

KRALJEVINA JUGOSLAVIJA

UPRAVA ZA ZAŠTITU



INDUSTRISKE SVOJINE

KLASA 45 (7)

IZDAN 1 MARTA 1938.

PATENTNI SPIS BR. 13910

Naamlooze Vennootschap de Bataafsche Petroleum Maatschappij, Haag, Holandija.

Postupak za uništavanje ili suzbijanje gamadi ili drugih štetnih organizama i za spravljanje za ovo podesne materije.

Prijava od 20 aprila 1937.

Važi od 1 septembra 1937.

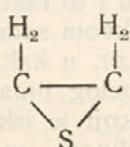
Naznačeno pravo prvenstva od 20 aprila 1936 (Holandija).

Nadeno je, da su sulfidi, koji sadrže grupu $\text{C}-\text{C}$ i koji se izvode iz nezasićenih alifatičnih ili alicikličnih ugljovodonika ili njihovih derivata, sami za sebe ili u mešavini sa drugim materijama, koje u datom slučaju imaju dejstvo ubijanja insekata, fungicidno ili baktericidno dejstvo, odnosno u mešavini sa sredstvima za razblažavanje, kao sa ugljovodonicima, infuzornom zemljom i t.s.l., ili sa stabilizujućim sredstvima, kao što su fenoli, veoma pogodni za uništavanje ili suzbijanje gamadi ili drugih štetnih organizama.

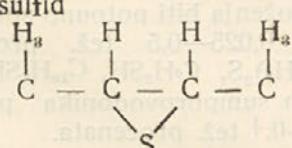
Ugljovodonici, iz kojih se izvode sulfidi, mogu kao substituente sadržati sledeće grupe: halogen, $-\text{NH}_2$, $-\text{OH}$, $-\text{COOH}$, $-\text{CN}$, AsH_3 i t.d.

Primeri takvih jedinjenja u smislu ovog pronalaska jesu:

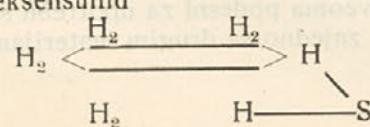
Etilensulfid



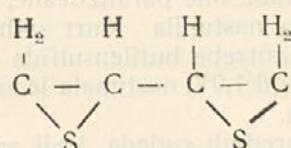
Butilensulfid



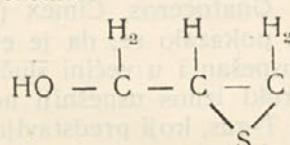
Cikloheksensulfid



Butadiendifsulfid



Oksipropilensulfid



Od ovih i drugih materija, koje ulaze u okvir ovog pronalaska, se etilensulfid usled svoje niske tačke ključanja (55°) i svoje lake isparljivosti pokazao kao veoma podesan za upotrebu kao sredstvo za kladenje u cilju uništavanja insekata u namirnicama, skladišnim zgradama, stanovima i brodovima i osim toga za ubijanje gamadi na ljudima i životinjama.

Usled svog jakog dejstva pri maloj koncentrisanosti dolazi u obzir za takve slučajevе upotrebe za koje se poznati sumporougljenik ne može upotrebiti, t.j. gde postoji opasnost od eksplozije ili vatre. Ako se upotrebljuje etilinsulfid, to se aktivne koncentrisanosti nalaze potpuno izvan eksplozije.

Spravljanje dotične materije se vrši n.pr. pretvaranjem etilendirodanida pomoću kakvog rastvora od Na_2S koji sadrži NaHS , po kakvom iz literature poznatom načinu rada. U vezi sa ovim se pokazalo

kao poželjno, da se povećavanje temperature sprečava što je moguće više i da se proizvod, ne kao što je navedeno u literaturi, rastavlja od reakcione mešavine destilisanjem pomoću pare, već da se iz reakcione mešavine izoliše destilisanjem u vakuumu pri niskoj temperaturi.

Niži molekularni sulfidi su uopšte isparljive materije. Iz ovog razloga mogu oni naročito biti upotrebljeni kao insekticidna sredstva za kadenje gasom. Viši molekularni sulfidi ipak nisu ili su manje isparljivi i mogu dakle biti upotrebljeni kao dodirni ili stomačni otrovi.

Dejstvo sredstava za suzbijanje štetočina po pronalasku je još bliže objašnjeno nižim primerima.

Primer 1. — U kakav zatvoreni vazdušni prostor je uveden etilensulfid do koncentrisanosti od 0,1%. Pri ovoj maloj koncentrisanosti su za 24 časa uginule buba-švabe.

Primer 2. — U vazduhom punjeni zatvoreni sud, koji je sadržao buba-švabe, bio je butilensulfid uveden u koncentrisanosti od 0,1 procenta po zapremini. Posle tri časa su buba-švabe bile paralizovane, dok je posle 24 časa nastupila smrt svih buba-švaba. Kod upotrebe butilensulfida u koncentrisanosti od 1,0% nastupala je smrt već posle tri časa.

Kod uporednih ogleda, koji su izvedeni sa velikim brojem insekata, između ostalog sa Calandra, Tribolium, Tenebrio, Ephestia, Gnatoceros, Cimex (stenice) i Dermestes, pokazalo se, da je etilensulfid bar tako uspešan i u većini slučajeva čak za višestruki iznos uspešniji no poznati tako zvani T-gas, koji predstavlja sredstvo za kadenje koje se sastoji iz 90% etilenoksida i 10% ugljendioksida.

Poznato je, da su sulfidi, koji sadrže grupu $\text{C} - \text{C}$ i za koju su gore navedeni

primeri, uopšte nepostojani. Stvarno oni imaju osobinu, da se više ili manje brzo polimerizuju, što se kod tečnih predstavnika ove grupe pokazuje pojmom mutnoće ili obrazovanjem belih pahuljica. Ovo se polimerizovanje između ostalog potpomaže prisustvom materija sa alkalnom reakcijom i svetlošću. Kod različitih primera u obzir dolazećih sulfida ova pojava znači veliku nezgodu.

Sad je po ovom pronalasku dalje navedeno, da se ovo polimerizovanje može sprečiti i da se može dobiti postojani produkt, time, što se dotičnim sulfidima daju sumporovodonik, selenovodonik, tlurovodonik ili derivati ovih jedinjenja, ili

materije koje uz uslove ležanja odnosno upotrebe sulfida mogu obrazovati takva jedinjenja. Pod izrazom »derivati« se ovde razumeju kako organska tako i neorganska jedinjenja. Organska jedinjenja mogu biti alifatična ili ciklična. Proizvodi, koji sadrže samo atome sumpora, selena ili telura kao sastojak grupa $\text{C} - \text{C}$, $\text{C} - \text{S}$

ili $\text{C} - \text{Te}$, nisu obuhvaćene izrazom „derivati sumporovodonika, selenovodonika i tlurovodonika“.

Po sebi se razume da su isto tako isključene i takve materije, koje usled jako alkalne ili jako kisele reakcije potpomažu polimerizovanje u takvoj meri, da se njihovo zaštićujuće dejstvo neutrališe.

Po ovom pronalasku upotrebljiva stabilizujuća sredstva deluju već, ako se upotrebljuju u veoma malim količinama, uopšte ispod 1 tež. procenta; ali u slučaju potrebe mogu biti upotrebljene i veće količine.

Primeri stabilizujućih sredstava su H_2S , H_2Se , H_2Te , CH_3HS , $\text{C}_2\text{H}_5\text{S}\text{rI}$ ($\text{C}_2\text{H}_5\text{S}$), $\text{C}_6\text{H}_5\text{SeH}$, $\text{C}_{10}\text{H}_7\text{SH}$, CS_2 , KHS , K_2Te , Na_2S , $(\text{NH}_4)_2\text{S}$, $\text{C}_2\text{H}_5\text{SNa}$, $\text{C}_6\text{H}_5\text{SK}$, CH_3COSK , Sb_2S_3 , Zns , $\text{Ca}(\text{HS})_2$ i HgS . Osim toga mogu biti upotrebljene materije, kao di- ili tritio-ugljjenokiseli alkilester, selenokarbonamid, selenokarbanilid i t.d., koji pod uticajem svetlosti, vazduha, vlage i t.sli. lako izdvajaju stabilizatore gore pomenute vrste.

Stabilizujuće dejstvo takvih sredstava je jasno iz sledećeg primera.

Primer 3. — Kod kakvog etilensulfida, koji se srađiva pretvaranjem između etilenoksida i kalijumrodanida u vodenom rastvoru i destilisanjem etilensulfida, pri čemu se sulfid najpre dobija kao bistra tečnost, ali već posle 24 časa pokazuje belu mutnoću, koja vodi ka postupno povećavajućem se talogu i to takođe i kad se čuva u tami i u kakvom sudu koji ne odaje nikakav alkali, n.pr. u kakvom sudu, koji se sastoji se iz belog lima, ili u kakvom staklenom sudu koji je iskuvan sa hlorovodoničnom kiselinom, može nastajanje mučenja i taloženja biti potpuno sprečeno; dodavanjem 0,025—0,5 tež. procenata $\text{C}_2\text{H}_5\text{SH}$, $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{S}$, $\text{C}_6\text{H}_5\text{SH}$, $\text{C}_{10}\text{H}_7\text{SH}$ i t.sli. ili uvedenjem sumporovodonika primani su do 0,025—0,1 tež. procenata.

Ma da su na opisani način stabilizovani sulfidi veoma podejni za upotrebu sami za sebe ili zajedno sa drugim materijama kao

sredstvo za suzbijanje gamadi ili drugih štetnih organizama, mogu biti upotrebljeni i za različite druge ciljeve.

Patentni zahtevi:

1) Postupak za uništenje ili suzbijanje gamadi ili drugih štetnih organizama, naznačen time, što se upotrebljuju sulfidi, koji sadrže grupu C — C, i koji se izvode iz



alifatičnih ili alicikličnih ugljovodonika, ili se dervati ovih upotrebljuju sami za sebe ili u kombinaciji sa drugim materijama.

2) Postupak po zahtevu 1, naznačen time što se upotrebljuje etilensulfid.

3) Postupak za stabilizovanje sulfida, koji sadrže grupu C — C, naznačen time,



što se ovim materijama dodaju male količine, na pr. 1 tež. procenat, sumporo-, seleno ili telurovodonika ili derivata ovih jedinjenja ili materije, koje pod uslovima ležanja i upotrebe sulfida mogu obrazovati takva jedinjenja.

4) Postupak po zahtevu 1, naznačen time, što se po zahtevu 3 stabilizovani sulfidi sami za sebe ili sa drugim materijama upotrebljuju za uništenje ili suzbijanje gamadi ili drugih štetnih organizama.

5) Postupak za spravljanje sredstva za uništenje ili suzbijanje gamadi ili drugih štetnih organizama, naznačen time, što se upotrebljuju sulfidi koji kao sastavne de-



love sadrže grupu C — C, i koji se izvode iz nezasićenih, alifatičnih ili alicikličnih ugljovodonika, ili derivati ovih.

Bilo je već pomenuto da su sredstva za suzbijanje gamadi i drugih štetnih organizama, način na koji su uvedeni u prethodnim postupcima, tako da su uvedeni u tehnologiju i brodogradnju, mogu dovesti do velike eksplozije i eksplozivne reakcije, a u posledici mogu dovesti do velikog šteta i smrtonosnosti. Uzrok ovakvom riziku je uvedena u pravile o sigurnosti i zaštiti, glava 1, član 1.

Uzrok je prouđeno da su se ovi sredstvi mogli učiniti omišljajući nepravilnosti kojih vodile ka jednoj nečljučnoj vezi i teoretski atom ugljenika u svakom molekulu kojeg moge da bude u sastojanju, bez obzira na to da li je ovaj sastojak atom ugljenika koji je vezan za drugu atomu ugljenika.

Kao primjeri supstance koje se primenjuju prema ovom pravilniku, mogu da budu navedene sledeće:

— metil-1 propen-1 (konkretno: metilid),

— metil-1 propen-2 (konkretno: metilid).

Metil-1 metil-2 buten-2, metil-2 buten-3, difor-1, 1-metil-2 buten-2 itd.

Uvezeti ih je u poređenju sa halidi mogu da sadrže funkcije s drugim heterogenim elementima, na primer brom.

Ispostavilo se da od različitih heterogenih ugljovodonika naroditi posledice rezultate daju metil-1 propen-2 (metil bromid).

Metil-1 propen-2 je tehnost koja tako vrati, aliču one dve s kojima se može spavati sa sastavom mleka, na primjer sastavljajući sastavnicu metil-2 propena, posmatravajući da mleko je sastavljeno pretežno s mlečnim proteinima.

Uzrok je prouđeno da su sredstva za suzbijanje gamadi i drugih štetnih organizama, način na koji su uvedeni u tehnologiju i brodogradnju, mogu dovesti do velike eksplozije i eksplozivne reakcije, a u posledici mogu dovesti do velikog šteta i smrtonosnosti.

Nedostatak učinkovitosti ugljovodonika prema ovom pravilniku mogu da se budi da nadire u zemljopisne područje, kroz koja su na primer arilne amine, hidroksilne, esterne grupe itd. Nekadašnja hidrogenacija jedinjenja prema ovom pravilniku mogu da bude neodgovarajuća, kada su uvedeni u učinkovitost, a drugim sastavnicama, koje mogu da deluju polno. Način radeći za stabilizovanje ili za učenje ili sastave da mogu dovesti do velikog šteta i smrtonosnosti, kao što su HClO, CS₂, alkoholi, solni sastav, klorin, kao što su primari ili sekundari i t. sl. Nekadašnja hidrogenacija mogu da bude neodgovarajuća obliku sastava melamin, koji sadrži druga hidrofobna jedinjenja, na primjer u obliku sastava melamina, koji se dobija hidrogeniranjem na visokim temperaturama ugajevodoničnim amili, koji sadrži sastavne sa terpenom, atomom ugljenika.

Ukolicu nezadovoljstva brodograđenja mogu veliki ili relativno veliki brodski gubitci, a ne zadržavanje prevoza mogu dovesti do velikih gubitaka poslođača.

Nekadašnja je mogućnost nezadovoljstva velikih gubitaka mogu da se učestvujući u brodskoj voštini, a u posledici mogu dovesti do velikih gubitaka poslođača.

Delovanje sredstava za učenje ili sastave

