



Patent dodatkowy
do patentu nr _____

Zgłoszono: 28.06.74 (P. 172256)

Pierwszeństwo: 29.06.73 Republika Federalna
Niemiec

Zgłoszenie ogłoszono: 02.06.75

Opis patentowy opublikowano: 15.04.1978

MKP A01n 17/08

Int. Cl.² A01N 17/08

Twórca wynalazku: _____

Uprawniony z patentu: Hoechst Aktiengesellschaft, Frankfurt n/Menem
(Republika Federalna Niemiec)

Zwilżalny proszek biocydowy

1

Przedmiotem wynalazku jest zwilżalny proszek biocydowy.

Organicznie nierozpuszczalne w wodzie biocydy stosuje się wielokrotnie w postaci tak zwanych proszków zwilżalnych. Chodzi przy tym o tak zwane proszkowe preparaty biocydów, które stosuje się jako wodne zawiesiny.

Dla zapewnienia nienagannego zastosowania zawiesiny te powinny mieć dobrą zdolność tworzenia zawiesiny i dobre działanie zwilżające i niewielkie spienienie. Proszki zwilżalne na ogół obok substancji czynnej (biocydu) zawierają jeszcze nośniki, jak np. krzemiany glinu albo magnezu lub syntetyczne kwasy krzemowe i ewentualnie środki zwiększające przyczepność jak również oprócz tego środki zwilżające i dyspergujące. Zawartość substancji czynnej w proszku zwilżalnym może się wahać w szerokich granicach, przeważnie wynosi około 20—80% wagowych. Zawartość środków zwilżających i dyspergujących w proszkach zwilżalnych wynosi na ogół około 0,5—8% wagowych.

Biocydowy proszek zwilżalny musi wykazywać dobrą zdolność do dyspergowania, dobry efekt zwilżalności i niewielkie tworzenie piany, aby mógł być stosowany w praktyce z dobrym skutkiem. Ponieważ dobre środki dyspergujące nie wykazują zupełnie żadnego lub niewystarczającego działania zwilżającego, potrzebne jest wspólne stosowanie środka zwilżającego, który spełnia wyżej wymienione wymagania w kombinacji z tym dyspergatorem.

W technice jako środki zwilżające dla biocydowych proszków zwilżalnych stosuje się siarczany alkilowe, siarczany alkiloeterowe i estry alkilo- lub alkiloarylopoliglikolowe. Wartości zwilżalności uzyskane za pomocą tych substancji

2

uznawane są jednakże w większości przypadków za niewystarczające. Te produkty, same znane jako dobre zwilżacze, są albo w opisaney wyżej kombinacji z biocydową substancją czynną, nieorganicznym nośnikiem i dyspergatorem niewystarczające, albo wpływają ujemnie na siłę dyspergowania środka dyspergującego albo wykazują o wiele za duże pienienie.

Specjalnie trudne jest jednoczesne osiągnięcie trzech wymagań praktyki, mianowicie dobrej zdolności do dyspergowania (zdolność tworzenia zawiesiny), niewielkiego spieniania i dobrego zwilżania.

Obecnie znaleziono, że substancje o ogólnym wzorze, przedstawionym na załączonym rysunku, w którym R oznacza rozgałęziony na końcu grupą metylową rodnik węglowodorowy o 10—13 atomach węgla, korzystnie rodnik alkilowy, M oznacza atom metalu alkalicznego, korzystnie atom sodu, albo jon amonowy i R' = R albo M, spełniają całkowicie wymagania praktyki. Korzystnie nadają się do tego celu sole sodowe estrów jedno- lub dwuizodecytowych, kwasu sulfobursztynowego, w szczególności sól dwusodowa estru jedno-izodecyłowego kwasu sulfobursztynowego, $i-C_{13}H_{27}-O-CO-CH_2-CH(SO_3Na)-COONa$.

Wytwarzanie sulfobursztynianów przeprowadza się znanyymi sposobami (Houben-Weyl), „Methoden der organischen Chemie”, 1955, tom 9, str. 383; K. Lindner, „Tenside, Hilfsmittel, Waschrohstoffe”, Wissenschaftl. Verlagsgesellschaft, Stuttgart, 1965, str. 747). Substancje te, wytworzone w postaci 50—70%-wych roztworów w etanolu/wodzie, lub w izopropanolu/wodzie, stosuje się same lub suszone rozpryskowo. Jako typowe przykłady biocydów organicz-

nich, które można przerabiać za pomocą wymienionych zwiłaczy na proszki zwiłalne należy wymienić:

Chlorowęglowodory, jak: 1,1,1-tróchloro-2,2-bis(p-chlorofenylo)-etan (DDT); γ -sześcioclorocykloheksan (Lindan); 1,2,4,5,6,7,8,8a-ośmiochloro-4,7-metano-3a,4,7,7a-czterowodoroidan (Chlordan (R)); 1,2,3,4,10,10-sześciocloro-1,4,4a,5,8,8a-sześciowodoro-1,4-endo, egzo-5,8-dwumetanonaftalen (Aldrin); 1,2,3,4,10,10-sześciocloro-6,7-epoksy-1,4,4a,5,6,7,8,8a-ośmiowodoro-1,4-endo, egzo-5,8-dwumetanonaftalen (Dieldrin); chlorowany kamfen (Toxaphen (R)); jak również estry kwasu tio-fosforowego, jak 0,0-dwuetylo-0-(p-nitro-fenylo)-tiofosforan (Parathion); 0,0-dwumetylo-dwtiofosforan merkaptobursztynianu dwuetylowego (Malathion).

Jako wypełniacze stosuje się kredę krzemionkową, kwas krzemowy, krzemiany albo kaolin.

Jako środki dyspergujące nadają się produkty reakcji krezolu, formaldehydu i siarczynu sodu, tak samo jak ligninosulfoniany w postaci ich soli sodowych i potasowych.

Przykłady. Badane substancje dodane w ilości 0,5–1% do preparatów proszków zwiłalnych.

W badaniach zastosowania technicznego sprawdzono porównawczo właściwości dyspergujące i zwiłające jak również stopień spieniania estrów kwasu sulfobursztynowego i substancji porównawczych w zastosowaniu jako środki zwiłające w biocydowych proszkach zwiłalnych. W tych badaniach przeprowadzono oznaczenie zdolności do tworzenia zawiesiny metodą cylindra według Fischer'a (por. Handbuch der landwirtschaftlichen Versuchs-und Untersuchungsmethodik (Methodenbuch) tom VII, „Die Untersuchungen von Pflanzenschutzmitteln” W. Fischer'a (1941), str. 53 i str. 12) (kolumna D w tablicy).

Oznaczenie zdolności zwiłania przeprowadzono następująco: zlewkę o pojemności 500 ml (średnica 8 cm) napelnia się wodą wodociagową o temperaturze 20°C i twardości 12° dH i na powierzchnię rozprasza się jeden gram badanego proszku zwiłalnego. Czas, potrzebny do zwiłania proszku, mierzy się i podaje jako czas zwiłania w sekundach (kolumna N w tablicy).

Badanie zdolności pienienia przeprowadzono według J. Ross'a i G. D. Miles'a (por. Oil and Soap 18 (1941), 99)

stosując stężenie 4 gramów badanego proszku zwiłalnego na litr wody przy pomiarze 500 ml. Mierzono każdorazowo wysokość piany w cm na początku i po 5 minutach czasu przebywania (kolumna S w tablicy).

Do badań porównawczych z zastosowaniem badanych środków zwiłających i dyspergujących użyto następujące preparaty proszków zwiłalnych:

A — 50 części γ -sześcioclorocykloheksanu, 46 części kredy krzemionkowej, 3 części środka dyspergującego (produkt reakcji krezolu, formaldehydu i siarczynu sodu 50:57:49), 1 część środka zwiłającego (patrz tablica).

B — 50 części 1,1,1-tróchloro-2,2-bis-(p-chlorofenylo)-etanu, 10 części kwasu krzemowego, 36 części kredy krzemionkowej, 3 części środka dyspergującego (jak wyżej), 1 część środka zwiłającego (patrz tablica).

C — 30 części 1,2,3,4,7,7-sześcioclorobicyklo(2,2,1)-2-hepteno-5,6-bis-oksymetylenosiarczyny, 3 części kwasu krzemowego, 63 części kredy krzemionkowej, 3 części środka dyspergującego (jak wyżej), 1 część środka zwiłającego (patrz tablica).

D — 50 części N-(tróchlorometylotio)-ftalimidu, 46 części kredy krzemionkowej, 3 części środka dyspergującego (jak wyżej), 1 część środka zwiłającego (patrz tablica).

E — 25 części 2-chloro-4,6-bis(etyloamino)triazyny, 71 części kredy krzemionkowej, 3 części środka dyspergującego (jak wyżej), 1 część środka zwiłającego (patrz tablica).

Wyniki zestawiono w tablicy.

Zastrzeżenie patentowe

Zwiłalny proszek biocydowy, składający się z 20–80% wagowych biocydowej substancji czynnej, 0,5–8% wagowych środka dyspergującego i 76,5–13% wagowych wypełniacza, **znamienny tym**, że jako substancję zwiłającą zawiera 0,1–3, korzystnie 0,5–3% wagowych sulfobursztynianu o wzorze, przedstawionym na załączonym rysunku, w którym R oznacza stojący na końcu metylowo rozgałęziony rodnik węglowodorowy o 10–13 atomach węgla, M oznacza atom metalu alkalicznego albo jon amonowy i R' ma znaczenie R albo M.

Tablica I

Środek zwiłający	% wagowy użyte stężenie środka zwiłającego	A			B			C		
		D	S	N	D	S	N	D	S	N
Bez dodatku środka zwiłającego	0	87	0	300	55	0	300	70	0	130
i-C ₁₂ H ₂₅ OSO ₃ Na*	1	84	10,0/7,0	8	61	9,0/6,0	15	84	8,0/5,0	10
i-C ₁₃ H ₂₇ O(CH ₂ CH ₂ O) ₃ H*	1	85	9, 5/9,0	10	61	10,0/9,0	15	84	11,0/10,0	15
ROOCCH ₂ CH(SO ₃ Na)COONa										
R = i-C ₁₀ H ₂₁	1	85	2,5/0,5	17	62	1,5/0	25	80	0	10
R = i-C ₁₃ H ₂₇	1	86	1,5/0	25	50	0	75	76	0,5/0	15
ROOCCH ₂ CH(SO ₃ Na)COOR										
R = i-C ₁₀ H ₂₁	1	48	1,0/1,0	25	54	1,0/1,0	30	50	1,0/0,5	20
R = i-C ₁₃ H ₂₇	1	78	0,5/0,0	45	50	0	90	70	0,5/0	30

* Stan techniki

Tablica Ia

Środek zwilżający	% wagowy użyte stężenie środka zwilżającego	D			E		
		O	S	N	O	S	N
Bez dodatku środka zwilżającego	0	79	0	300	81	0	170
i-C ₁₂ H ₂₅ OSO ₃ Na*	1	85	9,0/7,0	15	84	8,0/7,0	35
i-C ₁₃ H ₂₇ O(CH ₂ CH ₂ O) ₃ H*	1	84	15,0/14,0	15	86	15,0/15,0	15
ROOCCH ₂ CH(SO ₃ Na)COONa							
R = i-C ₁₀ H ₂₁	1	84	2,5/0,5	15	85	3,0/1,0	20
R = i-C ₁₃ H ₂₇	1	82	2,5/1,0	50	80	3,5/2,5	45
ROOCCH ₂ CH(SO ₃ Na)COOR							
R = i-C ₁₀ H ₂₁	1	68	0,5/0,5	15	71	0,5/0,5	30
R = i-C ₁₃ H ₂₇	1	84	0	115	80	0,5/0	70

* Stan techniki

