

Wydano 29 marca 1941 r.

URZĄD PATENTOWY w WARSZAWIE OPIS PATENTOWY ^{45L 13/}

Nr 28822.

Kl. 45, 3/01.
A01n 13/00

N. V. De Bataafsche Petroleum Maatschappij, Haga.

**Sposób tępienia robactwa i innych organizmów szkodliwych
oraz sposób wytwarzania środków stosowanych do tego celu.**

Zgłoszono 20 kwietnia 1937 r.

Udzielono 7 lipca 1939 r.

Pierwszeństwo: 20 kwietnia 1936 r. dla zastrz. 1—2; 26 listopada 1936 r. dla zastrz. 3 (Niderlandy).

Stwierdzono, że siarczki, zawierające grupę $C - C$ i dające się wyprowadzić z

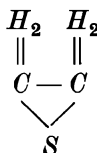
$\diagup S \diagdown$
nienasyconych węglowodorów alifatycznych lub alicyklicznych albo ich pochodnych nadają się doskonale do tępienia robactwa oraz innych organizmów szkodliwych, przy czym związki te mogą być użyte oddzielnie lub w mieszaninie z innymi materiałami, które ewentualnie posiadają właściwości owadobójcze, grzybobójcze lub bakteriobójcze, względnie w mieszaninie ze

środkami rozcieńczającymi, takimi jak węglowodory, ziemia krzemkowa lub podobne, albo też w mieszaninie ze środkami utrwalającymi, takimi jak fenole.

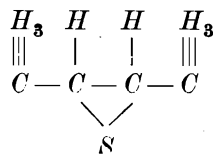
Węglowodory, z których się wyprowadzają owe siarczki, mogą posiadać jako podstawniki grupy następujące: chlorowec, $-NH_2$, $-OH$, $-COOH$, $-CN$, AsH_2 i podobne.

Poniżej podano przykłady tego rodzaju związków, stosowanych według wynalazku niniejszego:

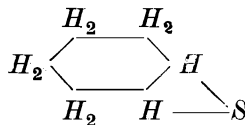
Siarczek etylenu



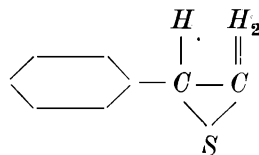
Siarczek butylenu (2)



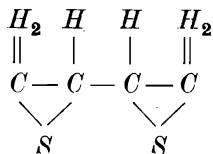
Siarczek cykloheksenu



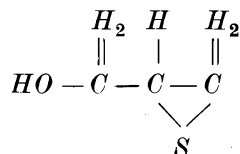
Siarczek styrenu



Dwusiarczek butadienu



Siarczek hydroksypropylenu



Z powyższych i innych materiałów, objętych wynalazkiem niniejszym, najkorzystniejszym środkiem owadobójczym okazał się siarczek etylenu stosowany dzięki jego niskiemu punktowi wrzenia (55°) i dużej łatwości parowania tak zwanym sposobem „gazowania“ do tępienia owadów w środkach spożywczych, składach, mieszkaniach i okrętach, a prócz tego do zabijania robactwa na ludziach i zwierzętach.

Dzięki silnemu działaniu siarczku etylenu już w małym stężeniu można go stosować w takich przypadkach, w których

zwykle do takiego celu używanego siarczku węgla stosować nie można, to jest wówczas, gdy zachodzi niebezpieczeństwo wybuchu lub pożaru. Przy stosowaniu siarczku etylenu jego skuteczne stężenia leżą całkowicie poza granicami wybuchowości.

Otrzymywanie omawianego materiału polega np. na przemianie dwurodanku etylenu za pomocą roztworu Na_2S , zawierającego $NaHS$; jest to sposób znany z literatury naukowej. Przy otrzymywaniu siarczku etylenu tym sposobem należy możliwie jak najstaranniej zapobiegać

wzrostowi temperatury, a produktu nie należy, jak to podano w odnośnej literaturze, wydzielać z mieszaniny reakcyjnej za pomocą destylacji z parą, lecz wyosobniać z tej mieszaniny przez destylację próżniową w niższej temperaturze.

Siarczki o mniejszej cząsteczce są na ogół substancjami lotnymi. Z tego powodu można je stosować zwłaszcza jako „gazowe“ środki owadobójcze. Siarczki o większej cząsteczce są jednak nielotne lub mniej lotne, wskutek czego można je stosować jako trujący działające zewnętrznie (przez zetknięcie) lub wewnętrznie.

Poniższe przykłady wyjaśniają bliżej działanie środków do tępienia szkodników według wynalazku.

Przykład I. Do przestrzeni zamkniętej wprowadzano siarczek etylenu, aż do uzyskania stężenia wynoszącego tylko 0,1%. Przy tym niewielkim stężeniu karaluchy kuchenne zostały wytępione w ciągu 24 godzin.

Przykład II. Do naczynia zamkniętego, zawierającego powietrze, do którego wpuszczono karaluchy kuchenne, wprowadzono siarczek butylenu w stężeniu 0,1% objętościowych. Po upływie 3 godzin karaluchy osłabły, po upływie zaś 24 godzin nastąpiła śmierć wszystkich tych owadów. Po zastosowaniu siarczku butylenu w stężeniu 1,0% śmierć nastąpiła już po 3 godzinach.

Próby porównawcze, przeprowadzane z dużymi ilościami owadów, między innymi na gatunkach takich jak Calandra, Tribolium, Tenebrio, Ephestia, Guatoceros, Cimex (pluskwa) i Dermestes, wykazały, że siarczek etylenu jest co najmniej tak samo skuteczny, a w większości przypadków nawet wielokrotnie skuteczniejszy od znanego tak zwanego gazu „T“, będącego środkiem służącym do „gazowania“ i składającym się z 90% tlenu etylenu i 10% dwutlenku węgla.

Wiadomo, że podane powyżej dla przy-

kładu siarczki, zawierające grupę $C - C$,
 $\diagup S \diagdown$
są na ogół nietrwałe. Polimeryzują się one mniej lub bardziej szybko, co w przypadku ciekłych przedstawicieli tej grupy można zaobserwować wskutek występowania zmętnienia lub tworzenia się białych kłaczków. Polimeryzację tę przyspiesza między innymi obecność materiałów o odczynie zasadowym i światło. Przy rozmaitych zastosowaniach omawianych siarczków zjawisko to stanowi dużą wadę.

Sposobem według wynalazku niniejszego można zapobiec tej polimeryzacji oraz można otrzymywać produkt trwały przez wprowadzanie do wspomnianych siarczków siarkowodoru, selenowodoru, tellurowodoru lub pochodnych tych związków albo też przez dodawanie substancji, które w warunkach, w jakich się te siarczki przechowuje lub stosuje, mogą tworzyć owe związki. Pod mianem „pochodne“ należy rozumieć zarówno związki organiczne, jak i nieorganiczne. Związki organiczne mogą być alifatyczne lub cykliczne. Produkty, zawierające tylko atomy siarki, selenu lub telluru, jako składniki grup $C - C$, $C - C$ lub $C - C$, nie są pod-
 $\diagup S \diagdown$ $\diagup Se \diagdown$ $\diagup Te \diagdown$
ciągnięte pod określenie „pochodne siarkowodoru, selenowodoru lub tellurowodoru“.

Jest rzeczą jasną, że również wykluczone jest stosowanie takich materiałów, które wskutek swego mocno zasadowego lub mocno kwaśnego odczynu w takiej mierze sprzyjają polimeryzacji, że ich ochronne działanie zostaje zubożone.

Środki utrwalające, stosowane według wynalazku, działają już wówczas, gdy są stosowane w bardzo małych ilościach, na ogół poniżej 1% wagowego; w razie potrzeby można je jednak stosować i w większych ilościach.

Jako środki utrwalające można np. stosować: H_2S , H_2Se , H_2Te , CH_3SH , C_2H_5SH , $(C_2H_5)_2S$, C_6H_5SeH , $C_{10}H_7SH$,

CS_2 , KSH , K_2Te , Na_2S , $(NH_4)_2S$, C_2H_5SNa , C_6H_5SK , CH_3COSK , Sb_2S_3 , ZnS , $Ca(SH)_2$ i HgS . Prócz tego można stosować materiały, takie jak estry alkylo- we kwasu kwu- lub trzycio-węglowego, se- lenomocznik, selenokarbanilid lub podobne, które pod działaniem światła, powietrza, wilgoci i podobnych czynników odszczepia- ją z łatwością środki utrwalające wymie- nionego rodzaju.

Utrwalające działanie takich środków przedstawia poniższy przykład.

Przykład III. W przypadku siarczku etylenu, który się otrzymuje przez reakcję tlenu etylenu z rodankiem potasu w wod- nym roztworze i następujące po tym od- destylowanie siarczku etylenu, a który po- czętkowo ma wygląd przezroczystej cie- czy, występuje już po upływie 24 godzin białe zmętnienie, prowadzące do stopnio- wo wzrastającego osadu nawet wówczas, gdy siarczek etylenu przechowuje się w ciemności i w zbiorniku nie wydzielającym zasad, np. w zbiorniku z blachy bielonej lub w uprzednio wygotowanym w kwasie solnym naczyniu szklanym. Występowa- niu tego zmętnienia i powstawaniu osadu zapobiega się całkowicie przez dodanie 0,025 — 0,5% wagowych C_2H_5SH , $(C_2H_5)_2S$, C_6H_5SH , $C_{10}H_7SH$ lub podob- nych związków albo przez wprowadzanie siarkowodoru dotąd, aż zostanie pobrana ilość 0,025 — 0,1% wagowych.

Siarczki, utrwalone w opisany sposób, można bardzo korzystnie stosować bądź od- dzielnie, bądź razem z innymi materiałami

do tępienia robactwa i innych organizmów szkodliwych, mogą one również znaleźć za- stosowanie do wielu rozmaitych innych ce- lów.

Zastrzeżenia patentowe.

1. Sposób tępienia robactwa oraz in- nych organizmów szkodliwych, znamien- ny tym, że od tego celu stosuje się siarczki zawierające grupę $C - C$, które się dają



wyprowadzić z nienasyconych węglowodo- rów zarówno alifatycznych, jak i alicyk- licznych, albo pochodne tych siarczków, od- dzielnie lub w połączeniu z innymi mate- rialiami.

2. Sposób według zastrz. 1, znamien- ny tym, że stosuje się siarczek etylenu.

3. Sposób wytwarzania środków sto- sowanych do wykonywania sposobu według zastrz. 1 — 2, znamienny tym, że do siarcz- ków, zawierających grupę $C - C$, dodaje



się niewielkie ilości, np. 1% wagowy, siar- kowodoru, selenowodoru albo tellurowodo- ru lub pochodnych tych związków albo ma- teriałów, które w warunkach, w jakich znajdują się siarczki podczas przechowy- wania ich lub stosowanie, mogą tworzyć tego rodzaju związki.

N. V. De Bataafsche
Petroleum Maatschappij.

Zastępca: inż. J. Wyganowski,
rzecznik patentowy.