



(19) **RU** ⁽¹¹⁾ **2 157 820** ⁽¹³⁾ **C2**
(51) МПК⁷ **C 08 K 5/47**

РОССИЙСКОЕ АГЕНТСТВО
ПО ПАТЕНТАМ И ТОВАРНЫМ ЗНАКАМ

(12) **ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ПАТЕНТУ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ**

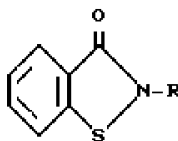
(21), (22) Заявка: 97113486/04, 18.12.1995
(24) Дата начала действия патента: 18.12.1995
(30) Приоритет: 17.01.1995 GB 9500856.1
(46) Дата публикации: 20.10.2000
(56) Ссылки: GB 848130 A, 14.09.1960. Химия РЖ. 1988, N 22, реферат 22Т286 П. US 3517022 A, 23.06.1970. US 3862955 A, 28.01.1975. US 2870015 A, 20.01.1959.
(85) Дата перевода заявки РСТ на национальную фазу: 18.08.1997
(86) Заявка РСТ: GB 95/02951 (18.12.1995)
(87) Публикация РСТ: WO 96/22023 (25.07.1996)
(98) Адрес для переписки: 103735, Москва, ул. Ильинка 5/2, "Союзпатент", Высоцкой Н.Н.

(71) Заявитель: ЗЕНЕКА ЛИМИТЕД (GB)
(72) Изобретатель: Питер Уилльям ОСТИН (GB)
(73) Патентообладатель: ЗЕНЕКА ЛИМИТЕД (GB)

(54) **КОМПОЗИЦИЯ ДЛЯ ЗАЩИТЫ ПЛАСТИКОВ И СПОСОБ ЕЕ ПРИМЕНЕНИЯ**

(57) Описывается применение производного 2-алкил- или 2-аралкил-1,2-бензизотиазолин-3-она формулы 1 в качестве фунгицида для пластиков, где R - C₃₋₅-алкил или аралкил, который имеет по крайней мере два атома углерода, связывающих арильную группу с атомом азота. Описывается также композиция

для защиты пластиков. Технический результат - получение композиции с улучшенными свойствами. 3 с. и 7 з.п. ф-лы, 8 табл.





(19) **RU** ⁽¹¹⁾ **2 157 820** ⁽¹³⁾ **C2**
 (51) Int. Cl.⁷ **C 08 K 5/47**

RUSSIAN AGENCY
FOR PATENTS AND TRADEMARKS

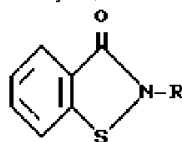
(12) **ABSTRACT OF INVENTION**

(21), (22) Application: 97113486/04, 18.12.1995
 (24) Effective date for property rights: 18.12.1995
 (30) Priority: 17.01.1995 GB 9500856.1
 (46) Date of publication: 20.10.2000
 (85) Commencement of national phase: 18.08.1997
 (86) PCT application:
GB 95/02951 (18.12.1995)
 (87) PCT publication:
WO 96/22023 (25.07.1996)
 (98) Mail address:
103735, Moskva, ul. Il'inka 5/2,
"Sojuzpatent", Vysotskoj N.N.

(71) Applicant:
ZENEKA LIMITED (GB)
 (72) Inventor: Piter Uill'jam OSTIN (GB)
 (73) Proprietor:
ZENEKA LIMITED (GB)

(54) **COMPOSITION FOR PROTECTION OF PLASTIC MATERIALS AND METHOD OF PREPARATION THEREOF**

(57) Abstract:
 FIELD: agriculture. SUBSTANCE: described
 is application of 2-alkyl-or 2-
 aralkyl-1,2-benzisothiazolin-3-one of formula I:
 as fungicide for plastic



materials wherein R is C₃₋₅ alkyl or aralkyl
 which has at least two carbon atoms binding
 aryl group with nitrogen atom. Also
 described is composition for protection of
 plastic materials. EFFECT: improved
 properties of the composition. 11 cl, 25 ex, 7 tbl

Изобретение относится к использованию 2-алкил- и 2-аралкил-1,2-бензизотиазолин-3-онов в качестве биоцидов для защиты пластиков и особенно в качестве фунгицидов, а также к содержащим их композициям. 1,2-Бензизотиазолин-3-оны (BIT) и их применение в качестве биоцидов хорошо известны в этой области техники.

В патенте Великобритании N 848130 рассматриваются 1,2-бензизотиазолин-3-оны, содержащие среди прочего 2-алкильный заместитель, имеющий, по крайней мере, 4 атома углерода или 2-бензильную группу, замещенную галогеном. Как указано в патенте, эти соединения обладают полезным антибактериальным и противогрибковым действием и применяются в качестве фармацевтических, ветеринарных и сельскохозяйственных биоцидов.

В патенте США N 3517022 рассматриваются 1,2-бензизотиазолин-3-оны, содержащие среди прочего 2-алкильный заместитель, имеющий от 4 до 24 атомов углерода, у которых фенильное кольцо замещено галогеном, C₁₋₄-алкилом или C₁₋₄-алкокси. Такие соединения, как указывается, являются полезными промышленными биоцидами, в частности, сельскохозяйственными фунгицидами, а также пестицидами.

В патенте Великобритании N 1531431 рассматриваются 2-(C₁₋₄-алкил)-1,2-бензизотиазолин-3-оны и их применение в качестве промышленных биоцидов, включая фунгициды, в водных системах и красках.

В недавно опубликованном европейском патенте N 475123 предлагается использовать 2-(н-C₆₋₈-алкил)-1,2-бензизотиазолин-3-оны в качестве промышленных биоцидов и, в частности, фунгицидов для красок и пластиков. Отмечается, что эти соединения особенно эффективны против *Scopulariopsis brevicaulis*. Кроме того, 2-(н-C₆₋₈-алкил)-1,2-бензизотиазолин-3-оны обладают гораздо более высокой активностью против плесневых грибов, чем 2-(C₁₋₃-алкил)-1,2-бензизотиазолин-3-оны по патенту Великобритании N 1531431. Действительно, в этом патенте приведены данные, которые показывают, что 2-н-октил-1,2-бензизотиазолин-3-он является более активным, чем 2-н-гексил-1,2-бензизотиазолин-3-он, и оба эти соединения значительно более активны, чем 2-метил-1,2-бензизотиазолин-3-он, против грибов и дрожжей.

В настоящее время установлено, что некоторые производные 2-алкил-1,2-бензизотиазолин-3-она обладают высокой активностью против грибов, оказывающих вредное воздействие на пластики, и в отличие от данных, приведенных в европейском патенте N 475123, активность этих соединений против вредных грибов в пластиках действительно сокращается с увеличением числа атомов углерода в 2-алкильной цепи. Кроме того, обнаружено, что некоторые производные 2-аралкил-1,2-бензизотиазолин-3-она также обладают высокой активностью против аналогичных грибов в пластиках.

Фунгицид, предназначенный для

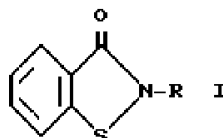
пластиков, должен выдерживать условия обработки, воздействию которых подвергаются эти материалы в процессе изготовления, такого как экструзия. Такие условия обработки обычно предполагают нагрев пластиков до температур свыше 140 °C. Поэтому важно, чтобы фунгицид обладал высокой термостойкостью и низкой летучестью в этих условиях.

Установлено, что более активные производные 1,2-бензизотиазолин-3-она характеризуются слишком высокой летучестью, чтобы их можно было использовать в качестве приемлемых фунгицидов для пластиков, и что 2-алкильная группа должна иметь не менее 3 атомов углерода. Производные 2-аралкил-1,2-бензизотиазолин-3-она характеризуются приемлемой и весьма благоприятной низкой летучестью.

Другим важным требованием, предъявляемым к фунгициду для пластиков, является то, что он должен быть пригоден для получения композиции вместе с пластификаторами и стабилизаторами, которые обычно применяются в области производства пластиков, и должен противостоять обесцвечиванию пластиков и обеспечивать длительное воздействие в различных условиях применения обработанных им пластиков.

Установлено, что определенные производные 2-алкил- и 2-аралкил-1,2-бензизотиазолин-3-она (ABIT) отвечают вышеуказанным требованиям, особенно в отношении летучести и активности против грибов, оказывающих вредное воздействие на пластики.

Настоящим изобретением предусматривается использование производных 2-алкил- и 2-аралкил-1,2-бензизотиазолин-3-она формулы 1 в качестве фунгицидов для пластиков



где R - C₃₋₅-алкил или аралкил, имеющий по крайней мере 2 атома углерода, связывающие арильную группу с атомом азота, и где алкильная или арильная группа может быть необязательно замещена; и галоген предпочтительно является бромом и особенно хлором.

Заместитель R¹ предпочтительно находится в 5- и/или 6-положении молекулы 1,2-бензизотиазолин-3-она и более предпочтительно находится в 6-положении.

Когда R является алкилом, он может иметь линейную или разветвленную цепь, но предпочтение отдается линейной цепи. Примерами таких алкильных групп являются н-пропил, изопропил, н-бутил, изобутил, трет-бутил, н-амил, изоамил и 2-метилбутил.

Когда R является алкилом, он предпочтительно имеет 4 атома углерода и представляет собой н-бутил.

Когда R является аралкилом, предпочтительно, 2-арилэтил и особенно 2-фенилэтил.

Когда алкильная группа или арильная часть аралкильной группы, выраженная R,

замещена, то заместителем предпочтительно является гидроксигруппа, галоген или нитрил. Однако предпочтительно, чтобы алкильная группа и арильная часть не были замещены.

Действие фунгицида является особенно эффективным тогда, когда R означает н-бутил и особенно 2-фенилэтил.

2-Алкил- и

2-аралкил-1,2-бензизотиазолин-3-он вводят в защищаемый пластик, начиная с минимальной концентрации, при которой 2-алкил- и

2-аралкил-1,2-бензизотиазолин-3-он препятствует росту грибов до некоторой степени, и кончая гораздо более высокими концентрациями. Количество 2-алкил- и 2-аралкил-1,2-бензизотиазолин-3-она, предпочтительно, составляет менее 1,5%, более предпочтительно менее 1,0%, в частности менее 0,7% и особенно менее 0,5% от массы пластика. Полезное действие достигается в том случае, когда количество 2-алкил- и 2-аралкил-1,2-бензизотиазолин-3-она составляет менее 0,25% и даже менее 0,1% от массы пластика.

2-Алкил- и

2-аралкил-1,2-бензизотиазолин-3-он должен быть устойчивым к температурным условиям, имеющим место в процессе изготовления пластика. Он должен оставаться стабильным при температуре выше 180°C, более предпочтительно при температуре выше 200 °C и предпочтительнее всего при температуре выше 250°C. Желательно, чтобы потеря массы при нагревании от 25 до 160°C при скорости нагрева 10°C/минуту составляла менее 10%, более предпочтительно - менее 6% и предпочтительнее всего - менее 2%.

Как указывалось выше, 2-алкил- и 2-аралкил-1,2-бензизотиазолин-3-он обычно смешивают с пластификатором или стабилизатором, который пригоден для использования с защищаемым пластиком. Так, в соответствии с еще одним аспектом данного изобретения предусматривается композиция, содержащая пластификатор или стабилизатор и 2-алкил- и 2-аралкил-1,2-бензизотиазолин-3-он.

Пластификатором или стабилизатором является любой материал, обычно применяемый в области производства пластиков. Предпочтение отдается жидкости, в частности сложному эфиру, получаемому из моно- и дикарбоновых кислот и спиртов с линейными или разветвленными цепями, эпоксидированному эфиру жирной кислоты и эпоксидированным растительным маслам. Примерами таких пластификаторов и стабилизаторов являются фталаты, в частности диалкилфталаты, такие как диоктилфталат, ди-(2-этилгексил)фталат, динонилфталат и диизодецилфталат, эпоксидированный октилстеарат и эпоксидированное соевое масло; и сложные эфиры фосфорной кислоты общей формулы $O=P(OR^2)_3$, где R^2 означает гидрокарбил, в частности арил, такой как фенил, и предпочтительно C_{1-4} -алкил, который может иметь линейную или разветвленную цепь. Примерами таких алкильных групп являются метил, этил, изопропил, бутил и трет-бутил. Примерами других сложных эфиров являются адипаты, себакаты и тримеллитаты спиртов с линейными или разветвленными цепями, в

частности спирты, имеющие от 8 до 10 атомов углерода, и низкомолекулярные олиго- и полиэфиры, аналогичные тем, которые получают в результате взаимодействия 1,3-бутандиола с адипиновой кислотой.

5 Композиция может содержать несколько 2-алкил- и 2-аралкил-1,2-бензизотиазолин-3-онов. Она может также содержать другие фунгициды и/или альгициды с целью расширения спектра действия этой композиции. Примерами других фунгицидов и альгицидов являются 10 2-алкил-1,2-бензизотиазолин-3-оны, такие как 2-(н-гексил)-1,2- бензизотиазолин-3-он, 2-(2-этилбутил)-1,2-бензизотиазолин-3-он, 2-(2-этилгексил) -1,2-бензизотиазолин-3-он, 15 2-октилзотиазолин-3-он, окси-бис-10,10-фено-ксарзин, трихлорметилмеркаптофталимид; мочевины, такие как 2-(3,4-дихлорфенил)-1,1-диметилмочевина и 2-(4-изопропил-фенил) -1,1-диметилмочевина; 20 4-алкил-сульфонил-галогенированные пиридины, такие как 2,3,5,6-тетрахлор-4-(метилсульфонил) пиридин и 2,3,6-трихлор-4-(изопропилсульфонил) пиридин; тетрахлоризофталонитрил; 25 бензимидазометилкарбамат; тиоцианатометилтиобензотиазол; метиленибистииоцианат, иодопропаргил-н-бутил-карбамат; триазины, такие как 2-трет-бутил-амино-4-этиламино-6-метилмерк апто-1,3,5-триазин и 30 2-метилтио-4-трет-бутиламино-6-циклопропил амино-1,3,5-триазин; N-(1-метил-1-нафтил)-малеамид; дихлорфлуанид, (фтор)-каптан и (фтор)-фольпет.

35 Если композиция содержит дополнительный фунгицид и/или альгицид, его концентрация предпочтительно составляет менее 50%, более предпочтительно менее 30% и особенно предпочтительно менее 10% от массы 40 2-алкил- и 2-аралкил-1,2-бензизотиазолин-3-она.

Как указывалось выше, фунгициды для пластиков требуют точного баланса между микробиологической активностью и летучестью, и поэтому любой 45 дополнительный фунгицид и/или альгицид не должен ухудшать свойства и рабочие характеристики 2-алкил- и 2-аралкил-1,2-бензизотиазолин-3-она в процессе применения. По этой причине 50 предпочтительно, чтобы композиция содержала только 2-алкил- и 2-аралкил-1,2-бензизотиазолин-3-он.

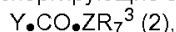
2-Алкил-1,2-бензизотиазолин-3-оны формулы 1 обычно являются жидкостями при 55 температуре от 20 до 25°C и легко растворяются в пластификаторе или стабилизаторе.

Аралкил-1,2-бензизотиазолин-3-оны являются твердыми веществами при температуре от 20 до 25°C, но при необходимости их можно 60 легко растворить в пластификаторе или стабилизаторе в результате нагрева.

Если 2-алкил- и 2-аралкил-1,2-бензизотиазолин-3-он необходимо ввести в пластификатор или стабилизатор в более высокой концентрации, превышающей предел его растворимости, это соединение можно диспергировать в

пластификаторе или стабилизаторе с помощью приемлемого диспергатора, в частности, неионного диспергатора. Одним предпочтительным диспергатором является продукт реакции гидроксикарбоновой кислоты и амина или его соли.

Особенно предпочтительными являются диспергирующие агенты формулы 2



где Z означает двухвалентную мостиковую группу, присоединяемую к карбонильной группе с помощью атома кислорода или азота;

R^3 означает первичную, вторичную или третичную аминогруппу или ее соль, образуемую с кислотой, либо соль четвертичного аммониевого основания; и

Y означает остаток полиэфирной цепи, который вместе с -CO- группой получают из гидроксикарбоновой кислоты формулы 3



где X является двухвалентной насыщенной или ненасыщенной алифатической группой, имеющей по крайней мере 8 атомов углерода, и в которой имеется по крайней мере 4 атома углерода между гидроксильными и карбоновыми группами кислоты либо из смеси такой гидроксикарбоновой кислоты и карбоновой кислоты, не содержащей гидроксильных групп.

Группа X предпочтительно является алкиленовой или алкениленовой группой и предпочтительно содержит не более 30 атомов углерода, в частности не более 20 атомов углерода. Примерами приемлемых гидроксикарбоновых кислот формулы 3 являются 12-гидроксистеариновая кислота, рицинолеиновая кислота, 12-гидроксидекановая кислота и 6-гидроксикапроновая кислота.

Двухвалентная мостиковая группа, выраженная Z, предпочтительно имеет формулу



где T^1 означает атом водорода, C_{1-22} -алкильную группу или этилен, и A означает алкилен, циклоалкилен, гетероциклоалкилен или гидроксиалкиленовую группу, имеющую от 2 до 6 атомов углерода. Когда T^1 означает алкил, им предпочтительно является C_{1-6} -алкил, и когда A означает гетероциклоалкилен, им предпочтительно является пиперазин. Когда T^1 и A оба являются этиленом, группы T^1 и A вместе с атомом азота, к которому они присоединены, и атомом азота аминогруппы R^3 могут образовывать пиперазиновое кольцо.

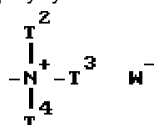
В качестве примеров радикалов, выраженных T^1 , можно привести метил, этил, H - пропил, H - бутил и октадецил. В качестве примеров радикалов, выраженных A, можно привести этилен, триметилен, тетраметилен, гексаметилен и бетагидрокситриметилен.

Первичные, вторичные и третичные аминогруппы, выраженные R^3 , предпочтительно имеют формулу



где T^2 и T^3 независимо друг от друга означают водород, C_{1-22} -алкил, замещенный C_{1-22} -алкил, аралкил, циклоалкил, либо T^2 и T^3 вместе с атомом азота, к которому они присоединены, образуют 5- или 6-членное кольцо. Когда T^2 или T^3 означает алкил, он предпочтительно является C_{1-6} -алкилом, таким как метил. Когда T^2 или T^3 означает циклоалкил, он предпочтительно является циклогексилом, и когда T^2 и T^3 образуют кольцо, оно предпочтительно является пиперидино, морфолино или особенно предпочтительно пиперазиновым кольцом. Когда T^2 или T^3 означает аралкил, он предпочтительно является бензилом.

Четвертичные аммониевые группы, выраженные R^3 , предпочтительно имеют формулу:



где T^4 - водород, C_{1-22} -алкил, замещенный C_{1-22} -алкил, аралкил или циклоалкил, и W - анион. Предпочтительно, чтобы T^4 был C_{1-6} -алкилом, таким как метил.

В особом случае, когда T^2 и T^3 вместе с атомом азота, к которому они присоединены, образуют пиперазиновое кольцо, один или оба атома азота могут быть алкилированы, и любой атом азота в кольце может образовывать соль или четвертичное аммониевое соединение.

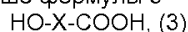
В качестве примеров радикалов, выраженных T^2 , T^3 и T^4 , можно привести алкил, такой как метил,

этил, H - пропил, H - бутил и октадецил, гидрокси-низший алкил, такой как β -гидроксиэтил и циклогексил.

Кислоты, используемые для образования солей с аминогруппами или содержащие анион W, могут представлять собой любую неорганическую или органическую кислоту, такую как хлористоводородная кислота, серная кислота, бензолсульфоновая кислота, метансульфоновая кислота или бензойная кислота. Особенно предпочтительно, чтобы анион W был получен в результате образования четвертичной аммониевой группы, и представлял собой, например хлорид, бромид или метосульфат.

Способ получения этих диспергирующих агентов описан в нашем ранее выданном патенте Великобритании N 1373660.

Альтернативно, диспергирующий агент является продуктом реакции поли(низший алкилен)имина с полиэфиром, имеющим свободную группу карбоновой кислоты. Предпочтительный полиэфир получают из гидроксикарбоновой кислоты приведенной выше формулы 3



Полиэфир предпочтительно подвергают взаимодействию с поли(низший алкилен)имином в весовом отношении от 1:1 до 50:1, более предпочтительно от 2:1 до

20:1.

Термин "низший алкилен" относится к алкиленовой группе, имеющей от 2 до 4 атомов углерода, а предпочтительным поли(низший алкилен)имином является полиэтиленмин, который имеет линейную или разветвленную цепь. Полиэтиленмин предпочтительно имеет разветвленную цепь, более предпочтительно - сильно разветвленную цепь, в которой по крайней мере 20% атомов азота присутствуют в виде третичных аминогрупп. Молекулярная масса приемлемых поли(низший алкилен)иминов обычно превышает 500, предпочтительно превышает 5000 и более предпочтительно находится в интервале от 10000 до 100000.

Продуктом реакции гидроксикарбоновой кислоты и поли(низший алкилен)имина является соль или амид в зависимости от жесткости условий реакции. Соль и/или амид можно частично нейтрализовать кислотой, в частности минеральной кислотой, или алкилировать, причем вводимая алкильная группа может быть необязательно замещена, путем взаимодействия с алкилсульфатом, таким как диметилсульфат, в результате чего также образуется соль.

Способ получения продукта реакции гидроксикарбоновой кислоты и поли(низший алкилен)имина описан в патенте Великобритании N 2001083.

Особенно полезным диспергирующим агентом является продукт реакции, получаемый из примерно 2 молей поли(12-гидроксистеариновой кислоты) с кислотным числом, равным 35 мг КОН/гм, и 1 моля диметиламинопропиламина, и кватернизуемый диметилсульфатом, который рассмотрен в сравнительном примере С европейского патента N 127325. Этот диспергирующий агент далее определяется как "диспергатор 1".

Другим особенно полезным диспергирующим агентом является продукт реакции, получаемый из примерно 3.3 весового эквивалента поли(12-гидроксистеариновой кислоты) и 1 весового эквивалента полиэтиленмина со средней молекулярной массой около 20000. Этот диспергирующий агент получен аналогично агенту А в патенте Великобритании N 2001083 и далее определяется как "диспергатор 2".

Количество диспергатора, если он присутствует, предпочтительно составляет от 0.1 до 20%, более предпочтительно от 1 до 10%, в частности от 3 до 10% и предпочтительнее всего от 3 до 7% от общей массы композиции. Эта композиция предпочтительно содержит стабилизатор, препятствующий седиментации во время хранения. Примерами стабилизаторов являются природные глины, такие как бентонит, в частности органически модифицированная бентонитовая глина, и высокомолекулярные полимеры, такие как поливинилхлорид.

Как указывалось выше, 2-алкил- и 2-аралкил-1,2-бензизотиазолин-3-он используют в качестве биоцида и, в частности, фунгицида для защиты пластиков, особенно органических полимерных пластиков, от микробиологического разрушения. 2-Алкил- и 2-аралкил-1,2-бензизотиазолин-3-он особенно

пригоден для полиуретановых материалов и, в частности, для органических полимерных материалов, содержащих пластификатор или стабилизатор, аналогичные тем, которые получают из полимеризованных поливинилгалогенидов, таких как поливинилхлорид (PVC).

Пластифицированный поливинилхлорид широко используется как в домашнем хозяйстве, так и в промышленности и находит применение при изготовлении облицовки, оборудования для ванной комнаты, занавесок для душа, настилов, водонепроницаемых перегородок и тому подобного, когда изделие, содержащее поливинилхлорид или изготовленное из него, находится в сырых или влажных условиях.

Количество пластификатора в пластике варьируется в широких пределах и определяется степенью гибкости, которой должен характеризоваться изготовленный материал. Обычно пластификатор составляет от 1 до 50% от массы пластика.

Таким образом, еще одним аспектом данного изобретения является композиция, содержащая 2-алкил- и 2-аралкил-1,2-бензизотиазолин-3-он и пластик.

2-Алкил- и

2-аралкил-1,2-бензизотиазолин-3-оны получают в соответствии со способами, известными в этой области техники, например, такими, которые описаны в патенте Великобритании N 484130, где 2-хлорсульфенилбензоилхлорид подвергают взаимодействию с алкиламином или аралкиламином.

Некоторые 2-алкил- и 2-аралкил-1,2-бензизотиазолин-3-оны являются новыми соединениями. Таким образом, еще одним аспектом данного изобретения является соединение формулы 1, в которой R означает -CH(CH₃)CH₂CH₂CH₃, -CH(C₂H₅)CH₂CH₃, -CH₂CH₂CH(CH₃)CH₃, -CH₂CH(CH₃)CH₃, -CH₂CH(CH₃)C₂H₅ и цикlopентил, а R¹ и n имеют указанные выше значения.

Все аспекты данного изобретения далее иллюстрируются и описываются в следующих примерах, в которых все части являются весовыми, за исключением особо оговоренных случаев.

Пример 1 и сравнительный пример А

Агаровую смесь получают из картофельного агара с глюкозой (2 части; Oxoid), триптоновой соевой среды (10 частей; Oxoid) и агара (14 частей; Oxoid), разбавленного до 1 литра и имеющего показатель pH 6.5. Аликвоты испытуемого 2-алкил-и

2-аралкил-1,2-бензизотиазолин-3-она добавляют из 0.1%-ного раствора в весовом отношении в диоктилфталате, разбавленного до 3 мл диоктилфталатом с получением конечной концентрации в агаровой смеси, равной 1.25, 2.5, 5, 20 и 30 частям на миллион. После введения раствора 2-алкил- и 2-аралкил-1,2-бензизотиазолин-3-она в агар и гомогенизации планшеты заполняют полученной смесью и оставляют для выстаивания. Эти планшеты инокулируют 10⁵ суспензией спор приведенных ниже грибов, губительно воздействующих на пластики.

Aureobasidium pullulans (AP) CM1 145194
Fusarium solanii (FS) CM1 172506

Penicillium funiculosum (PF) CM1 114933
Scopulariopsis brevicaulis (SB) CM1 49528
Streptoverticillium waksmanii (SW) NCIB 1091

Инокулированные планшеты инкубируют в течение 4 дней при температуре 20°C и определяют концентрацию 2-алкил- и 2-аралкил-1,2-бензизотиазолин-3-она, при которой подавляется рост грибов. Результаты, представленные в таблице 1, относятся к 2-алкил- и 2-аралкил-1,2-бензизотиазолин-3-ону формулы 1, в которой n означает нуль и R имеет указанные выше значения. Полученные результаты показывают, что 2-этил- и 2-(н-пропил)-1,2-бензизотиазолин-3-он демонстрирует несколько более высокую активность по сравнению с контрольным соединением и эффективнее действуют против AP и SB. 2-Этил-1,2-бензизотиазолин-3-он более активен против FS.

Пример 2 и сравнительные примеры В - D

Повторяют процедуру, описанную в примере 1, используя 2-алкил- и 2-аралкил-1,2-бензизотиазолин-3-оны, приведенные в таблице 2, и определяют концентрацию химического продукта, при которой подавляется рост грибов. Результаты, представленные в таблице 2, показывают, что 2-(н-бутил)-1,2-бензизотиазолин-3-он более активно воздействует на пять вредных для пластика грибов по сравнению с 2-(н-гексил)- и 2-(н-октил)-1,2-бензизотиазолин-3-онами, рассматриваемыми в европейском патенте N 475123, при этом они демонстрируют более высокую активность против SB, особенно по сравнению с 2-(н-октил)-1,2-бензизотиазолин-3-оном. Как правило, результаты, полученные для 2-(н-бутил)-1,2-бензизотиазолин-3-она, аналогичны контрольному соединению. С учетом результатов, полученных в примере 1, можно сделать вывод о том, что активность против вредных для пластика грибов уменьшается по мере увеличения длины алкильной цепи 2-алкил- и 2-аралкил-1,2-бензизотиазолин-3-она. 2-Бензил-1,2-бензизотиазолин-3-он демонстрирует промежуточную активность между (н-гексил)- и 2-(н-октил)-1,2-бензизотиазолин-3-онами. Снижение активности в зависимости от увеличения числа атомов углерода в 2-алкильной цепи 2-алкил- и 2-аралкил-1,2-бензизотиазолин-3-она в отношении вредных для пластика грибов противоречит данным, приведенным для такого гриба, как Aspergillus niger, в европейском патенте N 475123.

Примеры 3 и 4 и сравнительные примеры Е и F

Повторяют процедуру, описанную в примере 1, используя 2-алкил- и 2-аралкил-1,2-бензизотиазолин-3-оны, приведенные в таблице 3, за исключением того, что вместо диоктилфталата, использованного в примере 1, применяют смесь диоктилфталата и диоктиладипата с отношением 50/50. Результаты, представленные в таблице 3, показывают, что н-пентил-1,2-бензизотиазолин-3-он демонстрирует активность, которая аналогична контрольному соединению и превосходит активность

н-гептил-1,2-бензизотиазолин-3-она, особенно против AP и FS. Эти результаты также сопоставимы с выводом о снижении активности по мере увеличения длины 2-алкильной цепи 2-алкил- и 2-аралкил-1,2-бензизотиазолин-3-она. Соединение с разветвленной цепью, 2-этилбутил-1,2-бензизотиазолин-3-он (сравнительный пример Е в таблице 3), демонстрирует такую же активность, что и его аналог с прямой цепью (сравнительный пример В в таблице 2), при некотором снижении активности против PF. 2-Фенилэтильное соединение демонстрирует очень высокую активность против всех пяти вредных для пластика грибов и в этом отношении превосходит 2-(н-алкил)-1,2-бензизотиазолин-3-оны, а также 2-бензил-1,2-бензизотиазолин-3-он (сравнительный пример D в таблице 2).

Примеры 5 -7 и сравнительный пример А 2-Алкил- и

2-аралкил-1,2-бензизотиазолин-3-оны, представленные в таблице 4, нагревают в воздушной среде в дифференциальном сканирующем калориметре от 25 до 300°C со скоростью нагрева 10°C/минуту и определяют температуростойкость наряду с температурой, выше которой происходит испарение, а также потерю массы до температуры 160°C, которая соответствует температуре изготовления поливинилхлорида. Эти результаты показывают, что для достижения необходимой термостойкости, соответствующей температурам изготовления поливинилхлоридных пластиков, в алкильной цепи 2-алкил- и 2-аралкил-1,2-бензизотиазолин-3-она должно быть по крайней мере 3 атома углерода. При объединении этих результатов с данными противогрибковой активности, полученными в примерах 1 - 4, оказывается, что 2-алкил- и 2-аралкил-1,2-бензизотиазолин-3-он, где R означает C₃₋₅-алкил, является оптимальным фунгицидом, предназначенным для защиты от грибов, вредных для пластифицированных поливинилхлоридных пластиков. Активность 2-фенилэтил-1,2-бензизотиазолин-3-она в сочетании с его физическими свойствами, такими как термостойкость, показывает, что это соединение превосходит 2-алкил-1,2-бензизотиазолин-3-оны в качестве противогрибкового средства для поливинилхлоридных пластиков особенно при сравнении с активностью 2-бензил-1,2-бензизотиазолин-3-она, приведенной в примере 2.

Примеры 8 -15 и сравнительные примеры А, G и H

Активность эстеразы грибов в поливинилхлориде определяют в соответствии со следующей процедурой на основе флуоресцеин-диацетата.

Поливинилхлоридные образцы для испытаний получают путем добавления 2-алкил- и 2-аралкил-1,2-бензизотиазолин-3-она из требуемой аликвоты 1%-ного (в весовом отношении) раствора соединения, растворенного в смеси диоктилфталата и диоктиладипата с отношением 50/50, с получением 100, 250, 750, 2250 и 6750 частей на миллион химического продукта в конечном поливинилхлоридном образце.

Поливинилхлоридный образец имеет следующий состав:

100 частей поливинилхлоридной смолы (Corvic S 67/100);

2 части Zn/Ca стабилизатора (Lankromark LN 138);

3 части Co пластификатора (Lankroflex ED6);

25 частей пластификатора (диизооктилфталат) (DOP);

25 частей пластификатора (диоктиладипат) (DOA);

0.5 части диспергатора на основе стеарата кальция;

0.2 части смазки для форм на основе стеариновой кислоты;

части на миллион 2-алкил- и 2-аралкил-1,2-бензизотиазолин-3-она.

Поливинилхлоридный лист получают путем смешения вышеуказанных ингредиентов до однородного состояния с последующим вальцеванием и смешением в двухвалковых вальцах в течение 90 секунд при температуре 160 °С. Этот лист затем нарезают на куски и готовят из них образцы для испытания (2 см x 5 см) путем прессования между стальными листами при температуре 160 °С и давлении 8 тонн в течение 5 минут.

Два поливинилхлоридных образца помещают на поверхность увлажненного неровного стенда и опрыскивают 10⁵ суспензией спор пяти грибов, указанных в примере 1, которую получают в минимальном растворе солей, содержащем 2.0 части нитрата натрия, 0.7 части первичного кислого фосфата калия, 0.3 части вторичного кислого фосфата калия, 0.5 части хлорида калия, 0.5 части гептагидрата сернокислого магния и 0.01 части гептагидрата сернокислого железа в 1 литре, доводя показатель pH до 6 - 6.5.

Инокулированные образцы инкубируют в течение 7 дней при температуре 21 °С. После этого образцы удаляют и помещают в отдельные бутылки, содержащие 6 мл буферного раствора с pH 7.6, полученного из 0.06 М раствора вторичного кислого фосфата натрия (862.5 мл) и 0.06 М раствора первичного кислого ортофосфата натрия (137.5 мл), и 1 мл флуоресцеин-диацетата (FDA) в сухом ацетоне. Затем образцы инкубируют в течение 30 минут при температуре 37 °С для возникновения цветной реакции. Оптическую плотность каждого раствора измеряют спектрофотометром при длине волны 490 нм. Эта цветная реакция является единицей измерения эстеразы, выделяемой грибами, и позволяет определить степень вредного воздействия грибов на пластификатор.

До оценки с помощью анализа на основе флуоресцеин-диацетата производят визуальную оценку роста грибов с помощью стереомикроскопа после инкубации в течение 1 месяца при температуре 25 °С и относительной влажности 95%.

Параллельные эксперименты выполняют в отношении образцов, которые подвергают воздействию атмосферных условий в течение 100 часов в атмосферной камере Atlas ES-25 при установке 7 с 2-минутным циклом подачи воды через каждые 10 минут и непрерывным ультрафиолетовым излучением.

Результаты представлены в таблицах 5 и 6.

Результаты анализа на основе флуоресцеин-диацетата, которые приведены в таблице 5 для образцов, не подвергавшихся воздействию атмосферных условий, при содержании фунгицида в количестве 100 и 250 частей на миллион, подтверждают снижение активности против пяти вредных для пластика грибов при увеличении числа атомов углерода в 2-алкильной цепи. Это проявляется даже в случае некоторой потери 2-алкил- и

2-аралкил-1,2-бензизотиазолин-3-она, которая имеет место у аналогов с низшей алкильной цепью во время изготовления образцов.

Однако после воздействия атмосферных условий эта тенденция изменилась на прямо противоположную и степень защиты против грибов возрастала с увеличением числа атомов углерода в 2-алкильной группе. Это особенно хорошо видно при содержании 2-алкил- и

2-аралкил-1,2-бензизотиазолин-3-она на уровне 750 частей на миллион.

Данные о тенденции роста грибов, приведенные в таблице 6, не дают столь четкой характеристики, хотя здесь снова прослеживается тенденция к снижению активности с увеличением числа атомов углерода в 2-алкильной группе. Об этом особенно хорошо свидетельствуют данные для образцов, не подвергавшихся воздействию атмосферных условий, которые содержат 250 и 750 частей на миллион 2-алкил- и

2-аралкил-1,2-бензизотиазолин-3-она.

Тенденции после воздействия атмосферных условий становятся менее четкими. Однако при объединении данных, приведенных в таблицах 1-6, оказывается, что 2-алкил- и 2-аралкил-1,2-бензизотиазолин-3-оны, пригодные для пластиков, представляют собой компромисс между высокой температуростойкостью, летучестью и активностью против грибов. В случае 2-алкил- и 2-аралкил-1,2-бензизотиазолин-3-онов, имеющих 2-алкильную цепь, таким компромиссом являются 2-(С₃₋₅-алкил)-1,2-бензизотиазолин-3-оны.

Пример 16

а) Получение

2,2'-дитиоди-N-(3-метилбутил)дипбензамида
Дитиодипбензоилхлорид (6.86 части, 0.02 моль) добавляют порциями, перемешивая при температуре от 0 до 5 °С, к раствору изоамиламина (3.47 части, 0.04 моль, Aldrich) и триэтиламина (4.04 части, 0.04 моль, Aldrich) в диэтиловом эфире. Сразу же образуется осадок. Реакционную смесь перемешивают в течение 16 часов, давая температуре повыситься до около 20 °С. Затем эфир выпаривают и продукт промывают метанолом (50 мл) и водой (50 мл). После этого полученный продукт перекристаллизовывают из метанола с получением белого твердого вещества (6 частей, теоретический выход 69%), т.п. = 181 - 183 °С.

Элементный анализ:

Вычислено: 64.8% С, 7.3% Н, 6.3% N, 14.4%

Обнаружено: 64.1% С, 6.9% Н, 6.3% N, 14.4%

б) Получение

3-(3-метилбутил)бензизотиазолин-3-она

Бисамид (5.7 части, 0.0128 моль), полученный в соответствии с вышеописанной процедурой, растворяют в пиридине (75 мл) и порциями добавляют иод (3.26 части, 0.0128 моль), перемешивая при температуре от 20 до 25°C. Иод сначала быстро обесцвечивается, но к концу добавления иода реакционная смесь приобретает желто-коричневый цвет. После перемешивания в течение еще 2 часов при температуре от 20 до 25°C реакционная смесь становится почти бесцветной. Пиридин выпаривают, продукт растворяют в толуоле и промывают водным раствором тиосульфата натрия, а затем водой, чтобы удалить следы иода. После этого толуол выпаривают с получением бледно-желтого масла (5.3 части, теоретический выход 94%), которое отверждается при выстаивании. Полученный продукт перекристаллизовывают из гексана, т.п. = 55-56°C.

Элементный анализ

Вычислено: 65.1% C, 6.6% H, 6.4% N, 14.6% S

Обнаружено: 65.1% C, 6.8% H, 6.3% N, 14.5% S

Пример 17

Получение 2-(1-метилбутил)

бензизотиазолин-3-она

2-Хлорсульфенилбензоилхлорид (6 частей, 0.029 моль), растворенный в диэтиловом эфире (30 мл), при температуре от 0 до 3°C по каплям добавляют к перемешанному раствору 1-метилбутиламина (7.36 части, 0.84 моль, Aldrich) в диэтиловом эфире (30 мл). Реакционную смесь перемешивают в течение 16 часов, давая температуре повыситься до около 20 °C. Затем эфирный раствор процеживают, промывают водой и сушат над сульфатом магния. После выпаривания эфир получают продукт в виде бледно-желтой смолы (5.5 части, теоретический выход 86%), которая постепенно отверждается при выстаивании. Этот продукт перекристаллизовывают из гексана, т.п. = 52-54°C.

Элементный анализ

Вычислено: 65.3% C, 7.2% H, 6.5% N, 14.4% S

Обнаружено: 65.1% C, 6.8% H, 6.3% N, 14.5% S

Пример 18

Получение 2-(1-этилпропил)

бензизотиазолин-3-она

Этот продукт получают в соответствии с процедурой, описанной в примере 17, за исключением того, что в этом примере используют 2-хлорсульфонилхлорид (6.21 части, 0.03 моль) и 1-этилбутиламин (8.7 части, 0.2 моль, Aldrich). Продукт получают в виде бледно-желтой смолы (6.4 части, теоретический выход 96%), которая отверждается при выстаивании. Этот продукт перекристаллизовывают из гексана, т.п. = 80 - 82°C.

Элементный анализ

Вычислено: 64.8% C, 5.7% H, 6.3% N, 14.5% S

Обнаружено: 65.1% C, 6.8% H, 6.3% N, 14.5% S

Пример 19

Получение

2-циклопентилизотиазолин-3-она

Этот продукт получают в соответствии с процедурой, описанной в примере 17, за исключением того, что в этом примере используют 2-хлорсульфенилбензоилхлорид (5.175 части, 0.025 моль) и циклопентиламин (8.52 части, 0.1 моль, Aldrich). Продукт получают в виде желтого масла (5.9 части), которое перекристаллизовывают из гексана, т.п. = 87-88°C.

Пример 20

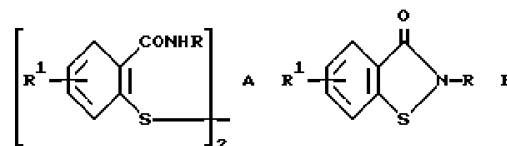
Получение 2-(2-метилпропил)

бензизотиазолин-3-она

Этот продукт получают в соответствии с процедурой, описанной в примере 17, за исключением того, что в этом примере используют 2-хлорсульфенилбензоилхлорид (4.14 части, 0.02 моль) и изобутиламин (7.95 части, 0.08 моль). Продукт (4 части, теоретический выход 97%) получают в виде бледно-желтого масла.

Примеры 21-25

В результате выполнения процедуры, описанной в примере 19 (а), получают следующие бисамиды формулы А, которые превращают в замещенный бензоизотиазолин-3-он формулы В в соответствии со способом, описанным в примере 19(b).



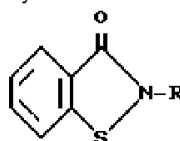
Аналитические данные и температуры плавления представлены в таблицах 7а и 7b, где положение заместителя R¹ указано для 1,2-бензизотиазолин-3-она.

2-Алкил-1,2-бензизотиазолин-3-оны и 2-аралкил-1,2-бензизотиазолин-3-оны, способы получения которых описываются в примерах с 21 по 25, обеспечивают защиту пластиков от вредного воздействия грибов аналогично

2-н-бутил-1,2-бензизотиазолин-3-ону.

Формула изобретения:

1. Применение производного 2-алкил- или 2-аралкил-1,2-бензизотиазолин-3-она формулы I



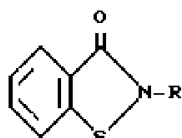
где R - C₃₋₅ - алкил или аралкил, который имеет по крайней мере два атома углерода, связывающих арильную группу с атомом азота,

в качестве фунгицида для пластиков

2. Применение по п.1, где R имеет 4 атома углерода.

3. Применение по п.1, где производным 1,2-бензизотиазолин-3-она является 2-(н-бутил)-1,2-бензизотиазолин-3-он или 2-фенилэтил-1, 2-бензизотиазолин-3-он.

4. Композиция, содержащая пластификатор или стабилизатор и производное 2-алкил- или 2-аралкил-1,2-бензизотиазолин-3-она формулы I.



где R - C₃₋₅- алкил или аралкил, который имеет по крайней мере 2 атома углерода, связывающих арильную группу с атомом азота.

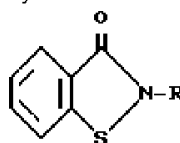
5. Композиция по п.4, отличающаяся тем, что пластификатор или стабилизатор находится в сложном эфире или эпоксицированном растительном масле.

6. Композиция по п.5, отличающаяся тем, что сложным эфиром является диоктилфталат, диоктиладипат или их смесь.

7. Композиция по п.5, отличающаяся тем, что растительным маслом является соевое масло.

8. Композиция по любому из пп.4 - 7, отличающаяся тем, что дополнительно содержит диспергатор.

9. Композиция, которая содержит пластик и производное 2-алкил- или 2-аралкил-1,2-бензотиазолин-3-она формулы I



где R - C₃₋₅-алкил или аралкил, который имеет по крайней мере 2 атома углерода, связывающих арильную группу с атомом азота.

10. Композиция по п.8, отличающаяся тем, что пластиком является полиуретан или пластифицированный поливинилхлорид.

20

25

30

35

40

45

50

55

60

Таблица 1

Пример или срав- нительный пример	R	AP	FS	PF	SB	SW
A	Этил	20	5	1.25	20	1.25
1	н-пропил	20	20	1.25	20	1.25
Контрольное соединение	-	30	20	1.25	30	1.25

Контрольным соединением является 2-(н-октил)изотиазолин-3-он.

Таблица 2

Пример или срав- нительный пример	R	AP	FS	PF	SB	SW
2	н-бутил	5	20	1.25	1.25	5
B	н-гексил	5	>30	2.5	2.5	20
C	н-октил	>30	>30	>30	20	>30
D	бензил	30	>30	2.5	5	30
Контрольное соединение	-	1.25	20	1.25	2.5	2.5

Контрольным соединением является соединение, указанное в примере 1.

Таблица 3

Пример или срав- нительный пример	R	AP	FS	PF	SB	SW
3	н-пентил	5	20	1.25	1.25	1.25
E	2-этилбутил	5	30	20	1.25	20
F	н-гептил	20	>30	2.5	1.25	1.25
4	2-фенилэтил	1.25	1.25	1.25	1.25	1.25
Контрольное соединение	-	2.5	20	2.5	1.25	1.25

Контрольным соединением является соединение, указанное в таблице 1.

Таблица 4

№ примера	R	Термостой- кость (°C)	Начало испа- рения (°C)	Потеря массы (%) до температуры 160°C
5	н-пропил	240	130	5.5
6	н-бутил	260	96*	5.1
7	2-фенилэтил	>250	>200	0
A	этил	235	107	10.6

* Низкое значение предположительно связано с присутствием незначительного количества растворителя.

RU 2157820 C2

RU 2157820 C2

Таблица 5

Анализ на основе флуоресцеин-диацетата

Пример и сравнитель- ный пример	R	Концентрация испытуемого химического продукта (частей на миллион)					
		Воздейст- вие атмо- сферы	100	250	750	2250	6750
8	н-пропил	u	sl	tr	-	-	ND
		w	++	++	sl	-	ND
9	н-бутил	u	sl	sl	-	-	ND
		w	+	++	tr	-	ND
10	н-пентил	u	tr	-	-	-	ND
		w	tr	sl	-	-	ND
11	2-фенилэтил	u	-	-	-	-	ND
		w	tr	-	-	-	
A	этил	u	tr	-	-	-	ND
		w	++	sl	++	-	ND
G		u	ND	sl	sl	-	-
		w	ND	+	sl	-	-
H		u	+				
		w	++				
Контрольное соединение		u	++				
		w	++				

RU 2157820 C2

- u не подвергался воздействию атмосферных условий
- w подвергался воздействию атмосферных условий
- ND определение не производили
- G трихлорметилмеркаптофталимид
- H окси-бис-10,10-феноксарзин
- отсутствие показателя оптической плотности при длине волны 490 нм
- tr оптическая плотность менее 0.1 при длине волны 490 нм
- sl оптическая плотность 0.1 - 0.25 при длине волны 490 нм
- + оптическая плотность 0.25 - 0.5 при длине волны 490 нм
- ++ оптическая плотность более 0.5 при длине волны 490 нм

RU 2157820 C2

Таблица 6

Рост грибов

Пример и сравнитель- ный пример	R	Концентрация испытуемого химического продукта (частей на миллион)						
		Воздейст- вие атмо- сферы	100	250	300	750	2250	6750
12	н-пропил	u	3.3	0.0	ND	0.0	0.0	ND
		w	5.5	5.5	ND	3.3	0.0	ND
13	н-бутил	u	1.1	1.1	ND	0.0	0.0	ND
		w	5.5	4.5	ND	4.5	0.0	ND
14	н-пентил	u	4.4	3.2	ND	2.3	2.1	ND
		w	4.3	4.4	ND	3.2	3.3	ND
15	2-фенилэтил	u	4.2	0.0	ND	0.0	0.0	ND
		w	5.5	5.5	ND	3.3	0.0	ND
A	этил	u	1.1	0.0	ND	0.0	0.0	ND
		w	5.5	3.2	ND	4.2	0.0	ND
G		u	ND	2.2	ND	1.1	1.1	0.0
		w	ND	4.3	ND	2.2	1.1	0.0
H		u	4.4	ND	0.0	ND	ND	ND
		w	5.5	ND	5.5	ND	ND	ND
Контрольное соединение		u	5.5	ND				
		w	5.5	ND				

Условные обозначения u, w и ND имеют такие же значения, что и в таблице 5.

G трихлорметилмеркаптофталимид

H окси-бис-10,10-феноксарзин

- 0 отсутствие роста грибов на образцах для испытания
- 1 рост грибов менее чем на 1% поверхности
- 2 рост грибов на 1 - 10% поверхности
- 3 рост грибов на 10 - 30% поверхности
- 4 рост грибов на 30 - 70% поверхности
- 5 рост грибов на более чем 70% поверхности

Таблица 7a

При- мер	R	R ¹	Элементный анализ бисамида (%)								
			Высчитано				Обнаружено				т.п. (°C)
			C	H	N	S	C	H	N	S	
21	-CH ₂ CH(CH ₃)C ₂ H ₅	H	64,9	7,2	6,3	14,4	65,1	7,3	6,3	12,8	174-5
22	-(CH ₂) ₂ CH ₃	6Cl-									
23	-(CH ₂) ₂ Ph	6Cl-	62,0	4,5	4,8	11,0	62,0	4,5	4,9	11,0	240-2
24	-(CH ₂) ₃ CH ₃	6Cl-									
25	-(CH ₂) ₃ CH ₃	5Cl-	55,2	5,4	5,8	13,2	55,1	5,4	5,8	13,9	230-2

Таблица 7b

При- мер	R	R ¹	Элементный анализ бисамида (%)								т.п. (°C)
			Высчитано				Обнаружено				
			C	H	N	S	C	H	N	S	
21	-CH ₂ CH(CH ₃)C ₂ H ₅	H	65,2	6,8	6,3	14,5	64,6	6,8	6,0	14,1	масло
22	-(CH ₂) ₂ CH ₃	6Cl-	52,8	4,4	6,2	14,1	53,2	4,5	6,6	13,6	
23	-(CH ₂) ₂ Ph	6Cl-	62,2	4,1	4,8	11,0	62,7	4,1	5,0	11,3	143-5
24	-(CH ₂) ₃ CH ₃	6Cl-	54,7	5,0	5,8	13,3	55,5	5,1	6,0	13,5	105-6
25	-(CH ₂) ₃ CH ₃	5Cl-	54,7	5,0	5,8	13,3	56,1	5,1	6,0	14,2	75-6