

(19) Országkód:

HU



**MAGYAR
KÖZTÁRSASÁG
ORSZÁGOS
TALÁLMÁNYI
HIVATAL**

SZABADALMI LEÍRÁS

SZOLGÁLATI TALÁLMÁNY

(22) Bejelentés napja: 1985.01.16. (21) 158/85

(45) Megadás meghirdetésének dátuma
a Szabadalmi Közlönyben: 1989.11.28.

(11) Lajstromszám:

198612 A

(51) Int. Cl.⁴

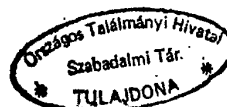
A 01 N 53/00
C 07 C 69/743

(72) Feltalálók:

dr. SZÉKELY István,	18%,
Dunakeszi,	
dr. PAP László,	15%,
HIDASI György,	14%,
ZOLTÁN Sándor,	14%,
BERTÓK Béla,	16%,
dr. SOÓS Rudolf,	6%,
RADVÁNYNÉ HEGEDŰS Erzsébet,	5%,
dr. GAJÁRY Antal,	5%,
dr. BOTÁR Sándor,	5%,
dr. SZABOLCSI Tamás,	2%,
Budapest, (HU)	

(73) Szabadalmas:

Chinoín Gyógyszer és Vegyészeti
Termékek Gyára Rt.,
Budapest, (HU)

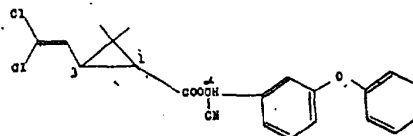


(54) HATÓANYAGKÉNT PIRETROID MEGHATÁROZOTT SZTEREO-IZOMERJEIT TARTALMAZÓ ARTROPODICID KÉSZÍTMÉNY ÉS ELJÁRÁS A HATÓANYAGOK ELŐÁLLÍTÁSÁRA

(57) KIVONAT

A találmány szerinti készítmény hatóanyagként (I) képletű szintetikus piretroid elvileg lehetséges 8 izomerje közül legalább 95 %-ban az 1RciszS és 1SciszR (Ia) valamint 1RtranszS és 1StranszR (Ib) enantiomer párokból álló Ia:Ib = (55:45) - (25-75) tömegarányú elegyet tartalmazza, a 100 tömeg%-hoz szükséges mennyiségben formálási segédanyaggal, célszerűen az alábbiakkal illetve keverékekkel együtt: ionos és nemionos felületaktív anyaggal, előnyösen alkil-aril-szulfonsav-alkáliföldfémsóval és alkil-aril-poliglikol-éterrel, 15 szilárd vagy folyékony hordozóanyaggal, előnyösen talkummal, kaolinnal vagy xilollal vagy hajtóanyaggal, antioxidánssal, adott esetben aktivátorral, előnyösen piperonil-butoxiddal. 20

A hatóanyagot az enantiomer párok elegyítésével vagy a kívánt izomerek kristályosításával és elválasztásával állítják elő. 5



A leírás terjedelme: 17 oldal, 1 rajz, 1 ábra

HU 198612 A

A találmány piretroidok meghatározott sztereoizomerjeinek keverékéből álló vagy azokat tartalmazó artropodicid készítményekre, valamint a hatóanyagok előállítására vonatkozik.

A leírásban a képletekben α -val jelölt királis szénatomhoz képest a szubsztituensek térállását S illetve R jelöléssel jellemeztük. A „cisz” illetve „transz” jelöléssel a ciklopropángyűrű 3. szénatomján lévő szubsztituensek elhelyezkedését jelöljük az 1. szénatom szubsztituensének térállásához képest. Az 1. szénatom szubsztituensének abszolút térállását - 1R illetve 1S - előtagként adjuk meg.

A különféle enantiomerek illetve enantiomer-párok jelölésére a leírásban az alábbi rövidítéseket alkalmazzuk adott esetben:

- Ia 1RcisS és 1SciszR elegye (alfametrin, Fastac)
- Ib 1RtranszS és 1StranzR elegye (Transmix)
- Ic 1RcisR és 1SciszS elegye
- Id 1RtranszR és 1StranzS elegye
- If 1RcisS
- Ig 1RtranszS
- Ih 1SciszR
- Ii 1StranzR
- Ia + Ib aszimmetrin (Chinmix)

A találmány tárgya részletesebben:

Több hatóanyagú artropodicid készítmény, amely hatóanyagként 0,001-95 t% mennyiségben (I) képletű piretroidot tartalmaz mégpedig az elvileg lehetséges 8 izomer közül legalább 95%-ban az 1RcisS és 1SciszR (Ia), valamint 1RtranszS és 1StranzR (Ib) enantiomer párokból álló Ia:Ib = {55:45} - (25:75) tömegarányok közötti elegyet, adott esetben aktivátor és a 100 t%-hoz szükséges mennyiségben formálási segédanyag, így antioxidáns, stabilizátor, nedvesítő-, emulgeáló-, diszpergálószers, habzásgátló, hígító, hordozó és/vagy töltőanyag mellett.

Találmányunk alapja az a felismerés, hogy az Ia + Ib izomerelegy előnyös biológiai tulajdonságokkal rendelkezik. E tulajdonságok meglepőek annak ellenére, hogy az (I) képletű piretroidok területén már kiterjedt vizsgálatok folytak.

Ismert, hogy az (I) képletű piretroid (amely cipermetrin szabad néven vált ismertté) inszekticidként alkalmazható (170.866 sz. magyar szabadalom). Előállítására először m-fenoxi-benzaldehid-ciánhidrint reagáltatták bázis jelenlétében ciklopropánkarbonsav-kloriddal [Pestic. Sci. (1975) 6 537-]. A kapott termék 8 sztereoizomer, azaz 4 enantiomer-pár elegye, amely 60:40 transz:cisz: arányú ciklopropánkarbonsav-klorid alkalmazása esetében 18-19 t%-ban az Ia, 21-22 t%-ban az Ic, 26-27 t%-ban az Ib és 33-34 t%-ban az Id enantiomer párt tartalmazza.

A szakirodalomból ismert, hogy az egyes cipermetrin sztereo-izomerek biológiai hatása különböző. A publikációk szerint a cisz-ciklopropán/karbonsavakat tartalmazó molekulák

hatékonysága nagyobb a megfelelő transz izomerekénél (Pest. Sci. 1976. 7, 273 oldal).

A különféle piretroidok összehasonlító biológiai vizsgálata során (Pest. Sci. 1978. 9 112-116) cisz és transz sztereoizomerpárokat együttesen is értékelték, köztük cipermetrin-sztereoizomer párokat is.

Az összehasonlító vizsgálatokat *Musca domestica* L. és *Phaedon cochleariae* Fab. törzseken végezték. A klór-származékokra a transz-izomerek közül az 1RtranszS (Ig) és 1RtranszR izomerekről közölnek adatokat. Ezek azt igazolják, hogy - míg az 1RtranszS izomer aktivitása erős - az 1RtranszR izomer aktivitása lényegesen kisebb [a közölt teszten bioesszmetrin aktivitásához (100) viszonyítva a *Musca domestica* esetében 1400 illetve 81, a *Phaedon cochleariae* esetében 2200 illetve 110]. Azt is közölték, hogy a két vizsgált izomer keveréke nem a számított értéket adta, hanem annál kisebbet; az izomerek között tehát nem a várt additív kölcsönhatás, hanem antagonizmus lépett fel, amelynek faktora a házilég esetében 1,42, a musztárbogár esetében 1,46 értékű.

A fenti vizsgálatok és közlemények eredményeképpen a transz izomerek és azok keverékei a biológiai érdeklődés peremére kerültek és a további fejlesztés az aktív cisz-származékok vagy ezek keverékei irányában történt, ami az alfametrin néven ismertté vált 1RcisS és 1SciszR (Ia) izomer-elegy kifejlesztéséhez vezetett a klórszármazékok illetve az egyetlen 1RcisS (If) izomert tartalmazó dekametrinhez a brómszármazékok közül.

Ezért több eljárás ismert cipermetrin izomer elegyekből a cisz-izomerekben dúsabb elegyek előállítására.

Más izomereket tartalmazó oldatokból kristályosítással tartják lehetségesnek cisz-izomerekben dúsabb elegyek előállítását. (Chem. Abstr. 951981-ben referált 57755/81 sz. japán szabadalmi közzététel). Az 1RcisS és 1SciszR izomereket gyakorlatilag tisztán tartalmazó 1:1 keverék előállítását oldószeres elválasztással írták le a többi cisz izomert is tartalmazó elegyből (2.064.528 sz. brit szabadalmi leírás). A kapott Ia izomer elegyet igen aktívnak tartják. Meghatározott (kb. 50) százaléknál magasabb „cisz-arány” elérésére a cisz-ciklopropán/karbonsav intermedier előállítására speciális ún. „high cis”-szintéziseket dolgoztak ki, amelyek meglehetősen drágák. (Angew. Chem. I. e. 1981. 20 703 old.)

Találmányunk alapját képezi egyrészt az a felismerés, hogy a (I) képletű vegyületek transz-izomerjei közül a leghatásosabb Ig izomer a többi lehetséges 7 izomer közül a csekély hatásúak közé sorolt Ii izomerrel együtt alkalmazva a korábban publikált izomer-párookra jellemző antagonistá kölcsönhatást nem eredményezi, sőt az additív hatáson túlmenő szinergikus aktivitással rendelkezik a tiszta transz-izomerek aktivitásához

képe. Ezzel lehetővé vált a szintetikus piretroidok izomerjei közül egy újszerű szelekció elvégzése és egy új hatóanyag-típus kialakítása, amely a korábban ismert izomer szelekciókhoz képest számos előnnyel rendelkezik: kevésbé toxikus melegvérűekre, így az emberre, gazdaságosabban állítható elő, fokozottan kíméli a hasznos rovar-parazitákat, entomofágokat és méheket, nem okoz allergiát.

Jelen találmányunk alapja az a további felismerés is, hogy az egyes izomerekre korábban megfigyelt biológiai hatáserősség-sor illetve a korábban megállapított izomer-párookra érvényes szabályszerűségek más izomer párokra nem feltétlenül érvényesek.

Így megkíséreltük az általunk hatásosnak talált 1RtranszS és 1StranszR (Ib) enantiomer-pár összehasonlítását illetve együttes vizsgálatát más izomerekkel. Az összehasonlítás azt mutatta, hogy az Ib enantiomer pár tagjai (I_g és I_i) között fellépő szinergizmus a cisz-sorozatú megfelelő Ia enantiomer pár tagjai között (I_f és I_h) nem lép fel.

Találmányunk alapja továbbá az a megfigyelésünk, hogy míg az 1RciszS (I_f) és az 1RtranszS (I_g) izomerek közül löbbsnyire az I_f az aktívabb, mégis az Ia enantiomer-pár és az Ib enantiomer-pár között a biológiai hatékonyság viszont bizonyos fajokon megfordul.

A fentiek felhasználásával ahhoz a meglepő felismeréshez jutottunk kísérleteink során, hogy az Ia és az Ib enantiomer-párok együttes alkalmazásakor az additív hatást meghaladó szinergista kölcsönhatás eredménye állapítható meg.

Megállapítottuk, hogy az Ia + Ib elegyek szinergista biológiai aktivitása nem korlátozódik az olyan anyag-keverékekre, amelyekben az Ib hatása eleve jobb mint az Ia hatása. Így például Leptinotarsa decemlineata (burgonyabogár)-on mérve is jelentős szinergizmus tapasztalható a két enantiomer-pár együttes használatakor. Mindezeket az eredményeket a példákban részletesen bemutatjuk.

A fenti megfigyelések indokolták tehát a korábban ismert izomer elegyekből egy új szelekció elvégzését, amely a találmányunk szerinti új készítményhez vezetett.

A találmányunk szerinti készítmény a szinergizált hatáson túlmenően számos egyéb előnnyel is rendelkezik és ezért kiváló. Fontos, hogy a vegyületek a korábban hasonlóan aktív tartományba eső készítményekhez viszonyítva csökkent emlős toxicitással rendelkeznek. Ezt a patkányon po. (280 illetve 355 mg/kg) és házi légyen topikálisan (0,54 illetve 0,48 mg/kg) mért approximatív LD₅₀ értékek hányadosa, a szelektivitási index (517 illetve 747) egyértelműen bizonyítja. (Ugyanezen szelektivitási index az Ia esetében 50:0,45 = 111). A szinergista kölcsönhatás atkakkal szemben is megfigyelhető, így a ké-

szítmények akaricidként is használhatók. A készítmények alacsony méh-toxicitásuk mellett kímélik a hasznos entomofágokat és parazitákat is. (lásd III/15 és III/16 példák)

5 Ezek a tulajdonságaik repellens hatásuknak, kedvező perzisztenciájuknak és megfelelő inhereus aktivitásuknak egyidejűleg köszönhetőek.

10 Fenti tulajdonságaiknál fogva találmányunk lárgyát képező enantiomer-párok keverékei alkalmasak lehetnek az integrált növényvédelmi Technológiákban (JPM = Integrated Pest Management) való felhasználáshoz.

15 A biológiai előnyöknél talán még fontosabb a gazdasági előny. Míg ugyanis a tiszta Ia cisz-enantiomer-pár előállítására igen költséges szintetikus eljárásokat igényel - vagy a reakcióelegyben keletkező transz-komponens elvesztését jelenti - a találmányunk szerinti megoldás lehetővé teszi a leggazdaságosabb szintézisekkel keletkező elegyből gyakorlatilag valamennyi Ia és Ib komponens felhasználását (ennek mértéke természetesen függ attól, hogy milyen izomerarányú Ia:Ib elegyet állítunk elő és milyen szintézissel).

20 Találmányunk értelmében az Ia + Ib izomer-párt tartalmazó hatóanyagot ismert adalékanyagokkal közvetlen felhasználásra alkalmas készítményekké formálhatjuk. Így a készítmények mezőgazdasági felhasználás esetén ULV-formulációk, permetek, diszpergálható granulák, nedvesíthető porok, stabil emulziók stb. formájában alkalmazhatók zöldségek, szőlők gyümölcsösök és egyéb nagyüzemi mezőgazdasági kultúrák, gabonátáblák permetezésére. Az alacsonyabb emlős toxicitás következtében kiválóan alkalmasak repülő és rejtettéletű élő rovarok elleni küzdelemben a ház körül, istállófalakon való felhasználásra, legelők kezelésére, szunyogirtásra.

30 A találmány szerinti szereket szokásos módon alkalmazzuk, például meritéssel, locsolással, permetezéssel, szórással, füstöléssel, porozással, fűrésztéssel, csomagolóanyag impregnálással stb. A felhasznált mennyiség az adott alkalmazási céltól függ és általában 2-25 g/ha, illetve 0,10-2 g hatóanyagkeverék 100 kg vetőmagra/szaporítóanyagra. A találmány szerinti izomer-keverék (az alkalmazási lehetőségek és a védelem szélesítésére) ismert gombaölő-szerekkel, gyomirtószerekkel, rovarölőszerekkel, növekedésszabályozókkal vagy műtrágyákkal, dezinfektánsokkal együttesen alkalmazhatók.

45 Az izomerelegyhez előnyösen adhatunk aktivátort illetve további szinergent, például piperonil-butoxidot. Ez a hatóanyag hatékonyságát fokozza anélkül, hogy a melegvérű toxicitás fokozódna.

60 A találmány szerinti izomerkeverék a szokásos készítményekké, így oldatokká, emulziókoncentrátumokká, szuszpenziókká, porokká, permetporokká, porozószerekké, pasztlákká, granulátumokká, aeroszolokká, csávázószerekké stb. dolgozható fel. A ható-

anyagok keverékét a szokásos hígítóanyagokkal, így folyékony oldószerrel, nyomás alatt cseppfolyósított gázokkal, és/vagy szilárd hordozóanyagokkal, adott esetben felületaktív adalék jelenlétében összekeverve oldjuk, illetve diszpergáljuk vagy együtt őrljük, vagy más ismert módon formáljuk. Folyékony oldószerként például közepes és magas forráspontú ásványolaj-frakció, így kerozin vagy gázolaj, metil-etil-keton, ciklohexán, paraffin, vagy származékuk, így kevés szénatomos alkohol, glikol, észter, keton és halogénezett szénhidrogén, például butanol, etilén-glikol, metil-etil-keton, ciklohexanon, kloroform, klór-benzol vagy poláris oldószer, például dimetil-formamid, dimetil-szulfoxid vagy N-metil-pirrolidon használható. A nyomás alatt cseppfolyósított gázok a szokásos aeroszol hajtógázok lehetnek, például halogénezett szénhidrogének, mint freon, valamint bután, propán, nitrogén vagy szén-dioxid.

Szilárd hordozóanyagként természetes ásványi őrlmények, közteszterek például kaolin, agyagok, talkum, kréta, kvarc, attapulgit, montmorillonit, kovaföld, diatomaföld és mesterséges ásványi őrlmények, például nagydiszperzitású kovasav, alumíniumoxid és szilikát használható. Granulátumok hordozóanyagként alkalmazható zúzott természetes ásvány, például kalcit, márvány, mészkő, dolomit, szervesetlen vagy szerves őrlményből készült szintetikus granulátumok, valamint szerves anyagból - például fűrészpor, kukoricaszár és torzsa, dohányzár, mák-hulladék, fufurol-korpa - készült granulátumok.

Felületaktív adalékként emulgeálószeres és/vagy diszpergálószeres és/vagy habzásgátlók alkalmazhatók, így például a következőket: ligninszulfonsav, naftalinszulfonsav, fenolszulfonsav alkálifém-, alkáliföldfém- és ammóniumsó; alkil-aril-szulfonátok, alkil-szulfátok, alkil-szulfonátok; dibutil-naftalinszulfonsav alkálifém- és alkáliföldfém-sói; lauril-éter-szulfát, zsíralkohol-szulfátok; zsírsavas alkálifém- és alkáliföldfém-sók; szulfatált hexadekanolok, heptadekanolok és okta-dekanolok sói; szulfatált zsíralkohol-glikol-éter sói; szulfonált naftalin és naftalinszármazékok formaldehiddel alkotott kondenzációs termékei; poli(oxi-etilén)-oktil-fenil-éter; etoxilezett izooktil-fenol, oktil-fenol és nonil-fenol; alkil-fenil-poliglikol-éter, tributil-fenil-poliglikol-éter; alkil-aril-poliéter-alkohol, izotridecyl-alkohol; zsíralkohol és etilén-oxid kondenzátumai; etoxilezett ricinusolaj; poli(oxi-etilén)-alkil-éter; etoxilezett poli(oxi-propilén); lauril-alkohol-poliglikol-éter-acetát; szorbiteszter, szulfitszennylóg, metil-cellulóz.

Találmányunk értelmében készíthetünk különféle nedvesíthető porokat és diszpergálható granula készítményeket, amelyek 1-95 t% hatóanyagot tartalmaznak. Segéd-

anyagként 0,1-10 t% mennyiségben anionos és/vagy nemionos felületaktív anyag hozzáadása célszerű. Ilyen anyagok például alkil-, aril-szulfonsavak alkálifém-sói; alkil-aril-szulfonsavak formaldehid-kondenzátumának alkálifém-sói; alkil-aril-poliglikol-éter; szulfatált nagy szénatomszámú alkoholak; poli(etilén-oxid)-ok; szulfatált zsíralkoholok; zsírsav-poliglikol-észterek és más, kereskedelemben beszerezhető felületaktív anyagok. További segédanyagok: 0,5-10 t% összetapadás-gátló anyag, 1-2 t% ragasztóanyag, 10-60 t% töltő vagy hordozóanyag.

Találmányunk értelmében emulzió koncentrátumot is készíthetünk. Ez a készítmény előnyösen 5-50 t%-ban tartalmazza a hatóanyagot, 50-95 t% olyan adalékanyag mellett, amely az emulzió-koncentrátum vízzel vagy víz jelenlétében való emulgeálása esetén stabil emulziót biztosít.

Segédanyagként 0,1-2 t% tenzidet, és/vagy 0,1-5 t% stabilizáló szert, valamint anynyi szerves oldószert célszerű alkalmazni, ami a keverékét 100 t%-ra egészíti ki. Tenzidként anionak- és nemionos tenzidek keverékét célszerű alkalmazni. Előnyösen alkalmazhatók például a következő anionaktív tenzidek:

- alkil-aril-szulfonsavak kalciumsói
30 pl. dodecyl-benzolszulfonsav Ca-só (Na-só); (K-só) mint
SULFARIL-50 (Egyesült Vegyiművek)
MARLON AFR (Hüls)
- foszforsav mono- és di-észterek
35 pl. ortofoszforsav- mono/di-(oxietil-aril)-észter,
.Gafac RM 520* (GAF)
ortofoszforsav mono/di-(oxietil-alkil-észter
.SURFACTANT QS-5* (ROHM and HAAS).

Előnyösen alkalmazható nemionos tenzidek például:

- nonil és tributil-fenol-poli(etilén-glikol-étere):
ANTAROX, IGEPAL (GAF)
45 ARKOPAL, EMULSOGEN (HOECHST)
AVOLAN, EMULSIFIER (BAYER)
DOWTAX (DOW)
CATAREX (SHELL)
RENEX (ATLAS)
50 - zsíralkohol-etilén-oxid adduktok, pl:
BRIJ (ATLAS)
DISPERSOL A (ICI)
GENAPOL S-XO (HOECHST)
- etoxilezett aminok, pl.
55 G - 3525 (etoxilezett alkil-amin) (ATLAS)
G - 3684 (etoxilezett alkil-amin) (ATLAS)
GENAMIN S: (etoxilezett sztearil-amin)
(HOECHST)
NEOVADINE AL: (etoxilezett alkil-amin) (CIBA
60 GEIGY)
- zsírsav-poli(etilén-glikol-észterek pl.
MYRJ 49 (ATLAS)
MYRJ 51 (ATLAS)
MYRJ 52 (ATLAS)
65 MYRJ 53 (ATLAS)

SIOTOL AF (ICI)
NINISOL 110 (CIBA GEIGY)

Alkalmazhatók a tenzidek kész keverékei is, ilyenek pl. a Geronol (Rhone Poulenc) készítmények, melyek közül pl. az FF/4 etoxilezett alkil-fenolok és kalcium-dodecil-benzol-szulfonát izobutanolos keveréke ill. az M S jelzésű, amely dodecil-benzolszulfonsav kalciumsó, etoxilezett aminok és etoxilezett zsírsavak izobutanolos keveréke, stb.

Oldószerként fenti célra előnyösen alkalmazhatók: aromás oldószerkeverékek, továbbá xilol, ciklohexanol, butanol, metil-etil-ke-ton, izopropanol stb.

A találmány szerinti hatóanyagkeveréket alkalmazhatjuk aeroszol permet formájában. Hajtóanyagként különböző cseppfolyósított freon, vagy propán-bután gázelegyeket alkalmazhatunk.

Oldószerként elsősorban a következők alkalmazhatóak olyan mennyiségben, ami a keveréket 100 t%-ra egészíti ki:

aromás oldószerkeverékek: xilol, toluol;
alifás alkoholok: butanol, izopropanol, ciklohexanol;
alifás ketonok: aceton, metil-etil-ke-ton, di-
etil-ke-ton;
növényi, állati vagy ásványi eredetű olajok: olíva olaj, napraforgó olaj, repce olaj, petróleum, kreolin; illetve alifás szénhidrogén keverékek pl. kerozin;
valamint: víz.

A találmányunk szerint előnyösen előállítható szuszpenzió koncentrátum 0,1-30 t% hatóanyag mellett adott esetben 2-30% piperonil-butoxidot tartalmaz 99,9-40 t% adalékanyag mint 1-10 t% felületaktív anyag, 5-10 t% fagyásgátló, 50-90 t% hígító vagy hordozó anyag, 0,2-0,3 t% viszkozitás-növelő anyag, 0,1-0,3 t% habzágátló mellett.

A granulátum hatóanyagként 1-20 t% (Ia + Ib) izomerelegyet és adott esetben 2-30 t% piperonil-butoxidot tartalmazhat 80-99 t% segédanyag, mint 5-15 t% hígító anyag, 70-80 t% szilárd hordozó mellett.

A találmányunk szerinti készítmény antioxidánsként a hatóanyagra számított 0,01-1 t% 2,6-di(t-butil)-4-metil-fenolt, 2,2-dimetil-4-(szulfonil-metil)-1,2-dihidro-kinolint, hidrokinton, hidrokinton-monometil-étert, benzofenont, 2,2,4-trimetil-1,2-dihidro-kinolint és/vagy fenil-szalicilát-származékot tartalmazhat.

A találmányunk tárgyát képezik továbbá eljárások az (I) képletű vegyületek - lehetséges 8 izomerje közül lényegében csak az (Ib) és (Ia) enantiomerpárt tartalmazó elegyek előállítására oly módon, hogy

a.) az Ia + Ib izomerpárokat más lehetséges izomerek mellett és/vagy a kívánt aránytól eltérő arányban tartalmazó elegyből protikus vagy apoláros aprotikus inert szerves oldószerrel tellített oldatot készítünk, majd az oldatot beolt-

juk az Ia és Ib enantiomer párok kristályait 55:45 - 25:75 tömegarányban tartalmazó oltókristállyal, majd 30-(-30) °C közötti hőmérsékleten a kiváló kristályokat izoláljuk, vagy

b.) az Ia + Ib izomerpárokat más lehetséges izomerek mellett és/vagy a kívánt aránytól eltérő arányban tartalmazó elegy ömledékét 10 és 60 °C közötti hőmérsékleten beoltjuk az Ia és Ib enantiomer párok kristályait 55:45 - 25:75 tömegarányban tartalmazó oltókristállyal, 30-(-10) °C-on kristályosítjuk - adott esetben a kapott elegyet (-10) - (-20) °C-on protikus vagy apoláros aprotikus inert szerves oldószerben szuszpendáljuk - és a kiváló kristályokat izoláljuk, vagy

c.) az Ia és Ib enantiomer párokat a kívánt aránytól eltérő arányban és/vagy más izomerek mellett tartalmazó elegyekhez vagy azok szerves oldószeres oldatához vagy ömledékébe annyi Ia vagy Ib enantiomerpárt adunk, hogy az elegy vagy oldata 55:45 - 25:75 tömegarányban tartalmazza a kívánt izomereket, majd adott esetben az a.) vagy b.) szerinti eljárás-változat valamelyikével végezzük el a kristályosítást, vagy

d.) az Ia és Ib enantiomer-párokat - adott esetben protikus vagy apoláros aprotikus inert szerves oldószer jelenlétében - a kívánt arányban elegyítjük, homogénizáljuk illetve - adott esetben az a.) eljárás-változat szerinti beoltás után - kristályosítjuk.

A találmányunk szerinti a.) eljárásban szerves oldószerként előnyösen 1-12 szénatomos szénhidrogént, 1-6 szénatomos klórozott szénhidrogént, 2-6 szénatomos dialkil-étert vagy 1-10 szénatomos alkanolt alkalmazunk - ahol az oldószerkeverék egyenes vagy elágazó vagy ciklusos szénláncúak aliciklusosak lehetnek.

Célszerű, ha az oltókristállyal való beoltást antioxidáns jelenlétében végezzük el. Antioxidánsként 2,6-di(t-butil)-4-metil-fenolt vagy 2,2,4-trimetil-1,2-dihidro-kinolint alkalmazhatunk.

Oldószerként előnyösen alkalmazhatunk etanolt, izopropanolt, petrolétert vagy hexánt.

A kristályosításhoz előnyös a lassú hűtés alkalmazása.

Eljárásunk egyik előnyös megvalósítási módja szerint 60 t% transz és 40 t% cisz cipermetrin enantiomer-párokat (Ia 18,2 t%, Ib 26,8 t%, Ic 21,8 t% és Id 33,2 t%) tartalmazó cipermetrinből (továbbiakban Ie) izopropanol oldószerrel használva 0,01 t% antioxidáns jelenlétében az Ia és Ib elegy kristályáival történő beoltás után 35-40% abszolút hozammal olyan kristályos 63,5-65 °C olvadáspontú anyagot kapunk, melyben az Ia és Ib tömeg-

aránya gyakorlatilag 40/60 és 5 t%-ban szennyezésként az Ic és Id enantiomer-párt tartalmazza. Az így kapott termékeket a fentiekkel megegyező módon átkristályosíthatjuk, így az Ia és Ib anyagok elegyét 99%-nál nagyobb tisztasággal állíthatjuk elő.

Hasonló eredményeket kapunk más cisz/transz összetételű elegyek kristályosítá-

sakor. A kiindulási cipermetrineket a megfelelő cisz/transz arányú ciklopropánkarbonsavak észterezésével állíthatjuk elő. Az alábbi táblázatban megadjuk a különböző tömegarányú Ia:Ib elegyek olvadáspontjait.

Ia/Ib	25:75	30:70	40:60	50:50	55:45
Op. °C	67-71,5	65-68	63,5-65	60,5-62	61,5-64

A kristályosítás megfelelő irányú kivitelezhetősége erősen függ a kiindulási cipermetrin elegy tisztaságától. 95%-nál kisebb tisztaság esetén a hozam csökken. Kátrányos jellegű szennyeződések a kristályosodást meg is akadályozhatják.

A találmányunk tárgyát képező Ia és Ib enantiomer-párok elegyének kikristályosítását oldószer nélkül is megvalósíthatjuk úgy, hogy olajos 8 izomeres cipermetrint beoltjuk az Ia és Ib kristályáival. Hűtőszekrényben 1 hét alatt Ia és Ib elegye kiválik. A kristályok izolálását úgy végezzük, hogy -20 °C-ra hűtött etanol adunk a termékelegyhez és szuszpendálás után a kivált kristályokat kiszűrjük.

A találmányi bejelentésünk oltalmi körébe eső Ia:Ib enantiomer-pár elegyek előállítását továbbá Ia és Ib illetve ezek különböző elegyére számított mennyiségeinek keverésével és/vagy kristályosításával, illetve Ia és Ib elegy valamint Ib számított mennyiségeinek keverésével és/vagy kristályosításával.

A találmányunk szerint előállított anyagok biológiai hatásvizsgálatát több rovarfajon is elvégeztük. A vizsgálatok leírásánál összehasonlító standardként ismert módszerekkel - pld. kromatográfiás elválasztással, vagy királis savakból elkészített cipermetrinekből kromatográfiás elválasztással - előállított sztereoiszomerek hatásait is bemutatjuk.

Eljárásunk további részleteit az alábbi példákban ismertetjük.

I. Hatóanyagok előállítása

I/1. példa

100 g cipermetrint, (amely gázkromatográfiás analízis szerint 18,2 t% Ia, 21,8 t% Ic, 26,8 t% Ib, 33,2 t% Id izomerek elegyéből áll), 2000 ml izopropanolt, 0,2 g kálium-hidroxidot és 0,2 g 2,6-di(tercier-butil)-4-metil-fenolt állandó kevertetés közben 45,0 °C-on feloldunk, majd lassan 30 °C-ra hűtünk, csontszénnel derítünk, majd 30 °C-on szűrjük. A színtelen oldatot 60 t% Ib és 40 t% Ia izomer tartalmú kristályos anyaggal beoltjuk, majd

-10 °C-on 24 órán át keverjük az elegyet. A kivált anyagot leszűrjük, izopropanollal mossuk és vákuumban megszáritjuk. 36,02 g hófehér kristályos anyagot kapunk. Op: 62-65 °C (nem korrigált). A termék gázkromatográfiás és VRK analízis szerint 37 t% Ia és 58 t% Ib izomert tartalmaz. A kiindulási cipermetrin Ia + Ib izomerjeire számított kitermelés 76%. Ia izomer R_r: 0,25 az Ib izomer R_r: 0,20. Izopropanolból átkristályosítva a termék első generációjában 32 g, Op: 63,5-65,0 °C, 39,5% Ia és 59,5% Ib izomer-párokból áll.
IR (KBr) $\nu_{\text{C=O}}$: 1730, 1735 cm⁻¹
NMR (CDCl₃) δ (ppm): 1,05-2,45 m (8H); 5,6, d, J = 8 Hz (= CH transz 0,6 H); 6,14, d, J = 8 Hz (= CH cisz 0,4); 6,35, d, (1H); 6,85-7,60 m, (9H).

I/2. példa

100 g színtelen, élesen átlátszó olajos cipermetrint (Ia 18,2 t%, Ic 21,8 t%, Ib 26,8 t%, Id 33,2 t%) beoltunk 60 t% Ib és 40 t% Ia izomereket tartalmazó kristállyal, majd 7 °C-on egy hétig kristályosítjuk, 100 ml 1:1 térfogatarányú izopropanol-diizopropil-éter eleggyel szuszpendáljuk és -15 °C-on leszűrjük. A kristályokat izopropanollal mossuk és vákuumban megszáritjuk. 40,1 g hófehér kristályos anyagot kapunk, amely 37,5 t% Ia és 59 t% Ib tartalmú. Op: 62,5-65 °C. Kitermelés 86%. Izopropanolból átkristályosítva első generációjában 36 g 63,5-65 °C olvadáspontú, hófehér kristályos anyagot kapunk, amely 40 t% Ia és 60 t% Ib izomert tartalmaz (GC) IR és NMR jelei az I/1. példában megadottal azonosak.

I/3. példa

100 g cipermetrint (18,2 t% Ia, 21,8 t% Ic, 26,8 t% Ib, 33,2 t% Id) 100 ml diizopropil-étert és 0,05 g 2,6-di(tercier-butil)-4-metil-fenolt állandó kevertetés közben 0 °C-on 2 g csontszénnel derítjük. Szűrés után az oldatot 60 t% Ib és 40 t% Ia izomer tartalmú kristállyal beoltjuk -15 °C-on. 72 órán át kristályosítjuk, leszűrjük, diizopropil-éterrel

és izopropanollal mossuk, megszárítjuk. 38 g hófehér, kristályos anyagot kapunk. Op: 62-65 °C. 37,5 t% Ia, 58 t% Ib tartalmú. Kitermelése 80,6%. Izopropanolból átkristályosítva a termék első generációban 35 g hófehér, kristályos anyag. Op: 63,5-65 °C. Ia:Ib tömegarány 40:60. Fizikai adatai az I/1. példában ismertetettel azonosak.

I/4. példa

Az Ia és Ib izomereket 4:1 arányban tartalmazó anyag 10-10 gramját egyenként 4,60 g, 6 g, 10 g, 16,67 g, 22,0 g tiszta Ib-kristállyal keverjük, majd a kapott elegyeket egyenként tizszeres mennyiségű izopropanolból átkristályosítjuk. A kapott termékek összetétele és olvadáspontja a következő értékeket adta.

Ia:Ib	Olvadáspont (°C)
55:45	61,5-64
5:5	60,5-62
4:6	63,5-65
3:7	65-68
25:75	67-71,5

I/5. példa

Tiszta kristályos Ia izomer-pár 10-10 g-ját egyenként összekeverjük 8,20 g, 10,00 g illetve 15,00 g tiszta kristályos Ib izomer-párral és a keveréket homogenizáljuk. A kapott kristálykeverék az Ia + Ib anyagokat 55:45, illetve 50:50 illetve 40:60 tömegarányban tartalmazza, melyek olvadáspontja 61,5-64 °C, 60,5-62 °C, 63,5-65 °C.

I/6. példa

Tiszta kristályos Ia izomer-pár 10-10 g mennyiségét 10-szeres mennyiségű izopropanolban oldunk és mindegyik mintához hozzáadunk 23,34 g illetve 30,0 g tiszta kristályos Ib izomer-párt. A kapott oldatot kristályosítjuk. Fehér kristályos termék válik ki, (Op: 65-68 °C, 67-71,5 °C), amely az Ia:Ib termékeket 30:70 illetve 25:75 tömegarányban tartalmazza, és artropodicid hatóanyagként alkalmazható.

I/7. példa

Mágneses keverős készülékbe bemérünk 100 g cipermetrint, amely gázkromatográfiás analízis szerint rendre 18,2 t% Ia; 26,8 t% Ib; 33,2 t% Id, 21,8 t% Ic izomerek elegyéből áll, 1900 ml izopropanol és 100 ml szén-tetraklo-

rid elegyét, 0,2 g kálium-hidroxidot és 0,2 g 2,6-di(tercier-butil)-4-metil-fenolt.

Állandó kevertetés közben 45,0 °C-on feloldjuk az anyagot, majd lassan 30 °C-ra hűtjük. Az enyhén beopálosodott oldatot 2-5 g csontszénnel derítjük, majd ügyelve a 30 °C hőmérséklet tartására, gyorsan leszűrjük. A kapott szintelen élesen átlátszó oldatot 60 t% Ib és 40 t% Ia izomereket tartalmazó kristályos anyaggal beoltjuk majd fokozatosan -15 °C-ra hűtjük. A kristályosodás megindulása után az elegyet 6 órán át kevertetjük majd hagyjuk szobahőmérsékletre melegedni. Ezen a hőmérsékleten 2 órán át kevertetjük, majd fokozatosan -12 °C-ra hűtjük és további 4 órán át kristályosítjuk. A kivált anyagot gyorsan szűrjük kétszer 50 ml hideg izopropanollal mossuk és vákuumban szobahőmérsékleten szárítjuk. 36,0 g hófehér kristályos anyagot kapunk. Op: 62-65,5 °C (nem korrigált). A termék gázkromatográfiás analízis szerint 38 t%-ban Ia és 57,5 t%-ban Ib izomert tartalmaz. A hatóanyag a kiindulási cipermetrin megfelelő izomerjére számított kitermelése 76,4%. A 36 g nyersterméket 360 ml izopropanolból átkristályosítjuk. Első generációban 31,5 g 63,5-65,0 °C olvadáspontú hófehér kristályos anyagot kapunk, amely gázkromatográfiás analízis szerint 39,5 t%-ban Ia és 59,5 t%-ban Ib izomerekből áll. A termék IR és NMR adatok alapján a I/1. példa termékével azonos.

I/8. példa

Egy mágneses keverős készülékbe bemérünk 100 g cipermetrint, amely gázkromatográfiás analízis szerint az Ia 18,2 t%, Ic 21,8 t%, Ib 26,8 t%, Id 33,2 t% izomerek elegyéből áll. A szintelen élesen átlátszó olajos anyagot +11 °C-on két héten keresztül kristályosítjuk. A kapott viszkózus szuszpenziót -15 °C-ra hűtjük 100 ml -15 °C-ra hűtött izopropanol-diizopropil-éter eleggyel szuszpendáljuk és gyorsan leszűrjük. A kapott kristályokat kétszer 50 ml izopropanollal mossuk és vákuumban szárítjuk. 38 g hófehér kristályos anyagot kapunk op: 62-65,5 °C. A termék gázkromatográfiás analízis szerint az Ia izomert 38 t%-ban az Ib izomert 59 t%-ban tartalmazza. A termék a kiindulási cipermetrin megfelelő izomerjeire számított kitermelése 81,5%. A 38 g nyersterméket a I/1. példában leírt módon 380 ml izopropanolból átkristályosítjuk. Első generációban 32 g 63,5-65 °C olvadáspontú, hófehér kristályos anyagot kapunk. GC vizsgálat szerint az anyag 40 t%-ban az Ia, 60 t%-ban az Ib izomert tartalmazza. A végtermék IR és NMR jelei a I/1 példában megadottal azonosak.

I/9. példa

Egy 250 literes keverős duplikátorba bemérünk 40 kg cisz cipermetrint, amely az Ia izomer-párt 96 t%-ban, az Ic izomer-párt 3,5 t%-ban tartalmazza, valamint 60 kg transz cipermetrint, amely az Ib izomer-párt 98 t%-ban, az Id izomer-párt 1,5 t%-ban tartalmazza. Az anyagot 100 liter izopropanolban 50 °C-ra melegítve feloldjuk, majd kristályosítjuk. Az anyag kikristályosodása után az elegyet -5 °C-ra hűtjük és szűrjük. 10 liter hideg izopropanollal mossuk majd szobahőmérsékleten szárítjuk. 92 kg hófehér kristályos anyagot kapunk. Op: 62-64 °C. Hatóanyagtartalom: Ia 38,2 t%, Ib 60,0 t%, Ic 0,8 t%, Id 0,5 t%.

II. készítmények

Az alkalmazott, kereskedelmi forgalomban kapható segédanyagok pontos összetételének jelölésére idézőjelben a termék nevét, mellette a gyártó céget adjuk meg.

II/1. Porok előállítása

a.)

166,2 g perlithez ($d_{max} = 120 \mu m$), 0,8 g szintetikus kovasavat (Aerosil 300) keverünk fluidizációs gyorskeverőben. Keverés közben 20 g Ia:Ib = 40:60 tömegarányú cipermetrin enantiomer-pár keveréket és 2 g zsíralkohol-poliglikol-éter (.G-3920^o ICI) elegyét adagoljuk úgy, hogy a keveréket egyenletesen homogenizáljuk. A porkeveréket mechanikus majd légsugár malomban megőröljük, majd gyors keverőben 5 g oktil-fenol poliglikol-étert (EO = 20) (.Triton X-165^o Röhm and H.) és 2 g alkil-szulfoszukcinátot (.Aerosol 13,^o Cyanamid) adagolunk hozzá. A kapott nedvesíthető por keverékét (WP) szuszpenziós stabilitás vizsgálat alá vetjük, nedvesedési idő 23 sec., lebegőképesség 89%, (standard WHO módszer).

b.)

3 g Ia:Ib = 3:7 tömegarányú cipermetrin enantiomer-pár keveréket és 0,3 g zsíralkohol-poliglikol-éter (.G-3920^o ICI) elegyét homogenizáló berendezésben 0,8 g szintetikus kovasav (Aerosil 200) és 193,9 g kálium- és nátrium-foszfát pufferével pH = 6,5 értékre beállított talkumra ($d_{max} = 15 \mu m$) viszünk fel. További keverés mellett 1 g dioktil-szulfoszukcinátot (.Aerosol OTB^o Cyanamid) és 1 g zsíralkohol-poliglikol-éter-szulfonátot (.Genapol LRD^o Hoechst) adagolunk az elegyhez, majd átlagosan 20 μm szemcseátmérőjűre őröljük. A kapott termék higan folyó porkészítmény.

II/1/c.)

1,5 g Ia:Ib = 25:75 tömegarányú cipermetrin elegy és 1,5 g zsíralkohol-poliglikol-éter oldatát por homogenizálóban 30 g szintetikus kovasavval (WessalonS), 60 g talkummal (pH = 7,1), 5 g répacukorral és 3,35 g dodecil-benzol-szulfonsavval (.Marlon T-370^o Hüls) homogenizáljuk. A kapott termék higan folyó porforma.

II/1/d.)

20 g Ia:Ib = 35:65 tömegarányú cipermetrin elegyet 2 g etanollal hígítunk. Az oldatot por-homogenizálóban 5 g kalcium-lignin-szulfonáttal (.Borrespeseca^o Borregard), 5 g nonil-fenol-poliglikol-éterrel (EO = 20) (.Arkopal N-200^o Hoechst), 70 g kalcium-karbonáttal keverjük. A kapott terméket Alpine 100 típusú malomban őröljük. CIPAC szerint a lebegőképesség 81%, nedvesedési idő 18 sec.

II/1/e.) Porozószer

0,1 tömegrész Ia:Ib = 50:50 tömegarányú cipermetrin izomerelegyet keverünk 99,8 tömegrész természetes közetliszttel és a keveréket porfinomságúra őröljük. A kapott készítményt mindig a szükséges mennyiségben szórjuk a fertőzött helyre.

II/1/f.)

10 kg cipermetrint (Ia:Ib = 55:45) összekeverünk 1 tömegrész dibutil-naftalinszulfonáttal, 4 kg lignin-szulfonáttal, 8 kg nagy diszperzitású kovasavval, valamint 67 kg természetes közetliszttel és a keveréket porfinomságúra őröljük. Alkalmazás előtt a nedvesíthető port annyi vízzel keverjük el, hogy a kapott keverék a hatóanyagot a kívánt koncentrációban tartalmazza. A fentiek szerint készülhet:

II/1/g.) 10 t%-os por

Ia:Ib = 55:45 tömegarányú	
cipermetrin	10,0 t%
montmorillonit	30,0 t%
hidrokinon	0,05 t%
hidrokinon-monometiléter	0,05 t%
talkum	59,9 t%

II/1/h.) 25 t%-os szilárd koncentrátum

Ia:Ib = 50:50 tömegarányú	
cipermetrin	25,0 t%
nátrium-ligninszulfonát	1,5 t%
nátrium-laurilszulfonát	1,5 t%
montmorillonit	72,0 t%

II/1/i.) 90 t%-os nedvesíthető por

Ia:Ib = 30:70 tömegarányú	
cipermetrin	90,0 t%
nátrium-dibutil-naftalinszulfonát	0,5 t%
nátrium-ligninszulfonát	3,5 t%
kaolin agyag	6,0 t%

II/1/j.)

Ia:Ib = 40:60 tömegarányú	
cipermetrin	25,0 t%
kalcium-ligninszulfonát	5,0 t%
alkil-fenol-etilén-oxid	
kondenzációs termék	4,8 t%
etilén-glikol-monoszalicilát	0,2 t%
kovasav	20,0 t%
kaolin	45,0 t%

II/1/k.)

Ia:Ib = 40:60 tömegarányú

cipermetrin	40,0 t%
kovasav	10,0 t%
diatomaföld	10,0 t%
dextrán	20,0 t%
ciklohexanon	5,0 t%
alkil-fenol-etilén-oxid kondenzációs termék	2,0 t%
oxietilezett anhidroszorbit-monolaurát	1,0 t%
oxietilezett anhidroszorbit-monosztearát	1,0 t%
oxietilezett anhidroszorbit-monopalmitát	1,0 t%
polietilén-glikol 6000	9,6 t%
fenil-szalicilát	0,4 t%

II/2. Emulziók

II/2/a.)

5 g Ia:Ib = 55:45 tömegarányú cipermetrin enantiomer-pár keverékét 21,25 g xilol és 42,5 g n-propanol elegyében oldunk lassú keverés mellett. Az oldatba 4 g etoxilezett alkil-fenol + lineáris alkil-aril-szulfonát-kalciumsót (.Geromol FF/U Geronazzo) valamint 6 g etoxilezett aminosav + lineáris alkil-aril-szulfonát (.Geronol MS* Geronazzo) alkálifémsó keverékét adunk teljes feloldódásig, majd 21,25 g vizet adunk hozzá. A kapott termék transzparens oldat, amely a tulajdonságát 0 és 50 °C között hosszú ideig megtartja. Vizzel tetszés szerint hígítható 0,8-1,5 µm cseppméretű emulzióképződése mellett.

II/2/b.)

5 g Ia:Ib = 25:75 tömegarányú cipermetrin enantiomer-pár keverékét 75 g xilol és 10 g alifás olaj keverékében oldunk, majd lassú keverés mellett 7,5 g etoxilezett alkil-

-fenol + lineáris alkil-aril-szulfonát kalciumsó keverékét (.Geronol FF/U* Geronazzo) és 2,5 g etoxilezett zsírsav és lineáris alkil-aril-szulfonát-sót (.Geronol MS* Geronazzo) adunk. A kapott emulziókoncentrátum CIPAC módszerével mérve 170 óra múlva is stabil.

II/2/c.)

10 A megfelelő komponensek elegyítésével az alábbi emulzió koncentrátumokat készítjük el:

10 EC

Ia:Ib = 40:60 (tömegarány)	105 kg
15 ciklohexanol	290 kg
„Atlox 3386 B” (ICI)	20 kg
„Atlox 3400 B” (ICI)	45 kg
szagtalan petróleum	539,5 kg
2,6-di(t-butil)-4-metil-fenol	0,5 kg

20

II/2/d.)

5 EC

Ia:Ib = 40:60 tömegarány	50 kg
25 ciklohexanol	294 kg
„Atlox 3386 B” (ICI)	20,5 kg
„Atlox 3400 B” (ICI)	45 kg
szagtalan petróleum	590 kg
30 2,2-dimetil-4-(szulfonil-metil)-1,2-dihidro-kinolin	0,5 kg

II/2/e.)

35 2 literes lombikban 52,0 g hatóanyagot (amely az Ia izomert 38 t%-ban, az Ib izomert 60 t%-ban, az Ic izomert 0,9 t%-ban és az Id izomert 0,9 t%-ban tartalmazza) 25 °C-on 700 g xilolban feloldunk, majd 45,0 g kereskedelmi etoxilezett alkil-fenol és kalcium-benzolszulfonát izobutanolos keverékét (.Geronol FF/U* Geronazzo) és 55,0 g kereskedelmi kalcium-dodecil-benzolszulfonát etoxilezett aminosav és etoxilezett zsírsavakat tartalmazó izobutanolos tenzidet (.Geronol MS* Geronazzo) adunk az oldathoz. Az oldatot 10 percig kevertetjük, homogenizáljuk, szűrjük, átviszszük egy 1 literes normállombikba, és xilollal jellegig töltjük.

50 II/2/f.)

55 250 literes, keverés, zománczott duplikátorban 140 kg (163 liter) ipari xilolban szobahőfokon, kevertetés közben feloldunk 10,4 kg az Ia:Ib izomereket 40:60 tömegarányban és 98 t%-ban tartalmazó kristályos cipermetrin hatóanyagot. Az oldathoz adagolunk:

60 6 kg alkil-aril-szulfonát („Atlox 4861 b” ICI)
6 kg etoxilezett nonil-fenol („Renes 647” ICI)
4 kg etoxilezett alkil-amin („G-4962” ICI)
4 kg etoxilezett sztearinsav („MYRJ 45” ICI) tenzideket.

65 Az anyagot szobahőmérsékleten 1 órán át kevertetjük, homogenizáljuk, majd 18 kg

(21 liter) ipari xilolt adunk hozzá. Az oldatot szűrjük.

II/2/g.)

5 g Ia:Ib = 55:45 tömegarányú cipermetrin enantiomer-pár keveréket, és 0,01 g 2,6-di(tercier-butil)-p-krezolt 78 g xilolban oldunk, majd az oldathoz 1 g piperonil-butoxidot, 7,5 g kereskedelmi etoxilezett alkil-fenol és lineáris alkil-aril-szulfonát-kalciumsó (.Geronol FF/U* Geronazzo) keveréket, és 2,5 g etoxilezett zsírsav és lineáris alkil-aril-szulfonát kalciumsó (.Geronol MS* Geronazzo) keveréket adunk.

A kapott emulziókoncentrátum keveréket szűrjük.

II/3. Granulák

Mechanikus granulálóban 300 g Ia:Ib = 50:50 tömegarányú cipermetrin enantiomer-pár keverékét 1500 g polikarboxilát-alkálisót (.Sorphol* Toho), 500 g dodecil-benzolszulfonsav nátriumsót (.Marlon TP 370. Hüls), 500 g répacukrot és 7200 g kaolinitot keverünk össze, majd a porkeveréket nagy nyírőerejű keverővel ($v = 10$ m/s) 8300 ml vízzel összekeverjük, és porlasztva megszáritjuk. A termék szemcseméret eloszlása 95% 0,1-0,4 mm. A lebegőképesség WHO módszer szerint 98%.

II/4. Olajos szórható készítmény

0,02 tömegrész Ia:Ib = 40:60 tömegarányú hatóanyagot feloldunk 10 tömegrész n-propanolban, a kapott oldathoz hozzáadunk 99,96 tömegrész petróleumot és addig keverjük, amíg homogén oldat jön létre. Az így kapott olajos szórható készítmény felhasználásra kész, lakásokban alkalmazható rovarirtásra.

II/5a. Aerosol-készítmények előállítása

0,12 kg hatóanyagot (Ia:Ib = 50:50) feloldunk 25 kg metilén-kloridban és hozzáadunk 15 kg kerozint. Az oldatot 59,78 kg difluor-diklór-metánnal szóródobozokba töltjük.

II/5b.

100 literes keverős készülékbe bemérünk 1 kg az Ia és Ib izomereket 40:60 arányban és 98%-ban tartalmazó kristályos hatóanyagot, 0,5 kg piperonil-butoxidot, 0,1 kg aerosil air 972-t, 0,1 kg etilén-glikol-monoszalicilátot, 15 kg szagtalan petróleumot és 50 kg izopropil-alkoholt majd teljes feloldás után 33,3 kg cseppfolyós propán-bután (25-75) gázzal palackokba töltjük.

III. Biológiai példák

III/1. példa

5

Az 1. táblázaton a cipermetrin különböző sztereoisomerjeinek hatékonyságát mutatjuk be házilégyen (*Musca domestica*).

10 A kísérleti módszer:

A hatóanyagokból 120 mg tömegeket oldottunk 10 ml 1:2 térfogat-arányú olaj:aceton elegyben. Ennek a törzsoldatnak olaj-aceton-eleggyel való kivánt hígítása után adagoltuk a hatóanyagok megadott dózisait Petri-csészékbe helyezett szűrőpapír korongokra (Whatman No. 1., 9 cm átmérő) és az aceton elpárolgása után helyeztük a rovarokat a szűrőpapír korongokra.

20

Dózisonként három párhuzamost használtunk, egy Petri-csészébe 15 állatot helyeztünk, 24 óra múlva meghatároztuk a mortalitás%-okat. A korrigált mortalitás%-okat az Abbot-képlettel* kaptuk.

25

1. táblázat

Hatóanyag	dózis (mg/korong)				
	0,04	0,11	0,33	1,00	3,00
	24 órás mortalitás (%)				
If	68	93	100	100	100
Ia	44	84	100	100	100
Ig	48	68	83	100	100
Ib	32	62	95	100	100
Ia:Ib = 40:60	41	81	100	100	100

30

* Lásd Busvine, J. R.: „Techniques for testing insecticides” (1971) Commonwealth Agricultural Bureau, 267. oldal

35

Az Ia + Ib keverék hatékonysága ezen a teszten a tiszta Ia-nak megfelelő.

III/2. példa

40

A vizsgálatot 1-2 hetes korú kifejlett kis lisztbogár imágókon (*Tribolium confusum*) végeztük a III/1. példával azonos módon.

45

Mint a 2. táblázat szemlélteti, a III/1. példa szerinti hatékonyság-növekedés a transzizomerek szinergista kölcsönhatásának tulajdonítható.

50

55

60

2. táblázat

Hatóanyag	dózis (mg/korong)			
	0,11	0,33	1,00	3,00
	24 órás mortalitás %			
1SciszR (Ih)	0	38	80	100
1RciszS (If)	80	100	100	100
Ia	22	65	94	100
1StranzR (Ii)	0	0	71	90
1RtranzS (Ig)	70	92	100	100
Ib	64	89	100	100
Ia:Ib = 40:60	61	89	100	100

A 2. táblázatából számolt LD₅₀ értékek és szinergista tényezők:

hatóanyag	számi- tott LD ₅₀	várt (mg/- korong)	szinerg- izmus faktora (FS)
1SciszR (Ih)	0,47	-	-
1RciszS (If)	0,07	-	-
1StranzR (Ii)	0,81	-	-
1RtranzS (Ig)	0,10	-	-
Ih:If:Ii:Ig*	0,10	0,15**	1,5***

* Ih:If:Ii:Ig = 20:20:30:30 (%) 7 Ia:Ib = 40:60

** LD₅₀ várt =

$$= \frac{1}{\frac{0,2}{0,47} + \frac{0,2}{0,07} + \frac{0,3}{0,81} + \frac{0,3}{0,10}} = 0,15$$

$$*** FS = \frac{0,15}{0,10} = 1,5$$

I/3. példa

A 3. táblázatban az Ia és Ib enantiomer-párok különböző arányú kombinációinak inszekticid hatékonyságát tüntettük fel kis lisztbogáron (*Tribolium confusum*). A kísérleti metodika a III/1. példában megadott.

3. táblázat

5 Ia:Ib	dózis (mg/korong)			
	0,02	0,06	0,25	1,00
	24 órás mortalitás %			
10:0	0	14	54	100
5:5	0	43	100	100
10 4:6	14	53	100	100
3:7	20	81	100	100
0:10	8	46	100	100

15 Az adatok az Ia és Ib enantiomerpárok közötti szinergizmust mutatják.

III/4. példa

20 Hatás burgonyabogáron

Kísérleti módszer:

100 ml 2-etoxi-etanolban (cellosolve) 25 133,3 mg különféle hatóanyagokat oldottunk. Az így kapott törzsoldatból kivett adagokat - a kívánt dózisoknak megfelelő arányban cellosolve-val hígítva - 0,3 µl-es cseppeket juttunk imágók hasi oldalára. A kezeléseket 2 ismétlésben 10-10 állattal végeztük el, majd 30 48 óra múlva meghatároztuk a mortalitást.

4. táblázat

35 Hatóanyag	dózis (µg/bogár)			
	0,05	0,10	0,20	0,40
	24 órás mortalitás %			
40 Ia	50	55	75	80
Ib	0	25	75	85
Ia:Ib = 4:6	45	60	70	80
Ia:Ib = 3:7	45	65	75	85
deltametrin	45	60	75	85
45 cipermetrin	0	20	45	75

Ia és Ib enantiomer-párok közötti szinergizmus tehát annak ellenére fennáll, hogy 50 burgonyabogár imágókon az Ia hatékonyabb, mint Ib. Ia és Ib enantiomer-párok keverékei a deltametrinnel azonos hatást adtak.

55 III/5. példa

Az Ia, Ib és Ia:Ib = 40:60 összehasonlító 60 hatékonysági vizsgálata babzsizsikén (*Acantimoscelides oblectus*), kis lisztbogáron (*Tribolium confusum*), házilégyen (*Musca domestica*) és döglégyen (*Lucilia sericata*). Kísérleti módszer, lásd III/1. példa.

5. táblázat

faj	enantiomer- -pár	dózis (mg/korong)					
		0,02	0,07	0,22	0,67	2,0	6,0
		mortalitás%					
A. obtectus (imágó)	Ia	10	37	63	95	100	100
	Ib	32	55	87	100	100	100
	Ia:Ib = 4:6	30	55	90	100	100	100
T. confusum (imágó)	Ia	0	18	51	100	100	100
	Ib	14	73	100	100	100	100
	Ia:Ib = 4:6	16	80	100	100	100	100
M. domestica (imágó)	Ia	36	63	88	100	100	100
	Ib	0	18	67	100	100	100
	Ia:Ib = 4:6	25	45	85	100	100	100
L. sericata (imágó)	Ia	0	30	29	57	60	65
	Ib	22	55	70	75	100	100
	Ia:Ib = 4:6	18	50	60	75	100	100

A szabadalom 5. táblázatából számolt LD₅₀ értékek és szinergista tényezők

hatóanyag		mért LD ₅₀ (mg/korong)	várt	FS
Acanthoscelides obtectus	Ia	0,116	-	-
	Ib	0,052	-	-
	Ia:Ib = 4:6	0,052	0,067	1,3
Tribolium confusum	Ia	0,131	-	-
	Ib	0,046	-	-
	Ia:Ib = 4:6	0,044	0,062	1,41
Musca domestica	Ia	0,045	-	-
	Ib	0,123	-	-
	Ia:Ib = 4:6	0,062	0,073	1,2
Lucilia sericata	Ia	0,950	-	-
	Ib	0,084	-	-
	Ia:Ib = 4:6	0,102	0,132	1,3

III/6. példa

50

Cipermetrin sztereioizomer-párok hatékonysága *T. confusum* (kis lisztbogár)-on az idő függvényében.

A III/1. kísérleti példával azonos módon kis lisztbogár (*T. confusum*) imágókat exponáltunk Petri-csészében. Dózisonként 3 párhuzamossal, párhuzamosonként 15-15 állattal dolgoztunk. A megadott időpontokban megszámláltuk a hátukon lévő egyedeket és a kapott eredményeket százalékosan fejeztük ki. 60

6. táblázat

Sztereoizomerek ill. enantiomer- párok	expozíciós idő (perc)	0,11	dózis (mg/korong)			
			0,33	1,00	3,00	mérgeződési szimptomákat mutató rovarok%
Ih	30	0	0	0	0	0
	60	0	0	0	0	8
	120	0	0	0	0	67
	180	0	0	0	0	88
If	30	0	0	48	64	
	60	0	5	84	100	
	120	0	40	100	100	
	180	39	61	100	100	
Ia	30	0	0	0	33	
	60	0	0	16	88	
	120	0	14	66	100	
	180	10	49	100	100	
Ii	30	0	0	0	15	
	60	0	0	0	70	
	120	0	0	0	100	
	180	0	0	0	100	
Ig	30	0	0	15	68	
	60	18	34	98	100	
	120	30	70	100	100	
	180	34	84	100	100	
Ib	30	0	0	47	61	
	60	0	21	82	100	
	120	28	100	100	100	
	180	56	100	100	100	
Ia:Ib = 4:6	30	0	0	50	55	
	60	15	85	85	100	
	120	30	100	100	100	
	180	55	100	100	100	

A 6. táblázatából 60 perc adataiból számolt KD_{50} értékek és szinergista tényezők:

hatóanyag	mért KD_{50}	várt KD_{50} (mg/korong)	FS	
Ia	1,56	-	-	50
Ib	0,51	-	-	
Ia:Ib = 4:6	0,23	0,70	3,0	55

Az Ia:Ib = 4:6 keverék tehát - taglózó hatása alapján (KD_{50}) - rendkívül jelentős szinergens hatást mutat.

60

III/7. példa

Piperonil-butoxid alkalmazása

A III/1. példával azonos módon *T. confusum* (kis lisztbogár) imágókat kezeltünk. A használt szinergens piperonil-butoxid dózisa 0,5 mg/korong volt, vagyis a hatóanyagra számított 12; 4,5; 1,5; 0,5 és 0,16-szoros tömegű.

7. táblázat

cipermetrin sztereoizomer	dózis (mg/korong)				
	0,4	0,2	0,1	0,05	0,025
	24 órás mortalitás%				
Ia	96	53	12	0	0
Ia + PBO	100	58	16	0	0
Ia + Ib	100	90	57	18	0
Ia + Ib + PBO	100	95	75	43	7

Az Ia + Ib enantiomer-keverék tehát az Ia enantiomernél jobban szinergizálható. Ia: Ib = 4:6

III/8. példa

A III/4. példában leírt módszert alkalmazva a hatóanyag-oldatot 0,2 µl-es cseppekben juttattuk az L7-L8 lárvastádiumú *Hyp-hantria cunea* (amerikai fehér szövölepke hernyók) hátára, majd a kezelt hernyókat eper levéldarabkákkal (*morus*) Petri-csészében tartva 24 óra múlva megszámoltuk az elpusztult hernyókat. A kísérletet 5 dózisban 2 ismétlésben, ismétlésként 10-10 állattal végeztük el.

8. táblázat

ható- anyag	dózis (µg/lárva)				
	0,023	0,047	0,094	0,188	0,375
	24 órás mortalitás%				
Ia	40	60	65	80	90
Ib	10	15	30	70	80
Ia:Ib = = 4:6	40	50	55	65	75
ciper- metrin	0	10	25	50	75

III/9. példa

Atkákkal (*Tetranychus urticae*) fertőzött leveleket Potter toronyban permetezzünk az előző példa szerint előkészített hatóanyagokkal. 24 óra múlva hasonlítottuk össze a mortalitást a kontroll levelekkel (vízzel kezelt). Az eredményeket a 9. táblázat mutatja.

9. táblázat

hatóanyag	approx LD ₅₀ (ppm)
Ia	0,056
Ib	0,340
Ia:Ib = 4:6	0,060
cipermetrin	0,120
deltametrin	0,185

III/10. példa

A II/2c szerinti .5 EC emulzió-koncentrátumból vízzel frissen 50x, 100x, 200x, 400x, 800x és 1600x-os hígítású emulziókat készítettünk és 0,5 ml adagokat permetezzünk üveglemezre. Minden lemezre beszáradás után 10-10 *L. decemlineata* imágót helyeztünk és Petri-csészével letakartuk. A vizsgálatokat 6 dózisban, dózisonként 3 párhuzamosban végeztük. Az elpusztult bogarakat 48 óra múlva megszámoltuk. Az eredményeket a 10. táblázat mutatja.

10. táblázat

ható- anyag	hígítás					
	1600x	800x	400x	200x	100x	50x
	mortalitás					
Ia	0	27	53	63	87	97
Ia:Ib = = 4:6	0	33	53	73	80	93
delta- metrin	7	35	53	67	83	100
ciper- metrin	0	17	33	50	67	83

III/11. példa

A III/10. példával azonos módszer és készítményeket alkalmazva *Acanthoscelides obtectus* (babzsizsik) imágókat vizsgáltunk. Az értékelést 24 óra múlva végeztük. Az eredményeket a 11. táblázat mutatja.

11. táblázat

ható- anyag	hígítás					
	1600x	800x	400x	200x	100x	50x
Ia	0	13	27	33	50	70
Ia:Ib = = 4:6	10	17	30	37	53	70
delta- metrin	7	13	20	37	57	75
ciper- metrin	0	3	10	20	45	60

III/12. példa

Cserepenként 15-15 babnövényt neveltünk elő, amelyeket 6 napos korukban levéltetvekkel (*Myzus persicae*) fertőztünk. 12 napos korukban kiválogattuk az erősen és egyöntetűen fertőzött növényeket és csuromvizesre (to run-off) permetezzük a II/2c példa szerinti .5 EC-ből frissen készített emulziókkal. A kezeléseket 3 dózisban (2,5, 5, 10 ppm hatóanyagra vonatkoztatva) és 4 ismétlésben (minden ismétlés egy-egy cserép) végeztük el. A permetezések utáni 2., 4. és 8. napokon a kezelt növényekről finom ecsettel fehér papírra söpörtük a levéltetveket (aphids), megszámoltuk az élő állatokat. Az eredményeket a 12. táblázat mutatja.

12. táblázat

ható- anyag	koncent- ráció (ppm)	levéltetvek átlagos száma cserepenként kezelések utáni idő napokban		
		2	4	8
Ia	2,5	44	83	245
	5,0	22	29	90
	10,0	8	17	30
Ia:Ib = = 4:6	2,5	38	71	251
	5,0	21	32	82
	10,0	10	11	21
delta- metrin	2,5	26	47	137
	5,0	13	19	29
	10,0	6	11	23
kontroll		1850	2780	4120

III/13. példa

0,1 g hatóanyagot aceton + víz 1:1 térfogat-arányú elegyének 100 ml-ében szuszpendáltunk és e törzsoldattal illetve a kívánt hatóanyag-koncentrációnak megfelelő hígításaival cserepekben előnevelt paradicsomnövényeket permetezzünk. A kezelt növényeket izolátorokba helyeztük és L3 stádiumú *Leptinotarsa decemlineata* lárvákkal fertőztük. 6 óra múlva meghatároztuk a növényekről lehullott, paralizált lárvák %-os arányát. Az eredményeket Ia és Ia:Ib = 2:3 esetre a 13. táblázat tartalmazza.

13. táblázat

hatóanyag- koncentráció (ppm)	Ia	Ia:Ib = 2:3 paralizált lárvák százaléka
1000	100	100
200	100	100
40	46	75
8	18	60

III/14. példa

Burgonyabogarakkal erősen fertőzött táblán 25 m²-es kísérleti parcellákat jelöltünk ki. Az egyes kísérleti parcellákon 10-10 növényt külön is megjelöltünk, miután megszámoltuk a rajtuk tartózkodó bogarakat (csak a nyári második nemzedék imágóit vettük figyelembe, mivel a vizsgálat időpontjában az L3 és L4 stádiumú lárvák aránya a populációban alacsony volt). A kezeléseket a 25 m²-es parcellákon külön-külön 10 g hatóanyag/ha dózisban a II/2g példa szerint előállított-koncentrátumok vizes szuszpenzióival három ismétlésben végeztük el. Értékeléskor a megjelölt növényeken megszámoltuk az élő bogarakat. A három ismétlés átlagos adatait a 14. táblázat tartalmazza. A táblázatban a 10 növényen számolt élő bogarak számát adjuk meg, a kezeléseket napján és az azt követő 1., 3., és 9-ik napon.

14. táblázat

hatóanyagok	0	1	3	9 nap
Ia	171	11	9	25
Ia:Ib =	213	8	4	22
deltametrin	181	7	10	19
kontroll	211	206	179	183

III/15. példa

Kontakt maradvány-kísérlet kifejlett *Aphidius matricariae* (fűrészdarázs) példányokon. A kísérletekhez 10x10 cm élhosszúságú 1 cm magas alumínium keretet használtunk, amelyet az oldalán a paraziták láplálására és a megfelelő szellőzés biztosítására külön-külön lyukakkal láttunk el. A keretek két széles oldalát 10x10 cm-es üveglapokkal fedtük be. Így a keret és az üveglapok együttesen egy vizsgáló „ketrecet” alkottak (továbbiakban „ketrec”). A vizsgált készítményeket a „ketrecek” üveglapjainak belső oldalára Potter permetező-toronnyal, 1 mm átmérőjű szórófejjel, 1,5 bar nyomáson juttattuk ki. Ily módon 1 mg/cm² permelé borítottságot kaptunk. Egy nappal a vizsgálatok megkezdése előtt a parazita tenyészetekből Petri-csészékbe levéltetű múmiákat (*A. matricariae*) gyűjtöttünk. Másnap a kísérletekhez szükséges, frissen kelt (0-24 óras) imágókat az előkészített ketrecekbe helyeztük.

Kontrollként vízzel legalább 3x ismételtünk. A hatóanyagokat vizes szuszpenzióban 5 és 1 ppm koncentrációban alkalmaztuk. Minden ketrecbe 10 nőstény *A. matricariae*-t tettünk és mézzel etettük. A túlélő nőstények számát 1,5 és 24 óra után állapítottuk meg, független futamokban. Az összes túlélők számát minden egyes ketrecben megállapítottuk. Az eredményt a 15. táblázat mutatja.

15. táblázat

	koncentráció			
	5 ppm		1 ppm	
	1 h	1 h	5 h	24 h
	mortalitási%			
Ia	100	100	100	96
Ia:Ib = 4:6	100	50	90	63
deltametrin	100	20	100	85

III/ 16. példa

Direkt kontakt kísérlet paprikalevélen *A. matricariae* fejlett lárván.

Olyan paprikaleveleket használtunk, amelyeken kelés előtt 2-3 naposak a paraziták lárvái. A leveleket nedves szűrőpapíron a hatóanyagok vizes szuszpenziójával és kontrollként vízzel kezeltük, majd a kezelt levéldarabokat tiszta Petri-csészékben klimatizált kamrában tartottuk 20 °C hőmérsékleten, 70% relatív páratartalom és 16:8 óras fény:sötétség-ciklus mellett. A túlélő lárvák 2-3 nap után kikeltek. A kikelt és elpusztult lárvákat összeszámoltuk. Az eredményt a 16. táblázat mutatja.

16. táblázat

Hatóanyag	Koncentráció ppm			
	30	10	5	1
	mortalitási %			
Ib:Ia = 3:2	14,3	0	0	0
deltametrin	75	33	0	0
Ia	77	12,5	0	0
kontroll	0	0	0	0

SZABADALMI IGÉNYPONTOK

- Hatóanyagként piretroid sztereoisomereket tartalmazó artropodicid készítmény, *azzal jellemezve*, hogy hatóanyagként 0,001-95 t% mennyiségben (I) képletű szintetikus piretroid elvileg lehetséges 8 izomerje közül legalább 95%-ban az 1 RcisZS és 1SciszR (Ia) valamint 1RtransZS és 1StransZR (Ib) enantiomer párokból álló Ia:Ib = (55:45) - (25:75) tömegarányú elegyet tartalmazza a 100 tömeg%-hoz szükséges mennyiségben formálási segédanyaggal célszerűen az alábbiakkal illetve keverékekkel együtt: ionos és nemionos felületaktív anyaggal, előnyösen alkil-aril-szulfonsav-alkáliföldfém-sóval és/vagy alkil-aril-poliglikol-éterrel, szilárd vagy folyékony hordozóanyaggal, előnyösen talkummal, kaolinnal vagy xilollal vagy hajtóanyaggal, antioxidánssal, adott esetben aktivátorral, előnyösen piperonil-butoxiddal.
- Az 1. igénypont szerinti készítmény, *azzal jellemezve*, hogy hatóanyagként Ia:Ib = = 40:60 tömegarányban tartalmazza az enantiomer-párokat.
- Az 1. igénypont szerinti készítmény, *azzal jellemezve*, hogy Ia:Ib = 30:70 tömegarányban tartalmazza az enantiomer-párokat.
- Az 1. igénypont szerinti készítmény, *azzal jellemezve*, hogy Ia:Ib = 50:50 tömegarányban tartalmazza az enantiomer-párokat.
- Az 1-4. igénypontok bármelyike szerinti készítmény, *azzal jellemezve*, hogy aktívatórként a hatóanyagra számított 0,1-20 t% piperonil-butoxidot tartalmaz.
- Az 1-5. igénypontok bármelyike szerinti készítmény, *azzal jellemezve*, hogy antioxidánsként a hatóanyagra számított 0,01-1 t% 2,6-di(t-butil)-4-metil-fenolt, 2,2-dimetil-4-(szulfonil-metil)-1,2-dihidro-kinolint, hidrokinnont, hidrokinnon-monometil-étert, benzofenont és/vagy fenil-szalicilátokat, vagy ezek bármelyikéből készült keveréket tartalmaz.
- Az 1-6. igénypontok bármelyike szerinti készítmény, *azzal jellemezve*, hogy felületaktív segédanyagként 0,1-50 t% anionos és/vagy nemionos tenzideket, így alkil- és aril-szulfonsavak alkálifém- vagy kalcium-só-

it, foszforsav mono- és diésztereit, nonil- és tributil-fenol-polietylénglikol-étereket, zsíralkohol-etilén-oxid adduktokat, etoxilezett alifás aminokat, zsírsav-polietylénglikol-észtereket vagy ezek bármelyikéből készült keveréket tartalmaz.

8.) Az 1-7. igénypontok bármelyike szerinti készítmény, *azzal jellemezve*, hogy hígító ill. oldószerként 99.999-1 t%-ban aromás oldószereket mint xilolt, toluolt, alifás alkoholokat mint butanolt, izopropanolt, ciklohexanolt, alifás ketonokat mint acetont, metil-etil-ketont, növényi, állati vagy ásványi eredetű olajokat mint napraforgó olajat, petróleumot és kreolint és/vagy alifás szénhidrogének keverékét mint kerozint, valamint elsősorban a felhasználáskor vizet tartalmaz.

9.) Az 1-8. igénypontok bármelyike szerinti készítmény, *azzal jellemezve*, hogy hordozóanyagként 99-1 t%-ban kovasavgélt, talkumot, kaolinitet és/vagy zeolitot tartalmaz.

10.) Az 1-9. igénypontok bármelyike szerinti készítmény, *azzal jellemezve*, hogy permethajtóanyagként 10-90 t%-ban cseppfolyósított propán-bután gázkeveréket és/vagy cseppfolyósított freon-gázt vagy ezek keverékét tartalmazza.

11.) Artropodocid készítmény, *azzal jellemezve*, hogy (I) képletű piretroidok keverékéből áll, *azzal a megszorítással*, hogy legalább 95 t%-ban 1RcisZS és 1SciszR (Ia) valamint 1RtransZS és 1StranszR (Ib) enantiomer-párok keverékéből áll, úgy, hogy az Ia: Ib enantiomer-párok tömegaránya (55:45) - (25:75) közötti.

12.) Eljárás az (I) képletű szintetikus piretroidok lehetséges 8 izomerje közül legalább 95 t%-ban az 1RcisZS és 1SciszR (Ia) és 1RtransZS és 1StranszR (Ib) enantiomer-párokat Ia:Ib = 55:45 - 25:75 tömegarányok között tartalmazó több komponensű inszekticid hatóanyag előállítására, *azzal jellemezve*, hogy

a.) az Ia + Ib izomerpárokat más lehetséges izomerek mellett és/vagy kívánt arány-

tól eltérő arányban tartalmazó elegyből protikus vagy apoláros aprotikus inert szerves oldószerral telített oldatot készítünk, majd az oldatot beoltjuk az Ia és Ib enantiomer-párok kristályait 55:45 - 25:75 tömegarányban tartalmazó oltókristállyal, majd a 30 - (-30) °C közötti hőmérsékleten kiváló kristályokat izoláljuk, vagy

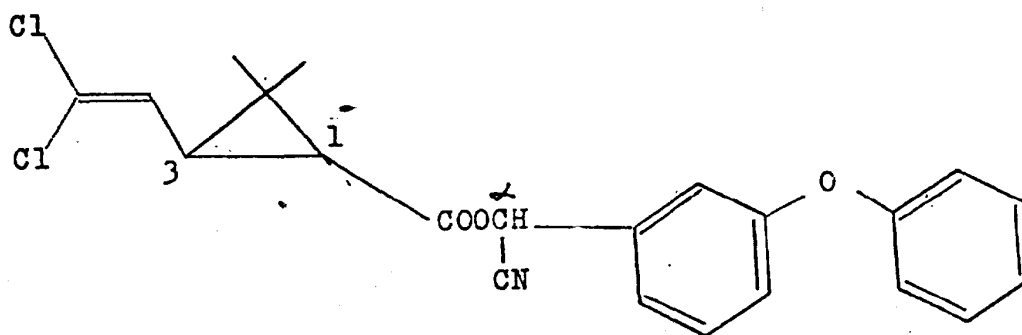
b.) az Ia + Ib izomer-párokat más lehetséges izomerek mellett és/vagy a kívánt aránytól eltérő arányban tartalmazó elegy ömledékét 10 és 60 °C közötti hőmérsékleten beoltjuk az Ia és Ib enantiomer-párok kristályait 55:45 - 25:75 tömegarányban tartalmazó oltókristállyal, 30 - (-10) °C-on kristályosítjuk a kapott elegyet (-10) - (-20) °C-on protikus vagy apoláros aprotikus inert szerves oldószerben szuszpendáljuk és a kiváló kristályokat izoláljuk, vagy

c.) az Ia és Ib enantiomer-párokat a kívánt aránytól eltérő arányban és/vagy más izomerek mellett tartalmazó elegyekhez vagy azok szerves oldószeres oldatához annyi Ia vagy Ib enantiomer-párt adunk, hogy az elegy vagy oldata 55:45 - 25:75 tömegarányban tartalmazza a kívánt izomereket, majd adott esetben az a.) vagy b.) eljárás valamelyikével végezzük el a kristályosítást, vagy

d.) a Ia és Ib enantiomer-párokat - adott esetben protikus vagy apoláros aprotikus inert szerves oldószer jelenlétében - a kívánt arányban elegyítjük, homogenizáljuk illetve - adott esetben az a.) eljárás szerinti beoltás után - kristályosítjuk

és a beoltást adott esetben antioxidáns jelenlétében végezzük el.

13.) A 12. igénypont szerinti a.) eljárás, *azzal jellemezve*, hogy szerves oldószerként 1-6 szénatomos klórozott szénhidrogént, 2-6 szénatomos dialkil-étert vagy 1-10 szénatomos alkanolt alkalmazunk.



/I/