

**POLSKA
RZECZPOSPOLITA
LUDOWA**



**URZĄD
PATENTOWY
PRL**

OPIS PATENTOWY 64498

Patent dodatkowy
do patentu _____

Zgłoszono: 23.XII.1966 (P 118 142)

Pierwszeństwo: 29.12.1965 Niemiecka
Republika
Demokratyczna

Opublikowano: 30.I.1972

Kl. 45 I, 17/08

MKP A 01 n, 17/08

UKD 632.935.9

Właściciel patentu: Ernst Freyberg, Chemische Fabrik Delitia, Delitzsch
(Niemiecka Republika Demokratyczna)

Kształtki z hydrolizującymi fosforkami do zwalczania szkodników zwierzęcych

1

Przedmiotem niniejszego wynalazku są kształtki z hydrolizującymi fosforkami, używane do zwalczania szkodników zwierzęcych, np. gryzoni.

Znanym od dawna i skutecznym środkiem do zwalczania szkodników zwierzęcych okazał się fosforowódor. Osobliwość stosowania fosforowodoru w porównaniu z wszystkimi innymi sposobami gazowania, mającymi na celu zwalczanie szkodników, polega na tym, że ten środek nie może być stosowany bezpośrednio, lecz jedynie przy stopniowym wywiązywaniu się go z odpowiednich związków chemicznych, między innymi z hydrolizujących fosforków. Ponieważ w przypadku fosforków hydrolizujących każdy dostęp wody, również zawartość wilgoci w powietrzu powoduje samorzutne wywiązywanie się fosforowodoru.

W celu praktycznego zastosowania tej reakcji konieczne jest jej regulowanie. Istnieją ku temu trzy zasadnicze przyczyny, mianowicie bezpieczne stosowanie bez użycia technicznych środków pomocniczych, niewrażliwość na wahania wilgotności i temperatury występujące na obszarze stosowania oraz szybkie wywiązywanie się fosforowodoru bez osiągnięcia stężenia graniczącego z zapalnością.

Dla rozwiązania tych problemów stosuje się obecnie następujące środki. Sproszkowane fosforki hydrolizujące umieszcza się np. w specjalnych opakowaniach, przepuszczających w pewnym stopniu powietrze oraz wilgoć. Można również tłumić zapalności fosforowodoru przez dodanie ma-

2

teriałów, które pod wpływem ciepła łatwo się rozkładają. Zazwyczaj stosuje się substancje wydzielające tlenek węgla lub amoniak, dla których wydzielanie substancji gazowych rozpoczyna się w temperaturze poniżej 60°C. Są to substancje takie, jak mocznik lub jego produkty podstawienia, wodorowęglan sodowy, węglan amonowy, wodorowęglan amonowy itp. Poza tym znane jest obniżenie szybkości hydrolizy przez zmniejszenie powierzchni np. przez przerób fosforków na kształtki, przez dodawanie do poszczególnych cząsteczek lub grup cząsteczek fosforku, stałych hydrofobowych substancji otoczkowych.

Pomimo tych środków stosowanie fosforowodoru do zwalczania szkodników było dotychczas ograniczone. Opakowanie fosorku hydrolizującego w specjalny papier umożliwiało regulowanie gazowania tylko w ten sposób, że hydroliza była równomiernie opóźniona, ale tym samym należało się liczyć z długotrwałym gazowaniem. Poza tym wykładanie kształtek i usuwanie z nich takich opakowań wymaga dużego nakładu pracy. Kształtki z fosforkami hydrolizującymi usunęły wprowadzić niedogodności związane z dużym nakładem pracy, jednak samo tylko zmniejszenie powierzchni nie umożliwia dostatecznego regulowania hydrolizy, a nadto bez dodatkowych substancji kształtki nie posiadają wystarczającej trwałości. Zastosowanie substancji tłumiących samozapalenie lub chronią-

cych przed wilgocią nie dało w praktyce pożądanego efektu.

Ponieważ działanie skierowane było tylko na tłumienie samozapalności lub na ochranianie przed wilgocią, było rzeczą oczywistą, że dla uzyskania obydwu efektów należało dokonać kombinacji obu tych grup materiałowych. Okazało się jednak, że materiały wywiązuje gazy ochronne muszą ograniczyć się do związków nadających się do dysocjacji termicznej, ponieważ hydrofobizujące, stałe organiczne substancje otoczkowe pokrywają cząstki fosforu lub grupy cząstkowe tak szczelnie, że dostęp wilgoci jest prawie całkowicie przerwany.

W praktyce, dysocjacja termiczna takich substancji zachodzi w stosunkowo niskich temperaturach, co stanowi wadę dotychczas stosowanych środków.

Jeżeli dysocjacja tych materiałów następuje w temperaturze 50°C, to niemożliwe jest normalne magazynowanie lub transportowanie, jak również nie może być np. zagwarantowana przydatność w warunkach tropikalnych, co ogranicza możliwość stosowania kształtek. Gdy dysocjacja przebiega w temperaturze powyżej 50°C, to stała organiczna substancja otoczkowa ogranicza dostęp wilgoci w tak znacznym stopniu, że ogrzanie kształtek przez nieznaczne albo też zbyt powolnie przebiegające wywiązywanie się fosforowodoru nie wystarcza do wyzwolenia działania wymienionej substancji.

Ponadto, z tych samych powodów nie jest możliwe regulowanie gazowania w różnych temperaturach. Nieprawdziwe są twierdzenia przewidujące obróbkę cieplną kształtek w przypadku istnienia dysocjujących termicznie materiałów. Temperatura obróbki powinna być wprawdzie niższa od temperatury dysocjacji tej substancji, ale już przy roztopianiu stosowanej zwykle substancji otoczkowej następuje jej wyzwalanie w celu pokrycia cząstek fosforu. Gdyby stosowana temperatura reakcji spowodowała chemiczną lub fizyczną przemianę dodatku hamującego zapalność, wówczas parafina stopiłaby się już przed tym w niższej temperaturze, zapobiegając rozprzestrzenianiu kapilarnemu wilgoci i przerwałaby dalszy jej dostęp. Poza tym należy zwracać uwagę na odpowiedni dobór ilości substancji otoczkowej, jeżeli poszczególne cząstki fosforu lub grupy cząstek mają być dostatecznie chronione. Powoduje to trudności techniczne przy procesie przemiany oraz z drugiej strony utrudnia całkowitą hydrolizę fosforu, wskutek czego pozostają niepożądane odpady toksyczne.

Wymienione wady wskazują na potrzebę produkowania takich kształtek, które odznaczałyby się dużą termiczną trwałością oraz dużą odpornością początkową na wilgoć.

Znane są kształtki zawierające hydrolizujące fosforoki oraz substancje służące do zwalczania szkodników. Kształtki te jednak odznaczają się niedostatecznym działaniem szkodnikobójczym. Ponadto zawarte w nich substancje szkodnikobójcze odznaczają się charakterystycznym zapachem, co uniemożliwia stosowanie tych kształtek np. w magazynach środków spożywczych.

Celem wynalazku jest wyeliminowanie wspomnianych wad dotychczas stosowanych kształtek oraz uzupełnienie działania tych kształtek działaniem roztoczobójczym.

Dla osiągnięcia tego celu postawiono sobie za zadanie wykonać kształtkę do zwalczania szkodników zwierzęcych o zwiększonym działaniu szkodnikobójczym, nie wydzielającej zapachów, działającej również roztoczobójczo oraz odznaczającej się krótkim czasem działania i pozostawiającej niewielkie ilości odpadów trujących. Zadanie to rozwiązano, przez wykonanie kształtki z fosforami hydrolizującymi zawierającej dodatkowo środki roztoczobójcze oraz otoczkę z płynnych środków hydrofobizujących korzystnie silikonów i nie ulegające rozkładowi materiały wypełniające.

Jako substancję roztoczobójczą stosuje się związki z grupy fosforoorganicznych, jak na przykład fosforan 0,0-dwumetylo-2,2-dwuchlorowinyli, fosforan 0,0-dwumetylo-2,2-dwuchlorowinyli, oraz eter etylowy lub fenyłowy kwasu tiofosforowego. Wystarczającą ochronę przeciwko wilgoci, przy równoczesnym zwiększeniu zakresu stosowania uzyskuje się dzięki zastosowaniu płynnych środków hydrofobizujących. Nakłada się je przeważnie na powierzchnię kształtki, przy czym pożądaną początek hydrolizy jest uwarunkowany rodzajem i ilością środka hydrofobizującego. Do tego celu stosuje się korzystnie oleje metylo- lub fenylosilikonowe oraz chloro- i fluoroparafiny.

Ponadto alifatyczne związki fluoru mają jednocześnie działanie takie, jak gazy ochronne stosowane dotychczas przy pakowaniu kształtek ze względu na ich działanie hamujące zapalność. Szczególnie korzystna jest możliwość ich dawkowania jako substancji płynnych wówczas, gdy ich punkt wrzenia znajduje się nieco powyżej temperatury otoczenia. Eliminuje to potrzebę dodawania używanych dotychczas przy pakowaniu środków ochronnych. Wymagane do określonych celów wykrywanie pozostałości oraz pomiary rozkładu mogą być przeprowadzone pewnie i dokładnie, jeżeli przy produkcji fosforu używane są znaczne atomy fosforu. Kształtka według wynalazku odznacza się możliwością regulowania początku wywiązywania się gazu, bez zmniejszenia szybkości reakcji wydzielania fosforowodoru.

W porównaniu z dotychczas stosowanymi kształtkami, kształtki według wynalazku są znacznie bezpieczniejsze przy równoczesnym zmniejszeniu czasu ekspozycji do minimum. Szybkość hydrolizy reguluje się środkami hydrofobizującymi, korzystnie takimi, jakie stosuje się do tego celu w przemyśle farmaceutycznym przy produkcji pastylek. Korzystnie na zakres działania kształtek wpływa dodatek substancji o działaniu roztoczobójczym mających duże ciśnienie par. Wytworzony fosforowódór działa jako gaz nośny środka roztoczobójczego i powiększa jego zdolności dyfuzyjne. Dzięki tak dobranemu zestawowi środków według wynalazku umożliwia przewyższenie niedostatecznego dotychczas efektu niszczącego znanych, wywiązujących fosforowódór środków do zwalczania szkodników. Jeżeli substancja, z której wywiązuje się fosforowódór jest poza tym jeszcze owadobójcza,

to zakres działania zwiększa się także i w tym kierunku.

Kompozycja podana wyżej może być, razem z dodatkiem nie rozkładających się termicznie substancji, przetworzona przy stosunkowo dużym ciśnieniu tłocznym na trwale pod względem mechanicznym i termicznym kształtki, odporne na warunki składowania i transportowania. Kształtki według wynalazku wytwarza się w następujący sposób:

Uzyskany termicznie fosforek glinowy o wysokiej zawartości AlP, korzystnie powyżej 90%, w drobno- zmielonej postaci miesza się z wysuszonymi uprzednio, trwałymi i nie rozkładającymi się substancjami dodatkowymi np. chlorkiem sodowym. Z uwagi na pożądaną jednolitość mieszanki nie może przy tym występować żadna znacznie- sza różnica w uziarnieniu. Akarycydy dodaje się w czasie mieszania lub przez wstępne zmieszanie z fosforem hydrolizującym. W celu zmniejszenia strat w substancji czynnej, jak również w celu skrócenia procesu, korzystnie stosuje się do mieszania zamknięte agregaty.

Wykrywanie pozostałości środka oraz pomiary stopnia rozkładu kształtki mogą być przeprowadzone pewnie i dokładnie, jeżeli do produkcji kształtki zastosuje się fosforek zawierający znaczne atomy fosforu.

Poniżej podano przykładowe składy kompozycji w % wagowych.

Przykład I.	Fosforek glinowy	50—70%
	Chlorek sodowy	28—49%
	Fosforan 0,0-dwuetylo-	
	-2,2-dwuchlorowinyłu	1— 2%

Miesza się i sprasowuje na kształtki, na które rozpyla się około 1% oleju fenylosilikonowego.

Przykład II.	Fosforek glinowy	50—70%
	Chlorek sodowy	25—47%
	Fosforan 0,0-dwumetylo-	
	-2,2-dwuchlorowinyłu	1— 2%
	Olej metylosilikonowy	1%
	Stearynian metaliczny	1— 2%

Podstawowymi zaletami kształtki według wynalazku jest silniejsze działanie niszczące szkodniki, skrócony czas gazowania oraz mniejsza ilość odpadów, a ponadto większa odporność na różne warunki przechowywania, transportu i stosowania.

Zastrzeżenia patentowe

1. Kształtka do zwalczania szkodników zwierzęcych, oparta na hydrolizujących fosforkach, **znamienna tym**, że stanowi ją hydrolizujący fosforek w połączeniu z substancją roztopczobójczą i nie rozkładającym się, termostabilnym materiałem wypełniającym w otocze z płynnych środków hydrofobizujących, korzystnie w postaci silikonów.

2. Kształtki według zastrz. 1, **znamiennie tym**, że hydrolizujący fosforek zawiera znaczne atomy fosforu.