężaru wełny i pozostawia się próbkę w kąpeli w tej temperaturze przez dalsze 30 minut. Po ochłodzeniu kąpeli próbkę wełnianą płucze się w bieżącej wodzie, odwirowuje i suszy. Stężenie substancji czynnej wynosi 1% w stosunku do ciężaru wełny.

Wysuszoną próbkę poddaje się badaniu na uodpornienie przeciw molom, zwłaszcza molowi ubraniowemu (*Tincola biselliella*), molowi włosienniczekowi — według przepisu Szwajcarskiej Organizacji Normalizacyjnej SNV 95901 jak również badaniu na uodpornienie przeciw larwom chrząszczy żerującym na futrach (*Attagenus piceus*) i larwom chrząszczy żerującym na dywanach (*Anthrenus vorax*) według SNV 95902. Larwy *Attagenus* badano według metody stosowanej dla larw *Anthrenus*, posługując się w próbach 6—7 tygodniowymi larwami. Metoda polega na tym, że z uodpornionej próbki wełnianej flaneli wycina się 4 kawałki jednakowej wielkości i na każdym z tych kawałków pozwala żerować 15 larwom odpowiednich szkodników (po 2 kawałki dla tego samego rodzaju szkodnika, w stałej temperaturze 28°C i przy stałej 65% względnej wilgotności powietrza.

Wyniki oceniono według następującego schematu i podano w tablicy 2.

Symbol	Odporność materiału	Ubytek
+	zła	> 50%
++	umiarkowana	15—50%
+++	dobra	5—15%
++++	bardzo dobra	< 5%

w procesie suchego prania, przy czym tak obrabiane materiały w każdym przypadku uzyskują doskonałą odporność na działanie wymienionych uprzednio szkodników.

5 Przykład II. 0,5 części 2, 4, 5, 7-czterochloro-benzimidazolu przeprowadza się do roztworu w postaci soli sodowej przy użyciu 10 części 0,1 n ługu sodowego i niewielkiej ilości etanolu. Roztwór ten rozcieńcza się 3000 częściami wody i tą kąpielą traktuje się 100 części wełny w temperaturze 15

Tablica 2

Nr	Związek badany	Rodzaj szkodnika		
		Mole	Attagenus	Anthrenus
1	2-chloro-4,7-dwubromobenzimidazol	++++	++++	++++
2	2,5-dwuchloro-4,7-dwubromobenzimidazol	++++	++++	++++
3	2,5-dwuchloro-4,6,7-trójbromobenzimidazol	++++	++++	++++
4	2,4,6-trójlchloro-5,7-dwubromobenzimidazol	++++	++++	++++
5	2,5,6-trójlchloro-4,7-dwubromobenzimidazol	++++	++++	++++
6	2,4,5,6-czterochloro-7-bromobenzimidazol	++++	++++	++++
7	2,4,5,7-czterochloro-6-metoksybenzimidazol	++++	++++	++++
8	2,5,6,7-czterochloro-4-metylobenzimidazol	++++	++++	++++
9	2,6-dwubromo-4,5,7-trójlchlorobenzimidazol	++++	++++	++++
10	2,7-dwubromo-4,5,6-trójlchlorobenzimidazol	++++	++++	++++
11	2,x-dwubromo-5-trójlfluorometylo-6-chlorobenzimidazol	++++	++++	++++
12	2,4,7-trójbromo-5,6-dwuchlorobenzimidazol	++++	++++	++++
13	2,5,7-trójbromo-4,6-dwuchlorobenzimidazol	++++	++++	++++
14	2,4,6,7-czterobromo-5-chlorobenzimidazol	++++	++++	++++
15	2,4,5,6,7-pięciobromobenzimidazol	++++	++++	++++
16	Chlorowany 2-chlorobenzimidazol (58,1% Cl)	++++	++++	++++
17	2,6-dwuchloro-5-(4'-chlorofenylomerkapto)-benzimidazol	++++	++	++++
18	2,6-dwuchloro-5-(2',4'-dwuchlorofenoksy)-benzimidazol	++++	++	++++
19	2,6-dwuchloro-5-(3',4'-dwuchlorofenoksy)-benzimidazol	++++	++	++++
20	2,6-dwuchloro-4,7-dwubromo-5-(4'-chlorofenyloksy)-benzimidazol	++++	++++	++++
21	2,6,x-trójlchloro-7-(4'-chlorofenoksy)-benzimidazol	+++	+++	++++
22	2,4,6-trójlchloro-7-fenylomerkapto-benzimidazol	++++	+++	++++
23	2,x-dwubromo-4,6-dwuchloro-7-fenoksy-benzimidazol	+	++++	++++
24	2,4,6-trójlchloro-7-(4'-chlorofenoksy)-benzimidazol	++++	++++	++++
25	2,4,6-trójlchloro-7-(4'-chlorofenylomerkapto)-benzimidazol	++++	++++	++++
26	2,4,6-trójlchloro-7-(2',5'-dwuchlorofenylomerkapto)-benzimidazol	++++	++++	++++
27	2,4,6-trójlchloro-7-(2',4'-dwuchlorofenoksy)-benzimidazol	++++	++++	++++
28	2,4,6-trójlchloro-7-(3',4'-dwuchlorofenoksy)-benzimidazol	++++	++++	++++
29	2,4,6,7-czterochloro-5-(4'-chlorofenoksy)-benzimidazol	++++	++++	++++
30	2,4,6-trójlchloro-x-bromo-7-(3',4'-dwuchlorofenoksy)-benzimidazol	++++	++++	++++
31	2,4,6,x-czterochloro-7-(3',4'-dwuchlorofenoksy)-benzimidazol	++++	++++	++++
32	2,4,5,6-czterochloro-7-(4'-chlorofenylosulfinylo)-benzimidazol	++++	++++	++++
33	2,4,6-trójlchloro-7-(2',4',5'-trójlchlorofenoksy)-benzimidazol	++++	++++	++++
34	2,4,6-trójlchloro-7-(4'-chloro-5'-trójlfluorometylofenoksy)-benzimidazol	++++	++++	++++

Powinowactwo tych związków do włókien keratynowych umożliwia nadanie odporności, wobec wymienionych szkodników, zarówno włóknom surowym, przetworzonym lub przetwarzanym np. surowej lub przetworzonej wełnie owczej jak i innym włosom zwierzęcym, skórkom futrzanym i futrom. Związki te mogą być stosowane w kąpeli farbiarskiej przy nadawaniu motkom wełny odporności na światło i pranie jak też stosowane do impregnacji wełny i innych materiałów wełnianych

60 60°C przez 15 minut. Potem dodaje się 5 części 10% kwasu octowego i traktuje jeszcze przez 1 godzinę w temperaturze 60°C. Następnie wełnę płucze się i suszy jak zwykle. Wełna ta wykazuje odporność przeciwko larwom moli i larwom chrząszczy żerujących na futrach i na dywanach.

65 Przykład III. W celu uzyskania postaci użytkowej środka zawierającego jako substancję czynną 2,4,5,6,7-pięciochlorobenzimidazol, postępuje się następująco:

0.5 części substancji czynnej rozpuszcza się w 10 częściach dwumetyloformamidu i roztwór wlewa do 3000 części wody zawierającej około 1—2 części emulgatora, np. sulfonowanego oleju rycynowego.

W kąpeli tej traktuje się 100 części wełny w temperaturze wrzenia w ciągu 30 minut. Po wypłukaniu i wysuszeniu wełna wykazuje uodpornienie przeciwko molom. Do kąpeli opisanych w przykładach II i III można dodawać dalsze środki pomocnicze jak również i barwniki.

Przykład IV. Wytwarza się 20% roztwór 2,4,6-trójkloro-7-(3', 4'-dwuchlorofenoksy)-benzoimidazolu w eterze jednometylowym glikolu, 10 części objętościowych tego roztworu rozcieńcza się 200 częściami objętościowymi rozpuszczalnika nadającego się do suchego czyszczenia, np. odpowiedniej frakcji benzynowej („Diluan S"). Jeśli to jest pożądane, można jeszcze dołączyć dodatki przyspieszające czyszczenie. Tak przygotowanym płynem do czyszczenia traktuje się artykuły wełniane i następnie odwirowuje do zawartości rozpuszczalnika, wynoszącej około 100% ciężaru wełny. Wełna ta po wysuszeniu jest odporna na mole.

W podobny sposób można stosować takie same

lub analogiczne kąpiele złożone do wykończania artykułów odpornych na mole, które były nie traktowane albo traktowane, albo czyszczone.

Zastrzeżenie patentowe

Środek owadobójczy i roztoczobójczy, **znamienny tym**, że zawiera co najmniej jedną pochodną 2-chlorowcobenzoimidazolu o wzorze ogólnym podanym na rysunku, w którym Hal oznacza atom chlorowca o ciężarze atomowym mniejszym niż 100 R oznacza atom chlorowca, rodnik alkilowy, rodnik alkoksylowy o najwyżej 6 atomach węgla w cząsteczce lub grupę trójklorometylową, R₁ oznacza rodnik fenyłowy ewentualnie podstawiony atomem chlorowca albo grupą trójklorometylową, X oznacza atom tlenu albo atom siarki, grupę —SO albo grupę —SO₂, R₂ oznacza atom wodoru albo kation metalu, zaś n oznacza liczbę 0 albo 1, a m oznacza liczbę od 0 do (4-n), przy czym suma m + n powinna wynosić przynajmniej 1, z tym, że gdy n = 1 to R oznacza tylko atom chlorowca oraz znane środki dyspergujące, stałe albo ciekłe łącznie z innymi substancjami powierzchniowo czynnymi.

