

KRALJEVINA JUGOSLAVIJA

UPRAVA ZA ZAŠTITU



INDUSTRIJSKE SVOJINE

KLASA 45 (7).

IZDAN 1 AVGUSTA 1936.

PATENTNI SPIS BR. 12444

Dr. Kubelka Paul, hemičar, Praha, Č. S. R.

Tiksotropni preparati iz bazisnog bakrohlorida za ciljeve zaštite biljaka i postupak za njihovo spravljanje.

Prijava od 11 jula 1935.

Važi od 1 novembra 1935

Traženo pravo privenstva od 12 jula 1934 (Nemačka).

U novije se vreme u sve većoj meri upotrebljuju suspenzije bazisnog bakrohlorida (bakrooksihlorida pored i umesto odavno poznatih iz bakrosulfata i hidratisanog kreča izvedenih čorbi za suzbijanje biljnih bolesti, kao peronospori i t. sl. Kao osnova za ove suspenzije služe prvenstveno preparati u vidu praha, koji sadrže bakrooksihlorid pored zaštitnih koloida, kao melase, dekstrina, lužine sulfatne celuloze i t. d. i pri mešanju sa vodom daju neposredno čorbe za prskanje, koje se samo malo talože.

Da bi se olakšalo rukovanje, takođe je pokušavano, da se izvedu preparati u vidu paste (testa) i tečni preparati iz bakrooksihlorida. Tako je predlagano, da se više ili manje koncentrisani rastvori bakrohlorida dotle mešaju sa hidratisanim krečom, dok se ne dobije gusta čorba, koja sadrži bakrooksihlorida pored kalciumhlorida. Dalje je navođeno, da se kod uobičajenog spravljanja bakrooksihlorida iz bakra, hlorida bakra i vazduha dobiveni talog neposredno po taloženju sa znatnom količinom zaštitnog koloida i vode može umesiti u čvrstu pastu, koja se pri dodatku mnogo vode treba da rastvori u suspenziju sposobnu za prskanje.

U oba slučaja preparati sadrže srazmerno malo bakrooksihlorida; ova sadržina kod tečnog sredstva, čak i kad se polazi od zasićenog rastvora bakrohlorida, jedva da iznosi više no 25% a ni u pomenutoj pasti nije znatno viša. Nezavisno od toga se u tečnom preparatu sadržina kalciumhlorida pokazala kao štetna, pošto ona može izazvati opekotine na mladim biljkama. Paste s druge strane opet imaju nezgodu, da se pri stajanju na vazduhu brzo skore; usled toga trpi štete sposobnost materijala za suspendiranje i za lebdjenje.

Predmet ovog pronalaska jesu novi, tiksotropni preparati iz baznog bakrohlorida (bakrooksihlorida) za ciljeve zaštite biljaka koji se mogu mehaničkim potresima iz njihovo normalno čvrstog ili polučvrstog stalo-, ženog stanja privremeno prevoditi u tečno stanje i kojima se zatim može rukovati kao sa tečnim sredstvima. Kod stajanja preparata pretvorenih u tečno stanje nastupa osle više ili manje dugog vremena povratno pretvaranje u tiksotropno u vidu gela stanje, iz kojeg tečno stanje može u svako doba biti opet izvedeno. Takvi preparati mogu imati vanredno veliku, kod tečnih ili u vidu paste

sredstava do sada nepostignutu, sadržinu bakrooksihlorida, na primer 1000—1500 g $\text{CuCl}_2 \cdot 3 \text{CuO} \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$ na litar. Oni se sastoje iz mehaničkom preradom postignute prisne mešavine oborenog bakrooksihlorida, (spravljenog po poznatom postupku), kakvog zaštitnog koloida kao lužine sulfatne celuloze, melase, dekstrina ili t. sl. i vode u količini od bar 25%. Sadržina tri sastojka može se menjati u veoma širokim granicama. Sadržina bakrooksihlorida može, kao što je već pomenuto, dostići 1500 g po litru, ali već i preparati sa samo 650 g po litru pokazuju tiksotropne osobine. Količina udela zaštitnih koloida upravlja se prema vrsti ovog koloida i prema koncentrisanosti bakrooksihlorida; svagda potrebna najmanja količina zaštitnog koloida daje se svagda utvrditi jednostavnim prethodnim ogledima.

Pojava tiksotropije gela je do sada posmatrana samo kod nekih materija, na primer kod hidrata gvoždenog oksida, hidrata aluminijumoksida, kaolina i kako izgleda nije još uopšte nigde našla nikakvu tehničku primenu. Ustanovljenje, da se bakrooksihlorid srazmerno lako daje prevoditi u tiksotropno stanje, ne samo da je veoma iznenađujuće, već je jednovremeno i od eminentnog tehničkog značaja, pošto ono omogućuje da se spravljaju preparati bakrooksihlorida za ciljeve zaštite biljaka, koji se pri upotrebi nalaze u udobnom tečnom stanju, a pri stajanju (ležanju) pak i t. sl. prelaze u čvrsto u vidu gela stanje, koje sprečava nastupanje znatnijeg taloženja i drugih nepovoljnih promena. Takvi preparati zadržavaju u bocama ili drugim sudovima za tečnost neograničeno dugo njihovu sposobnost za suspendiranje i leđenje. Srazmerno malim mehaničkim potresima, na primer treskanjem boce punjene preparatom, biva poništeno čvrsto ili polučvrsto stanje i obrazuje se pokretljiva tečnost, kojom je lako rukovati. Novi preparati tako udružuju koristi kako čvrstih tako i tečnih preparata bakrooksihlorida uz potpuno izbegavanje njihovih dosadašnjih nezgoda.

Za spravljanje tiksotropnih preparata polazi se od bakrooksihlorida, koji je spravljen na poznat način, na primer obaranjem rastvora bakrohlorida natrijumkarbonatom, ili jednovremenim uticajem metalnog bakra i vazduha na rastvore bakrohlorida i t. sl. Prema željenoj koncentrisanosti se zatim skoro čvrsta mešavina ovog bakrooksihlorida i 25—58% vode dotle mehanički preraduje sa zaštitnim koloidima, kao lužinom sulfatne celuloze, melasom, dekstrinom i dr., dok se ne dobije srazmerno lako pokretljiva tečnost.

Za izvođenje postupka može se na primer raditi prema sledećem:

U kakvom podesnom drvenom stubu pušta se da rastvor bakrohlorida od 170—260 g CuCl_2 na litar deluje na rezance iz bakarnog lima ili na bakarne žice uz jednovremeno uduvavanje vazduha u višku. Pri tome obrazovani sitni talog bakrooksihlorida rastavlja se od lužine i dekantiranjem se dalekosežno ispira.

Tako dobiveni talog približno čistog bakrooksihlorida sadrži po taloženju još 60% i više vode i tako nije podesan neposredno za spravljanje tiksotropnih preparata. U ovom cilju je šta više potrebno, da se jedan deo ove vode odstrani ceđenjem, centrifugisanjem ili isparavanjem, pri čemu treba da se ukloni u toliko više vode, u koliko se žele da izvedu više koncentrisani preparati.

Da bi se na primer dobio preparat sa približno 500 g Cu po litru (870 g bakrooksihlorida po litru), od kojega dakle 1 litar po svojoj sadržini bakra odgovara skoro tačno količini od 2 kg. bakrosulfata ($\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$), to se na napred opisani način dobiveni i oprani talog bakrooksihlorida cedi u kakvoj filtrujućoj presi sa približno 46% sadržine vode i po tome se u kakvoj mašini za gnječenje (mešenje) (Werner-Pfleiderer ili t. sl.) snažno tretira sa lužinom sulfatne celuloze. Pri tome se podesno postupa tako, da se malo po malo dodaju male količine zaštitnog koloida i to tako dugo, dok mešavina ne postane potpuno tečna. Ako se upotrebi lužina sulfatne celuloze od 35° Bé, to se ovo stanje postiže, ako se eventualno od toga doda 1,5%. Uopšte ipak treba pretpostaviti, da se ide preko ovog minimalnog dodatka. U ovom slučaju može na primer biti dodato približno 2%, da bi se postigla navedena koncentrisanost gotovog preparata.

Ako se radi sa većim viškom lužine sulfatne celuloze, to se mora uzeti u obzir, da se time u preparat uvodi znatna količina vode. Da bi se stoga došlo do istih konačnih koncentrisanosti u pogledu bakrooksihlorida to mora iz prvobitnog taloga bakrooksihlorida biti uklonjeno više vode, no što je napred navedeno.

Na primer se, uz upotrebu bakrooksihlorida, čija je sadržina vode smanjena na 28%, pri gnječenju sa 15% lužine sulfatne celuloze od 35° Bé, dobija preparat, koji u litru sadrži približno 1100 g bakrooksihlorida. Ali se već isti tulog sa 28% vode može preradivati sa samo 2,5% lužine sulfatne celuloze i tada se dobija visoko koncentrisani preparat sa približno 830 g Cu ili 1460 g bakrooksihlorida po litru.

Po sebi je razumljivo, da umesto lužine sulfatne celuloze od 35° Bé mogu biti upotrebljene lužine ili rastvori drugih zaštitnih koloida, pri čemu se u svakom slučaju time u preparat uvedeni dodatak vode treba

da uzme u obzir pri proračunavanju sadržine vode u talogu bakrooksihlorida.

Kod prerade u mašini za gnječenje masi se podesno dodaje malo kreča, da bi se odstranili tragovi rastvorljivog bakra.

Ako se rade veoma koncentrisani tiksotropni preparati, to je podesno, da se talogu bakrooksihlorida već pre delimičnog uklanjanja vode doda jedan deo zaštitnog koloida.

Time postaje moguće, da se sadržina vode kod taloga veoma jako smanji i bez sledećeg isparavanja vode. Tako se bez upotrebe toplote u samoj filterskoj presi dolazi do presovanih kolača, koji sadrže manje no 30% vode. Preko toga se prethodnim dodatkom jednog dela lužine sulfite celuloze takođe olakšava i skraćuje rad u mašini za gnječenje.

Dalje se pokazalo kao korisno, da se na napred opisani način polazi od sveže oborenog bakrooksihlorida. Odatle izvedenim preparatima treba uopšte dati prvenstvo u odnosu prema već osušenom u vidu praha bakrooksihloridu, jer je sposobnost za leđenje poslednjeg materijala kod njegovog dalekosežnog sušenja skoro uvek pretrpela nepovoljnu promenu.

Spravljanje čorbi, sposobnih za prskanje, iz novih preparata izvodi se tako, da se one mehaničkim potresima, na primer tres-

kanjem prevode u tečno stanje i zatim razblažuju odgovarajućom količinom vode.

Patentni zahtevi:

1) Preparati iz bakrooksihlorida za ciljeve zaštite biljaka, koji pri stajanju imaju normalno čvrsto ili polučvrsto, u vidu gela stanje, koje se mehaničkim potresima, na primer treskanjem prevodi u tečno stanje, a pri ponovnom stajanju zauzimaju opet čvrsto u vidu gela stanje, naznačeni time, što se sastoji iz bakrooksihlorida, 20—50% vode i zaštitnih koloida.

2) Postupak za spravljanje tiksotropnih, potresima privremeno u tečno stanje dovedenih preparata iz bakrooksihlorida za ciljeve zaštite biljaka, naznačen time, što mešavine iz bakrooksihlorida sa 20—50% vode i zaštitnih koloida, kao lužine sulfite celuloze, melase i t. sl. bivaju dotle mehanički rađene, dok se ne dobije srazmerno lako pokretljiva tečnost.

3) Postupak po zahtevu 2 naznačen time, što se oboreni bakrooksihlorid po taloženju dalje delimično oslobađa vode isparavanjem, gnječenjem ili centrifugisanjem i po tome se dalje prerađuje sa zaštitnim koloidom.

4) Postupak po zahtevu 3, naznačen time, što se talogu bakrooksihlorida već pre njegovog delimičnog oslobađanja vode dodaje jedan deo zaštitnog koloida.

U vodeni rastvor natrijum fenolata treba se uz toplotu sa 4-4 dela sveže taložene vode dodati 1 delo taloga merkur-oksida. Sa ovim rastvorom lagano mešaju se 82 dela kalcijuma. Zatim treba talogu anhidrida na hladnoći sa sračunatom količinom razblažene azotne kiseline ili azotne kiseline i sušiti masu. Sušeni proizvod dodaje se u toku jednog sata na toploti postepeno količini od 1-9 delova stopljenog fenola i masa se, kada se ohladi prevede u prah.

Da bi se odstranilo nesnoćeno dizanje prašine preporučljivo je dodati sredstva, koja vezuju prašinu, pri čemu se kao naročito podesnim pokazala takve materije, koje imaju jednu ograničenu sposobnost da prime vodu. Kao takve dolaze u obzir, a prvim redom, masi sa vune, vosak sa vune, sečepi lanac, lanolin, ksilolesterin i druge. Masu sa vune može na običnoj temperaturi da primi 2 do 2½ puta više vode od svoje težine; grediči po tome jednu masinu sličnu stabilnu masu, koja je za ovu svrhu naročito podesna.

Od ovih materija dodaje se moćnim 2 do 5%, i ne utiču na dejstvo sredstava za moćenje ni na kakav način na suprot dodcima nje, koja se upotrebljavaju da sad u

Nadeno je da se fungicidna vrednost bilno može da poveća kod fenola, koji su u jezgra merkuranti a naročito kod onih unutarjih anhidrida ovih jedinjenja, čija je opšta formula:



u kojoj je sa X označen ili vodonik ili supstituisano ili ne supstituisano alkil-asil ili arilil grupa ili jedan drugi supstituent kao na pr. halogen ili slične grupe kao na pr.

