

# KRALJEVINA JUGOSLAVIJA

UPRAVA ZA ZAŠTITU



INDUSTRISKE SVOJINE

KLASA 45 (7)

IZDAN 1 JUNA 1940

## PATENTNI SPIS BR. 15626

Chemische Fabrik vormals Sandoz, Bale, Švajcarska.

Postupak za dobijanje sredstava za uništavanje gljivica i insekata.

Prijava od 9 februara 1939.

Važi od 1 jula 1939.

Naznačeno pravo prvenstva od 9 februara 1938 (Švajcarska).

Predmet ovog pronaleta jest postupak za spravljanje sredstava za uništavanje gljivica i insekata. Postupak se sastoji u tome što se fungicidna i insekticidna jedinjenja, koja su nerastvorljiva u vodi, mešaju sa solima dvovalentnih ili trovalentnih metala koje su rastvorljive u vodi i sa postojanim sredstvima za vlaženje i što se tako dobivenim smešama dodaje kakav alkalni agens i voda, pri čemu se ovaj poslednji rad može izvesti ili

a) unošenjem alkalnog agensa u smešu i dovodenjem celine u suspenziju u vodi;

b) dovodenjem u suspenziju u vodi najpre smešu a zatim alkalnog agensa;

c) uvođenjem u vodu najpre alkalnog agensa a zatim smešu. Mogu se eventualno u smešama agensi za dispergovanje ili teča koja poboljšavaju prionljivost fungicidnih i insekticidnih jedinjenja nanositi na predmete na koje treba da se primene.

Ostvaruje se smeša fungicidnih i insekticidnih jedinjenja organske ili neorganske prirode, na primer arsena olova, pariskog zelenila (acetoarseniata bakra), sa solima magnezija, aluminija, gvožđa, bakra i t. d. rastvorljivim u vodi, koje daju karbonate ili hidrate slabo rastvorljive ili nerastvorljive u vodi i sa kakvim postojanim sredstvom za vlaženje u prisustvu ovih soli u vodenom rastvoru. Isto je tako korisno da se pomenutim preparatima dođa 0,1 do 5% kakvog malo isparljivog ulja u cilju da se izbegne ili da se smanji obrazovanje sitne smetajuće prašine. Osim toga može biti korisno da se preparatima do-

daju u vodi rastvorljiva jedinjenja i koja imaju moć uništavanja gljivica i insekata. Tako spravljena jedinjenja mogu na primer biti dovedena u suspenziju u vodi i biti tretirana natrium karbonatom ili krečnim mlekom. Tada se vrši taloženje pigmenata. Zatim se rastvor, koji održava u suspenziji nerastvorljiva jedinjenja, primenjuje pulverizovanjem na biljke.

Kao primer soli dvovalentnih ili trovalentnih metala koji su u stanju da daju naročito povoljne pigmente navode se u vodi rastvorljive soli aluminija, magnezija, gvožđa, bakra i t. d., koje sa natrium karbonatom ili kalcijum hidroksidom daju taloge praktično nerastvorljive. Važno je da tečnost koja sadrži precipitat više ne sadrži rastvorljive soli jer je zapaženo da su ove soli imale štetno dejstvo na biljke. Ovaj se rezultat može postići kada se na primer polazi od sulfata aluminija, magnezija ili cinka. Aluminijum sulfat je naročito podesan jer taložena aluminijumova so daje pigmenat koji je veoma uočljiv na biljkama.

Kad se smeša spravljene po ovom pronaletu stave u suspenziju u vodi soli se brzo rastvaraju i daju, precipitovanjem pomoću alkalnih agensa, voluminozne i pahušiaste taloge koje imaju slabu težnju za sedimentisanjem i koji, osim toga, sprečavaju ili usporavaju sedimentisanje drugih aktivnih nerastvorljivih sastojaka smeše. Tako spravljene suspenzije su dovoljno postojane. Osim toga mogu se lako pulverizovati i po isparavanju vode, daju slojeve

homogene, koji prianjaju i koji su veoma uočljivi na tretiranim biljkama. Obrazovanje sloja ove vrste je naročito važno kad se na primer upotrebljuje arseniat olova za borbu protiv doryphore-a. Usled ovog pigmentisanog sloja odmah se raspoznuju biljke koje su nedovoljno prskane ili koje nisu prskane. Iz istog razloga, ovo je pigmentisanje takođe važno u tretiranju loze, voćaka i drugih vegetacija.

Usled jednovremene upotrebe kakvog agensa za kvašenje, suspenzija ima veliku moć kvašenja. Kad se pulverizuje, ona daje mlaz koji se sastoji iz veoma sitnih kapljica koje kvase trenutno površinu biljaka. Usled svoje finoće tečnost se brzo isparava ostavljući na biljci pravilan, tanak i jednoliko pigmentisani sloj sredstva za uništavanje gljivica i insekata. Važno je, da sloj bude pravilan ako se želi da postigne maksimum uspeha. Upotreba kakvog sredstva za kvašenje omogućuje da se smanji za 30% potrebna količina suspenzije.

Medu sredstvima za kvašenje se prvenstveno upotrebljuju ona sredstva, čija rastvorljivost u vodi proizlazi usled prisustva u njihovom molekulu kakvog ugljeničnog lanca koji sadrži više slobodnih hidroksila, delimično eterifikovanih ili potpuno eterifikovanih. Kao sredstva za kvašenje ove vrste se radi primera navode: monoalkilna ili monoacilna jedinjenja koja proističu iz jednog dela alifatičnih alkohola kao što su dodecilni, cetilni, oleinski alkohol i t. d., ili iz odgovarajućih masnih kiselina i s druge strane iz alifatičnih polimerizovanih polialkohola, kao što su poliglicerin, poliglikolni eteri i t. d. ili pak slična jedinjenja koja proističu iz amina ili amida, kiselina sa velikom molekularnom težinom na primer dodecilmamina ili oktodecilmamina više puta hidroksialkilisanih. Sredstva za kvašenje koja pripadaju ovoj grupi ne daju soli. Ona su dakle neosetljiva prema dejstvu elektrolita. Ipak, osim ovih postoje druga sredstva za kvašenje koja su u stanju da sa dvovalentnim ili trivalentnim metalima daju soli. Medu ovim poslednjim su upotrebljivi samo oni čije su soli koje dolaze u obzir dovoljno rastvorljive u vodi da se ne bi taložile. Kao primer se navode amidi karboksilnih kiselina sa velikom molekularnom težinom čiji amidni radikal sadrži barem jedan radikal  $\text{SO}_3\text{H}$ ,  $\text{OSO}_3\text{H}$ ,  $\text{OPO}_3\text{H}_2$  ili barem jedan radikal koji proističe iz kakve kiseonične mineralne kiseline osim sumporne ili fosforne kiseline.

Nadeno je osim toga da sredstva za kvašenje koja sama sobom nisu postojana u prisustvu soli dvovalentnih ili trivalentnih metala zadržavaju svoju punu aktivnost i

mogu prema tome biti upotrebljene za izvođenje ovog pronalaska pod uslovom da budu upotrebljene zajedno sa drugim sredstvima za kvašenje, koja su, sama za sebe, postojana u prisustvu soli ovih metala i koja imaju dejstvo da na prve ili na njihove narastvorljive soli utiču rastvarajući.

Mogu se takođe upotrebiti sredstva za vlaženje koja su obrazovana iz smeše terpenskih alkohola rastvorljivih ili malo rastvorljivih u vodi i iz kakvog postojanog sredstva za emulgovanje u prisustvu soli dvovalentnih ili trovalentnih metala. Tako obrazovana sredstva dodeljuju smešama prema ovom pronalasku, moć da otklanjam insekte od tretiranih biljaka.

Sledeći primjeri prikazuju bez ikakvog ograničenja različite oblike izvođenja ovog pronalaska. Delovi su izraženi u težinama.

Primer 1. — Pomeša se 500 delova arseniata olova sa 470 delova aluminium sulfata, 15 delova butilnaftalensulfonata natriuma i 15 delova natriumove soli kakvog proizvoda koji proizlazi iz kondenzovanja jednog molekula oleinske kiseline sa jednim molekulom metiltaurina. Zatim se tako dobivena smeša uvodi u 70.000 delova vode i dodaje se masteći skoro 30.000 delova krečnog mleka u suspenziji dok reakcija suspenzije ne bude slabo alkalna. Pahuljčasti i lepljivi talog koji odatle proizlazi obrazuje izvrsnu podlogu koja sprečava brzo sedimentisanje arseniata olova. Tako stabilizovana suspenzija može biti lako ujednačena kratkotrajnim mučenjem u slučaju kad bi se vršilo sedimentisanje.

Ako se kakvo polje sa krompirima prska suspenzijom ove vrste, tako stvorena pigmentacija pokazuje odmah, medu tretiranim lišćem, ono koje nije dovoljno prskano ili koje nije nikako prskano. Kad se jednom osuše, tretirana se polja karakterišu sivo belom bojom koja je postojana prema kiši do 15 dana.

Da bi se izbeglo obrazovanje prašine i da bi se obojili sastavi u slučaju da se ovi nalaze u stanju praha može im se dodati 0,25% do 1% rastvora kakve crvene boje u parafinskem ulju. Na ovaj se način može dobiti homogeni prah koji ne stvara prašinu pri upotrebi.

Primer 2. — Meša se 300 delova usitnjjenog tioldifenilamina sa 300 delova kakve smeše koja se sastoji iz 90% bezvodnog magnezijum sulfata i 10% proizvoda dobivenog fiksiranjem 30 molekula etilen oksida na jednom molekulu oleinskog alkohola.

Smeša se stavlja u vodu zatim se dodaje krečno mleko. Tako se dobija suspenzija koja ima izvrsnu moć ubijanja insekata.

Primer 3. — Stavlja se u suspenziju, u 70.000 delova vode, smeša koja je fino usitnjena i koja se sastoji iz 500 delova arseniata olova, 400 delova aluminium sulfata, 300 delova sulfata cinka i 50 delova kakve eterske soli spravljene iz poliglicerina i smeše masnih kiselina sadržanih u ulju iz kokosovog oraha. Tako spravljena suspenzija se zatim tretira na isti način kao kod primera 1. Dobija se tečnost koja je naročito podesna za postupanje breskvi.

Primer 4. — Ako se u primeru pod 1) 15 delova sredstva za kvašenje navedenog u ovom primeru zameni sa 30 delova natriumove soli kakve eterske soli spravljene iz jednog molekula izotionske kiseline i jednog molekula karboksilne kiseline sa velikom molekularnom težinom i ako se suspenzija postupa pomoću kazeinisanog kalcijum oksida dobija se suspenzija koja ima izvrsnu moć pigmentisanja i koja daje prijanjuće slojeve.

Primer 5. — Meša se 2000 delova fino pulverizovanog sublimisanog sumpora sa 2000 delova pulverizovanog bezvodnog magnezija sulfata, 30 delova parafinskog ulja i 30 delova smeše koja se sastoji iz 15 delova sulfonisanog cetilnog alkohola i 15 delova proizvoda kondenzovanja oleinske kiseline sa metiltaurinom. Tako se dobija homogeni prah koji ne pričinjava prašinu pri upotrebi. Zatim se ovaj prah uz podesno mučenje uvodi u krečno mleko. Tako dobivena suspenzija nema težnju da se brzo sedimentiše. Ona može biti upotrebljena sa uspehom za suzbijanje oidiuma u vinogradima, u kulturama ruža i drugim kulturama. Može biti korisno da se tako dobivene suspenzije mešaju sa suspenzijama jedinjenja bakra ili drugih metala.

Primer 6. — Meša se brižljivo 300 delova pulverizovanog oariskog zelenila sa 300 delova smeše koja se sastoji iz 90% bezvodnog magnezija sulfata i 10% kakve smeše koja se sastoji iz jednakih delova natriumove soli kakve butilnaftalensulfonske kiseline i natriumove soli iz proizvoda sulfonisanja monoetanolamida kakve masne kiseline sa velikom molekularnom težinom. Uvodi se smeša u 80.000 delova vode i tretira se, uz mučenje, sa 20.000 delova suspenzije gašenog kreča dok reakcija suspenzije ne bude slabo alkalna. Tako se dobija suspenzija koja se lako može razprostati i koja daje veoma uočljivu pigmentaciju.

Primer 7. — Meša se 2000 delova fino pulverizovanog sumpora sa 300 delova bezvodnog magnezija sulfata i sa smešom koja se sastoji iz 15 delova borovog ulja (koje sadrži skoro 90% terpineola) i 20 delova

proizvoda kondenzovanja dobivenog reakcijom 35 delova etilen oksida na 100 delova monoetanolamida masnih kiselina sadržanog u ulju iz kokosovog oraha. Ova se smeša odmah kvasi (razilazi) kad se stavi u vodu. Uvodi se, uz mučenje, u 80.000 delova 2% rastvora sulfata bakra i sve se tretira sa skoro 20.000 delova rastvora gašenog kreča dok suspenzija ne bude slabo alkalna. Ova ima izvrsnu moć kvašenja i naročito je podesna za borbu protiv plamenjače u vinogradima.

Primer 8. — Meša se 150 delova baznog hlorida bakra sa 300 delova bezvodnog magnezija sulfata i 50 delova kakve smeše koja se sastoji iz 5 delova proizvoda kondenzovanja jednog molekula oleinskog alkohola sa 30 molekula etilen oksida i 3 dela borovog ulja koje sadrži skoro 90% terpineola. Zatim se dobiveni preparat stavlja u suspenziju u vodi i taloži sa krečnim mlekom. Suspenzija koja odatle proizilazi ima izvrsnu moć kvašenja i pigmentisanja.

Primer 9. — Meša se 500 delova arseniata olova fino samlevenog sa 460 delova bezvodnog magnezija sulfata i 40 delova natriumove soli kakvog estera sumporne kiseline monoetanolamida kakve masne kiseline sa velikom molekularnom težinom. Zatim se dobiveni preparat stavlja u suspenziju u 100.000 delova vode i taloži se sa krečnim mlekom. Na ovaj način spravljena suspenzija može biti pulverizovana bez teškoća.

Primer 10. — Meša se 2000 delova fino pulverizovanog sumpora sa 350 delova bezvodnog sulfata magnezija, 2000 delova fino usitnjjenog kristalizovanog sulfata bakra, i 30 delova smeše koja se sastoji iz 15 delova butilnaftalensulfonata natriuma i 15 delova natriumove soli iz produkta sulfonisanja monoetanolamida masne kiseline sa velikom molekularnom težinom a zatim se svemu dodaje 1000 delova gašenog kreča.

Smeša se dovodi u suspenziju u 100.000 delova vode i tako se dobija sumporisana bakarna kaša koja je podesna za borbu protiv bolesti na vinovoj lozi.

#### Patentni zahtevi:

1. Postupak za dobijanje sredstava za uništavanje gljivica i insekata naznačen time, što se u vodi nerastvorljiva jedinjenja koja uništavaju gljivice i insekte mešaju sa u vodi rastvorljivim solima dvovaljetnih ili trovalentnih metala i sa sredstvima za kvašenje, koja se, u vodenom rastvoru, ne talože solima pomenutih metala i, eventualno sa sredstvima za pigmentisanje ili sredstvima koja uvećavaju moć prijanjanja

ili potpomažu disperziju ili još sa u vodi rastvorljivim fungicidima i insekticidima, posle čega se tako dobivene smeše tretiraju sa kakvim alkalnim agensom i vodom, pri čemu se ovo može izvoditi ili unoše-

njem alkalnog agensa u smeše i dovodenjem celine u suspenziju u vodi, ili stavljanjem u suspenziju u vodi najpre smeša, a zatim alkalnog agensa, ili uvodenjem u vodu najpre alkalnog agensa a zatim smeša.