

(19)



(10) **LT 3462 B**

(12)

PATENTO APRAŠYMAS

(11) Patento numeris: **3462**

(51) Int.Cl.⁵: **C07C 255/14**

(21) Paraiškos numeris: **IP778**

(22) Paraiškos padavimo data: **1993 07 13**

(41) Paraiškos paskelbimo data: **1995 01 31**

(45) Patento paskelbimo data: **1995 10 25**

(60) SU duomenys: **PCT/HU 90/00006, 1990 01 17**
SU 5010694, 1992 01 28

(31,32,33) Prioritetas: **167/89, 1989 01 17, HU**
67 80/89, 1989 12 27, HU

(72) Išradėjas:

Sandor Botar, HU
Bela Bertok, HU
Antal Gajari, HU
Janis Hajlmichael, HU
Agnes Hegedus, HU
Gyorgy Hidasl, HU
Istvan Lak, HU
Andras Rapi, HU
Eva Somfal, HU
Maria Tary, HU
Sandor Zoltan, HU
Lajos Nagy, HU
Istvan Szekely, HU

(73) Patento savininkas:

CHINOIN GYOGYSZER-ES VEGYESZETI TERMEKEK GYARA RT, To utca 1-5, H-1045
Budapest IV, HU

(74) Patentinis patikėtinis:

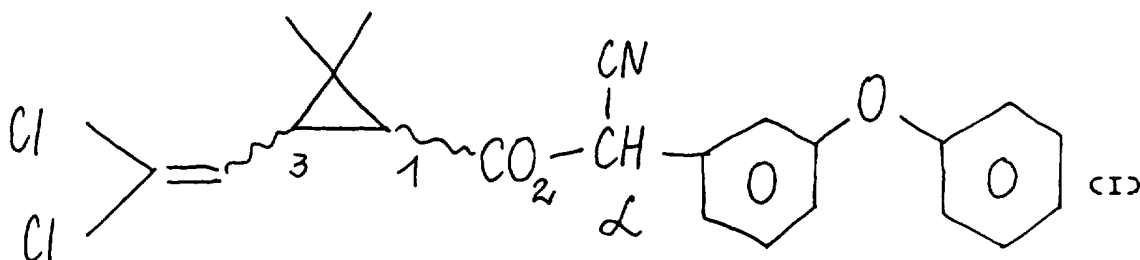
Rita Laurinavičiūtė, 5, UAB "Metida", Pilies g. 8/1-2, 2600 MTP Vilnius, LT

(54) Pavadinimas:

Cipermetrino izomerų gavimo būdas

(57) Referatas:

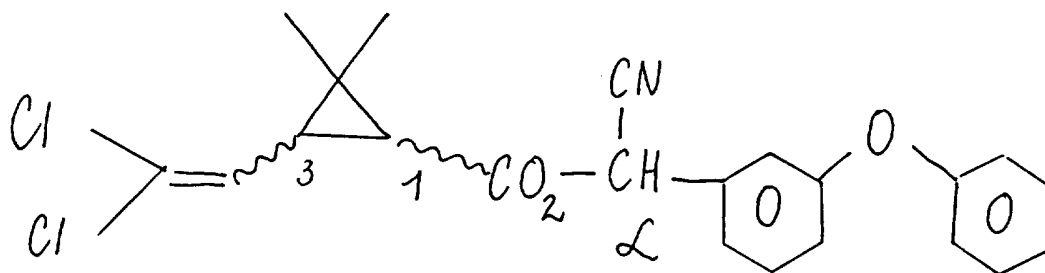
Išradimas yra skirtas cipermetrino, kurio sandara išreiškiama formule (I)



- čia anglies atomai, pažymėti 1, 3 ir α , yra chiraliniai anglies atomai, o banguotos linijos parodo cis ir trans konfigūraciją ciklopropano žiedo atžvilgiu - izomerų mišiniu, kurie iš teoriškai galimų 8 cipermetrino izomerų turi mažiausiai 95 % izomerų poros 1R trans S ir 1S trans R (1b) arba tikrai izomerų porų 1R cis S ir 1S cis R (1a) ir (1b) mišinį, kuriame (1a):(1b)=55:45-25:75, gaunamų antros eilės asimetrinio vartimo būdu temperatūroje nuo 0°C iki +25°C, dalyvaujant antrinei amino bazei, iš pradinio cipermetrino izomerų mišinio, kurio grynumas mažiausiai 90 % ir kuris turi sekančius po izomerų poros (1b) cis ir kitus trans izomerus arba izomerų porą 1a+1b nepageidaujamu santykiu, gavimo būdu. Būdas skiriasi tuo, kad procesas nepertraukiamai vykdomas keliuose reaktoriuose, kuriuos jungiant yra sudaroma grandinė iš 2-10 reaktorių, turinčių paeiliui šaldytuvą, maišyklę ir kaitintuvą, reaktoriai susstatyti vienas paskui kitą, temperatūrų juose intervalas +30-(-25)°C, esant maksimaliam temperatūrų skirtumui 10°C, į reaktorių dedama 1 svorio dalis galutinės kristalinės medžiagos ir gali būti dedama 0,4 svorio dalys bazės; kiekvieno reaktoriaus mišinys gali būti praskiedžiamas 0,4 svorio dalimis tirpiklio, ir į pirmą reaktorių dedama 1 svorio dalis formule (I) išreiškiamų izomerų mišinio, kurio grynumas mažiausiai 90 %, ir po to gali būti dedama daugiau negu 0,4 svorio dalys bazės ir daugiau negu 0,4 svorio dalys protoninio tirpiklio, mišinys maišomas, ir reakcijos mišinys arba jo dalis pereina į antrą, o po to į sekančius reaktorius, kartu su tuo gali būti kartojamas protoninio tirpiklio ir bazės dėjimo į reaktorius procesas; maišymo procesas kartojamas keletą kartų, kartu su tuo periodiškai arba nepertaukiamai į pirmą reaktorių dedamas žalias cipermetrinas ir 0,4 svorio dalys protoninio tirpiklio ir/arba bazės, tuo būdu reakcijos mišinys, apdorojamas anksčiau aprašytu būdu, pereina visus reaktorius ir reaktorių grandinės gale gaunami kristalai, kurie gali būti išskirti iš kristalų suspensijos.

Šiame išradimo aprašyme yra kalbama apie α -cian-3-fenoksibenzil-3-(2.2-dichlorvinil)-2.2-dimetilciklopropankarboksilato (žemiau vadinamo cipermetrinu), kurio sandara išreiškiama formule (I).

5



(I)

enantiomerų (veidrodinių izomerų) mišinių, turinčių apibrėžtą izomerų santykį, gaunamų asimetrinio virtimo būdu, gavimą.

10

Išradimo aprašyme erdvinė konfigūracija pakaitų, prijungtų prie chiralinio anglies atomo (pažymėto raide α), žymima simboliais S ir R. Terminai "cis" ir "trans" naudojami pažymėti padėčiai ciklopropano žiedo trečio anglies atomo pakaitų, o absoliuti erdvinė konfigūracija pirmo anglies atomo pakaito sąlyginai žymima 1R ir 1S. Įvairiems enantiomerams ir jų poroms pažymėti naudojami tokie sutrumpinimai:

15

20

1a mišinys 1R cis S ir 1S cis R;

alfametrinas (Fastac)

1b mišinys 1R trans S ir 1S trans R

(Transmix)

1c mišinys 1R cis R ir 1S cis S

25

1d mišinys 1R trans R ir 1S trans S

1f 1R cis S

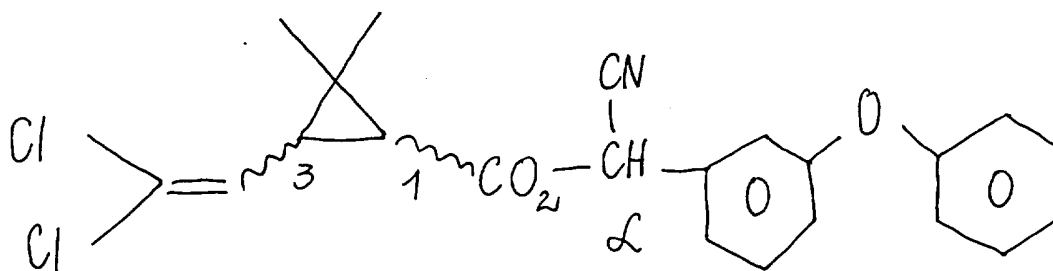
1g 1R trans S

1h 1S cis R

1I 1S trans R

1a+1b asimetrinas (Chimix)

5 Šiame išradime yra kalbama apie tokius cipermetrino, kurio sandara išreiškiama formule (I).



(I)

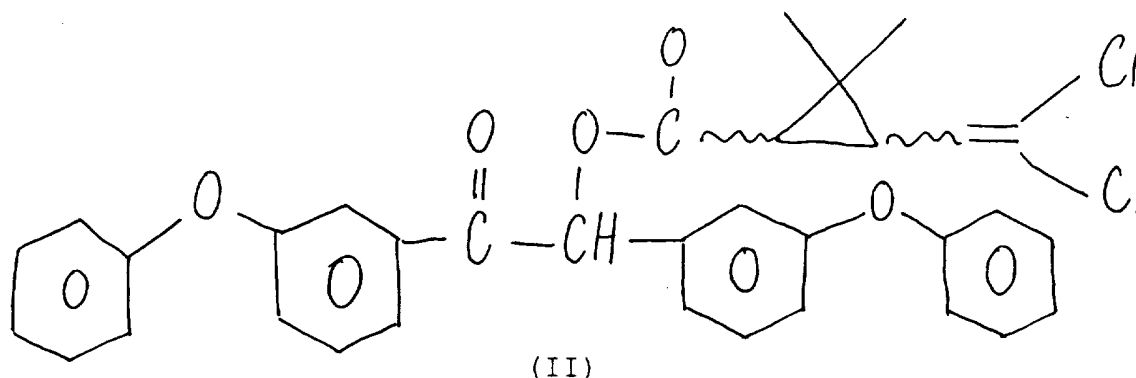
mišinius, kurie iš teoriškai galimų 8 cipermetrino izo-
 10 merų, turi mažiausiai 95% izomerų 1R trans S ir 1S
 trans R (1b) turi mažiausiai 95% izomerų 1R trans S ir
 1S trans SR (1b) arba tiksliai izomerų porų 1R cis S ir
 1S cis R (1a) ir (1b) mišinį santykiu (1a):(1b)=55:45-
 25:75. Cipermetrino izomerų mišiniai yra gaunami antros
 15 eilės virtimo būdu, kuris įvykdomas temperatūroje nuo
 0°C iki +25°C, dalyvaujant antrinei arba tretinei amino
 bazei ir protoniniam tirpikliui. Asimetrinis virtimas
 vykdomas pradiniam 90% grynumo cipermetrino izomerų
 mišinyje, turinčiame sekančius po izomerų poros (1b) cis
 20 ir kitus trans izomerus arba izomerų porą (1a)+(1b)
 nepageidaujamu santykiu.

Šiam išrastam būdui charakteringa tai, kad operacijos
 viena po kitos nepertraukiamai vykdomos keliuose reak-
 25 toriuose, susidarančiuose 2-10 reaktorių grandinė; reaktoriai gali būti šaldomi arba kaitinami ir turi maišykles.

Reaktorių temperatūra reguliuojama (+30)-(-)25°C ribose, maksimalus greta esančių reaktorių temperatūrų skirtumas 10°C. Iš pradžių į kiekvieną reaktorių dedama 1 svorio dalis galutinio kristalinio produkto, taip pat
5 gali būti dedama antrinės arba tretinės bazės. Kiekvieno reaktoriaus mišinys praskiedžiamas, pridedant 0,4 svorio dalis protoninio tirpiklio.

Po to į pirmą reaktorių dedama 1 svorio dalis žalio
10 mišinio izomerų, kurių sandara išreiškiama formule (I) ir kurių grynumas mažiausiai 90%, ir, esant reikalui, antrinės arba tretinės bazės 0,01-5% nuo stabilizatoriaus svorio, taip, kad bazės kiekis sudarytų 0,4 svorio dalis ir, esant reikalui, 0,4 svorio dalys
15 protoninio tirpiklio. Mišinys maišomas ir reakcijos mišinys arba jo dalis perkeliama į antrą ir sekančius reaktorius, kur protoninio tirpiklio ir bazės dėjimo ir maišymo procesas gali būti kartojamas keletą kartų. Žalias cipermetrinas, esant reikalui, turintis 0,01-5%
20 stabilizatoriaus, agentą šalutiniams produktams surišti iki 0,4 svorio dalių protoninio tirpiklio ir/arba bazės, nepertraukiamai arba periodiškai dedamas į pirmą reaktorių. Reakcijos mišiniui praėjus visą reaktorių grandinę iš reaktorių grandinės gale gautos kristalų
25 suspensijos gali būti išskirta kristalinė medžiaga.

Po to, esant reikalui, neutralizuojama bazė reakcijos mišinyje, gautame iš paskutinio reaktoriaus, arba kristalinio produkto paviršius, ir/arba galutinis produktas
30 perkristalinamas iš rūgšties turinčio tirpiklio, ir/arba kristalų suspensija išlydoma ir išverdama 60-70°C temperatūroje, dalyvaujant rūgšties vandeniniam tirpalui. Po to kristalinis produktas ekstrahuojamas temperatūroje nuo 0 iki +70°C, ir iš ekstrakto vandeniu
35 išplaunamos druskos ir rūgštys, į sistemą pridedant stabilizatoriaus sustabdomas susidarymas junginių, kurių sudėtis išreiškiama tokia bendra formule (II)



Proceso gale - galutinio produkto perdirbimo stadijoje
- dedamas aldehidas, kaip cianą surišantis agentas.

- 5 Aukščiau nurodyti cipermetrino izomerai yra insekticidai, turintys naudingas biologines savybes (EP Nr. 205010 ir EP 208758).

10 Žinomo proceso metu pageidaujamas izomerų mišinys yra išskiriamas iškristalinant cipermetrino izomerų mišinį.

15 Kristalizacija vyksta dalyvaujant bazei, kuri sukelia epimerizaciją ant α -anglies atomo ir, teoriškai nepageidaujami izomerai gali būti paverčiami į pageidaujamą produktą. Organinėje chemijoje šis procesas žinomas tokiu pavadinimu: "Antros eilės asimetrinis virtimas".

20 Išimtinai cis izomerams gauti taikomu būdu, (1a) izomeras buvo gautas iš cipermetrinų mišinio. Pradinė medžiaga buvo suspenduota trietilamino pertekliu (1,5-30) arba karštai ištirpinta ir į tirpalą kristalizacijos centrams sudaryti dėta (1a), turinčios 1R cis S ir 1S cis R izomerus santykiu 1:1. Laipsniškai šaldant tirpalą arba suspensiją, medžiaga lėtai kristalinosi. Gautas (1a) grynumas 90-95%, išeiga apie 80% (EP 67461 ir 109113).

Publikuoti analogiški (1b) gaminimo iš cipermetrino būdai. (1b) buvo gaminamas iš cipermetrino, turinčio

1b+1d trans izomerus, epimerizavimo 30-60°C temperatūroje būdu, naudojant epimerizavimui organinę arba neorganinę bazę arba epimerizacijos metu dalyvaujant tokiam organiniam tirpikliui, kaip petroleteriui ir 2,6-ditretbutil-4-metilfenoliui (EPA Nr. 215010).

Pagal vélesnę publikaciją 1a, 1b ir 1a+1b buvo gauti sąveikaujant pradinių izomerų angliavandenilių suspensijai su baze ir katalizatoriumi, kuris buvo ištirpintas suspensijoje ir buvo parinktas iš amonio ir fosforo ketvirtinių junginių, o taip pat krauneterio. Suspensija buvo plakama virtimui įvykti reikalingoje temperatūroje ir rezultate gauti galutiniai izomerai. Polinkis susidaryti šalutiniams benzoino esterio produktams buvo sumažintas pridėjus į suspensiją aldehido akceptorius - metabisulfito ir/arba katalizatoriaus - amoniotetraalkil halogenido, ištirpinto aprotoniniame tirpiklyje, pavyzdžiui, organiniame nitrile. Neorganinės bazės buvo vartojamos kieto būvio arba ištirpintos vandenyje. Kaip bazę tikslinga naudoti natrio cianidą (PCT publikacija WO 88/10249).

Šio proceso trūkumas yra žymus cipermetrino skilimas, esant siūlomoms reakcijos sąlygoms. Šis skilimas yra lydimas benzoino darinių, kurių sandara išreiškiama formule (II), susidarymo (žiūr. aukščiau).

"Molekulė-akceptorius" tikrai neleidžia susidaryti benzoino dariniams, tačiau ji nestabdo cipermetrino skilimo. Kitas trūkumas, kuris gali būti paminėtas, yra išskyrimas ciano - šalutinio cipermetino skilimo produkto. Trūkumas taip pat yra tai, kad reakcijos mišinio, susidedančio iš keleto sluoksnių, apdorojimas komplikuoja šios reakcijos patikimą vykdymą pramoninėmis sąlygomis. Galbūt todėl dideliame skaičiuje šioje publikacijoje aprašytų pavyzdžių nepateikiama esminių rezultatų. Didėjantys sunkumai dėl to, kad

- naudojami mišiniai, kuriuose kartu yra 1a ir 1b izomerai, gali būti parodyti EP Nr. 67461 pavyzdžiu, pagal kurį izomerų pora 1a buvo gauta izomerų mišinio (1a+1b) virtimo trietilamine būdu. Publikacijoje yra
- 5 rašoma, kad buvimas pradinėje medžiagoje 6 arba 10% trans izomerų priemaišų sumažina 1a išeigą iki 63% arba 36%. Esant didesniai trans izomerų kiekiui kristalizacija nebevyksta.
- 10 Pagal žinomą būdą švarus mišinys (1a+1b) gali būti gautas selektyviai kristalinant pakankamai gryną cipermetriną, parinkus tinkamas sąlygas: tirpiklį, temperatūrą ir gryną kristalinę medžiagą kristalizacijos centrums sudaryti. Procesas tęsiasi keletą savaičių.
- 15 Tuo būdu 1a+1b mišinys gali būti gautas su 80% išeiga, kuri paskaičiuojama kaip 1a+1b kiekis nuo pradinio cipermetrino kiekio. Šio gamybos būdo trūkumas yra tas, kad lieka nepanaudoti kiti, biologiškai mažiau vertingi, cipermetrino izomerai (EP Nr. 208758).
- 20 Lig šiol tebėra problema pramoniniu būdu gauti švarius (aktyvių komponentų kiekis didesnis negu 97% izomerų produktus. Pavyzdžiui, mišiniai, turintieji 1a, sukelia žmogaus odoje alergiją, dėl to odą smarkiai niežti. Dėl
- 25 to turi būti supaprastinta eksploatacija.
- Pagal šį išradimą epimerizacija turi būti vykdoma sistemoje, turinčioje iki 0,5% drėgmės. Pagal mūsų rezultatus, katalitinis vandens kiekis gali įtakoti susidarymą benzoino darinių, kurių sandara išreiškiama formule (II). Priešingai negu aukščiau pasiūlytuose
- 30 būduose, mes ne surišame skilimo produktus, o neleidiame cipermetrinui hidrolitiškai skilti.
- 35 Pagal šį išradimą gali būti realizuotas pramoninis procesas, leidžiantis gauti stabilias, švarias medžiagas

su gera išeiga, o kartu nesudėtingai įvykdomas ir ekologiškai švarus.

5 Antros eilės asimetrinio vartimo sėkmingo vykdymo
požiūriu, epimerizacijos ir kristalizacijos procesu
greičio palaikymui kritiškas yra ne tikrai tinkamos
bazės, bet ir parinkimas tokio kiekio propanolio, kuris
turi būti pridedamas vykdam epimerizacijos reakciją
atitinkamoje temperatūroje. Buvo pastebėta, kad pri-
10 dėjus į aliejinio cipermetrino izomerų mišinį krista-
lizacijai reikalingo tirpiklio, pavyzdžiui izopropa-
nolio, veikiant cipermetrinui tirpiklis tam tikru
laipsniu suskaidomas ir, pasiekus vadinamąjį prisot-
tinimo arba pusiausvyros rodiklį, mišinys staiga pa-
15 virsta emulsija. Toliau dedant tirpiklį, susidaranti
emulsija palaipsniui pereina į tikrąjį tirpalą. Toks
pat reiškinys gali būti stebimas tada, kai krista-
lizacijai tinkamas tirpiklis turi bazės. Pasiekus
prisotrinimo arba pusiausvyros būvį, asimetrinis per-
20 tvarkymas gali būti greičiau įvykdytas. Šis reiškinys
publikacijose dar nebuvo siejamas su asimetrinio
vartimo procesu. Didėjant susidariusios medžiagos
kiekiui, vartimas lėtėja, tačiau jis gali būti pa-
greitintas pridedant propanolio (propanolis selektyviai
25 pagreitina 1a ir 1b kristalizaciją). Šis procesas
toliau aktyvuojamas šaldant mišinį.

Pusiausvyra arba prisotinimas yra siaurame juos sąly-
gojančių veiksnų parametrų intervale, todėl susi-
30 dariusio produkto sudėčiai turi įtakos net ir maži šių
parametrų nukrypimai. Sakysim, jei gaminant mišinį,
kuriame izomerų santykis 1a:1b=4:6, temperatūrą nuo 14-
15°C pakelsime iki 20°C, išeiga labai sumažės ir vietoje
termodinamiškai galimos ir lauktos enantiomerų poros
1a, turinčios aukštesnę lydymosi temperatūrą (86°C),
35 padidės enantiomerų poros 1b kiekis. Žymiai padidinę
tirpiklio kiekį, gausim tą patį rezultatą. Išradime

siūlomas gamybos būdas leidžia gauti medžiagą, net 30% besiskiriančią nuo pradinio cipermetrino cis:trans sudėties. Šis būdas suteikia galimybę gauti produktą, turintį pageidaujamą izomerų koncentracijų santykį.

5 Kaip pradinė medžiaga gali būti naudojami aliejinio arba kristalinio cipermetrino izomerų mišiniai.

Naudojant kristalinę pradinę medžiagą, epimerizacijos reakcija gali būti įvykdyta greičiau netgi tuo atveju,
10 kai jos procesas nėra nepertraukiamas.

Kai kurių izomerų porų 1a:1b, turinčių svarbią reikšmę, gaminimas aprašytas žemiau.

15 Mišiniams, kuriuose izomerų santykis 1a:1b=40:60, pagaminti kaip pradinė medžiaga naudojamas mišinys cipermetrino pagrindu, kuriame izomerų santykis yra toks: (1a+1c)=35-45, (1b+1d)=50-60 svorio %. Reakcija 3-16°C temperatūroje tęsiasi, priklausomai nuo medžiagų
20 kiekio, 4-10 dienų, po to 0°C temperatūroje, esant santykiui cipermetrinas:triethylaminas:propanolis 1:0,2-0,3:1-1,5, tęsiasi 1-5 dienas. Propanolį geriau pradėti pridėti antrą dieną ir tą procesą tęsti iki penktos dienos.

25 Tada, kai gaminamas mišinys 1a:1b=50:50 svorio %, kaip pradinė medžiaga yra naudojamas mišinys izomerų (1a+1b)=40-55, (1b+1d)=45-55 svorio %. Izomerizacija tęsiasi 1-10 dienų.

30 Tada, kai reikia pagaminti mišinį 1a:1b=25-30:75-70 svorio %, kaip pradinė medžiaga naudojamas izomerų mišinys (1a+1c)=35-45, (1b+1d)=50-60 svorio %. Asimetrinis virtimas ir produkto išskyrimas 25°C tempe-
35 ratūroje trunka 1-5 dienas.

Tuo atveju, kai aliejinis cipermetrinas yra naudojamas kaip pradinė medžiaga, reakcijos mišinį geriau atšaldyti žemiau 0°C ir iš anksto kristalinti.

- 5 Izomerų porų (1c+1d) mažas kiekis, esantis išskirtame produkte, gali būti dar labiau sumažintas plaunant nufiltruotą kristalinį produktą. Plovimui naudojami tirpikliai: heksanas, heptanas, petroleteris, etanolis ir/arba izopropanolis arba šių tirpiklių mišiniai su
10 tokiomis rūgštimis, kaip acto, ftalio, maleino, fumaro, malono arba alkilinta malono rūgštys.

Asimetrinis virtimas gali būti įvykdytas dalyvaujant izopropanoliui arba n-propanoliui.

15

Svarbi šio būdo ypatybė yra ta, kad trečio reakcijos periodo metu reakcijos mišinys atšaldomas žemiau 0°C , geriau atšaldyti žemiau $-10(-25)^{\circ}\text{C}$.

- 20 Nustatyta, kad mažas bazinės, pavyzdžiui, azoto turinčios, priemaišos kiekis įtakoja galutinio produkto epimerizaciją. Tokią pačią epimerizaciją gali sukelti priemaišos, esančios naudojamame tirpiklyje, arba bet kurio procese naudojamo reagento liekana, arba prie-
25 maišos, esančios medžiagose, kurios pridamos gaminant preparatus. Lentelėse, iliustruojančiose pavyzdžius, yra parodyta, kaip galima išvengti nepageidaujamos epimerizacijos, pridėjus tam reikalui tinkamos rūgšties (tai pavaizduota įvedus mažą kiekį trietilamino), ir
30 kaip galima stabilizuoti gautas medžiagas.

- Reakcijos mišinys gali būti parūgštintas arba kris-
talinė suspensija gali būti išvirta naudojant 0,1-0,5
svorio % rūgšties tirpalą vandenyje. Geriausiai naudoti
35 vandeninius tirpalus tokių rūgščių: druskos, skruzdžių
arba alkilintos malono rūgšties arba maleino rūgšties.
Šie tirpalai gali turėti cianą surišančią medžiagą.

Kristalinės suspensijos ekstrakcijai gali būti naudojami vandenyje netirpūs organiniai tirpikliai. Geriausiai tinka heksanas, cikloheksanas, petroleteris, dichlormetanas, dichloretanas, chloroformas, anglies tetrachloridas, etilacetatas, benzenas, toluenas arba ksilenas. Ekstraktą geriausia plauti vandeniu arba vandeniu, prisotintu natrio chloridu ir/arba 0,1 svorio % mineralinių ar organinių rūgščių vandeniniu tirpalu, geriausia, druskos, acto, ftalio, malono, alkilintos malono, fumaro rūgščių.

Medžiagos perkristalinimui gali būti naudojami nepoliarinis ir protoninis tirpikliai, geriausia - heksanas, heptanas, petroleteris, metanolis, etanolis, izopropanolis arba tirpiklių mišiniai su tokiomis rūgštimis: acto, maleino, fumaro, malono arba alkilinta malono rūgštis.

Operacijų sekos gale gaunama kristalinė išlydyta arba ištirpinta medžiaga. Izomerų santykis medžiagoje išlieka stabilus, praėjus 12 mėnesių nuo pagaminimo.

Tuo atveju, kai reakcija vykdoma nesant vandens, galima kaip anksčiau nurodyta, neleisti cipermetrinui skilti. Skilimo proceso nuslopinimas taip pat sumažina ciano kiekį reakcijos mišinyje.

Tačiau gamybinėmis sąlygomis dėl ilgai trunkančio apdorojimo reakcijos mišinyje gali vykti nežymus skilimas. Todėl naudojamos priemonės, užtikrinančios, kad išsiskyręs laisvas cianas negręstų saugumui. Kiekvieną kartą, kai dėl terpės parūgštinimo išsiskiria maži ciano kiekiai, į reakcijos mišinį dedamas aldehidas - stabilus cianą surišantis agentas, neleidžiantis cianui patekti į aplinkos orą. Geriausiai šiam reikalui tinka formaldehidas. Ciano glikolio rūgšties nitrilas, susidaręs surišant cianą, gali būti atliekų mišinyje

kaitinant hidrolizintas iki glikolio rūgšties. Gauto mišinio apdorojimas yra nepavojingas.

Antros eilės asimetrinis virtimas yra heterogeninė pusiausvyrinė reakcija, susidedanti iš dviejų stadijų. Šios reakcijos kinetiką galima nustatyti tiksliai eksperimentiškai. Aprašomuoju atveju procesas darosi dar sudėtingesnis, kadangi koncentracija kinta ne tiksliai vykstant kristalizacijai, bet ir vėliau praskiedžiant ir epimerizacijos proceso eigoje reakcijos temperatūra gali būti padidinta, po to sumažinta. Norint išaiškinti, ar reakcijos kinetika teoriškai leidžia naudoti reaktorių grandinę, nustatėme reakcijos laipsnį. Reakcija gali būti aprašoma kaip antro laipsnio reakcija su menama kinetika, o tai reiškia, kad naudojant nepertraukiamą arba pusiau nepertraukiamą reaktorių grandinę, galima atitinkamai per laiko vieneta padidinti gamybos našumą ir virtimo laipsnį. Pirmu atveju medžiagos dedamos arba išimamos nepertraukiamai, tuo tarpu antru atveju medžiagos dedamos dalimis tokiu būdu, kad reaktorių grandinė dirbtų nepertraukiamai. Gali būti sudaroma keletas viena kitai lygiagrečių reaktorių grandinių. Reaktorių grandinėje geriau daryti trans sujungimus. Padarius tokius sujungimus, galima vykdyti recirkuliaciją arba šuntavimą. Metodo privalumas yra tas, kad našumas gali būti padidintas kelių periodinio veikimo reaktorių dėka, taip pat gali būti padidintas asimetrinio virtimo laipsnis. Susidariusi medžiaga gali būti apdorojama nepertraukiamai, dėl to galima išvengti skilimo ar agregacijos, kurie vyksta sustabdžius procesą. Medžiagos kiekio vieneto reikalinga konversija gali įvykti per trumpesnę laiką, dėl to sumažėja skilimo pavojus. Galima laikyti pastovią atskirų įrengimų temperatūrą, o tai leidžia taupyti energiją.

Šis išradimas įgalina gauti stabilias artropodikalines kompozicijas, kuriose kaip aktyvi komponentė yra cipermetrino, kurio sandara išreiškiama formule (I), izomerų mišinys, kuriame yra mažiausiai 95 svorio % enantiomerų poros 1R cis S ir 1S cis R (1a) ir enantiomerų 1R trans ir 1S trans R (1b) santykiu 1a:1b=55:45-25:75 arba izomerų 1a arba 1b. Šiose kompozicijose stabilizatorius yra rūgštis arba rūgščių mišinys. Geriausiai tinka nelakios karboksirūgštys, kurių pK_a 1-5, pavyzdžiui, ftalio, gintaro, vyno, maleino, fumaro, malono rūgštys, arba vieną ar keletą alkilo radikalų turintys paminėtų rūgščių alkilinio dariniai ir/arba oksalo rūgštis. Stabilizatoriaus kiekis 0,001-0,1 svorio % aktyvios komponentės kiekio.

Igyvendinant išradime siūlomą būdą, nepertraukiamo arba periodinio medžiagų padavimo atvejais pradiniam reakcijos mišinyje tikslinga naudoti tokia koncentracija: 50-80 svorio % cipermetrino, 1-50 svorio % propanolio, 10-20 svorio % trietilamino arba 0,0002-0,01 svorio % DBN arba DBU.

Taip pat svarbu užtikrinti, kad pasibaigus asimetriniam virtimui galutiniam reakcijos mišinyje būtų tokios koncentracijos 25-45 svorio % cipermetrino, 45-75 svorio % propanolio, 4-14 svorio % trietilamino arba 0,0002 svorio % - 0,004 svorio % DBN arba DBU.

Nepertraukiamo proceso metu reakcijos mišinio srauto greitis turi būti 50-150 kg/val./litrai reaktorių sistemos darbinio tūrio.

Stabilizuoti tirpalai arba medžiagos, turintieji, kaip aukščiau buvo nurodyta, cipermetrino izomerus kartu su stabilizuojančiomis rūgštimis, gali būti panaudoti mišiniuose su priedais, naudojamais žemės ūkio pes-

ticidų gamyboje, veterinarijoje, žmonių sveikatos apsaugos ir/arba higienos tikslams (EP Nr. 208 758).

- 5 Reikia vengti priedų, ypač bazių, kurie gali trukdyti rūgštims stabilizuojančiai veikti. Jeigu tokie priedai yra naudojami, reikia įvertinti jų kiekį paskaičiuojant stabilizuojančios rūgšties kiekį. Taip pat atitinkamu būdu turi būti parenkami tirpikliai.
- 10 Kitos šio išradimo detalės yra pateikiamos pavyzdžių aprašymuose.

15 Medžiagos, naudojamos gamybos procese ir išskirtos šio proceso eigoje ar pabaigoje, buvo analizuojamos didelio efektyvumo skysčių chromatografijos metodu. Žr. "Augalų augimo reguliatorių ir pesticidų analitiniai metodai". (Analytical Methods for Pesticides and Plants Regulators: XIII, Ed by G. Zwig and J. Sherma, Academic Press, 1984).

- 20 Ten, kur nėra specialiai nurodyta, vandens kiekis medžiagose yra mažesnis negu 0,1% svorio.

1 pavyzdys

- 25 Septyni 750 ml talpos reaktoriai, turintieji šaldymo ir maišymo įrengimus, yra sujungiami į grandinę. Pirmas reaktorius atšaldomas iki 0°C, antras - iki 8°C ir toliau vienas po kito esantys reaktoriai yra atšaldomi
- 30 iki 14, 15, 10, 0 ir -10°C. Į reaktorių dedama 100 g izomerų 1R cis S ir 1S cis R (1a) ir 1R trans S, ir 1S trans R (1b) santykiu (1a):(1b)=40:60 ir mažiausiai 95% kristalinio α -cian-3-fenoksibenzil-3-(2,2-dichlorvinil)-2,2-dimetilciklopropankarboksilato (cipermetrino).
- 35 Į pirmą ir antrą reaktorių taip pat įdedama 30 ml izopropanolio ir 30 ml trietilamino ir papildomai į trečią reaktorių - 40, į ketvirtą - 80, į penktą - 120,

į šeštą - 160 ir į septintą - 200 ml izopropanolio. Mišiniai termostatuojami ir energingai maišomi. Į pirmą reaktorių pridedama 100 g aliejinio 94% grynumo cipermetrino, turinčio visus cis ir trans izomerus santykiu 41:59, ir 30 ml izopropanolio. Mišiniai nepertraukiamai maišomi ir po 12 valandų į pirmą reaktorių pridedama 30 ml trietilamino. Pusė praskiesto mišinio pereina į sekantį reaktorių ir vėl iš naujo pakartojamas cipermetrino ir izopropanolio dėjimas į pirmą reaktorių. Po 12 valandų reakcijos mišinys pirmame reaktoriuje praskiedžiamas 30 ml trietilamino ir pusė antro reaktoriaus mišinio pereina į trečią reaktorių, o pusė pirmojo reaktoriaus mišinio pereina į antrą reaktorių. Po to į pirmą reaktorių vėl pridedama 100 g cipermetrino ir 30 ml izopropilo spirito ir, pamaišius 12 valandų, pirmo reaktoriaus turinys praskiedžiamas 30 ml trietilamino, į trečią reaktorių dedama 40 ml izopropanolio ir pusė trečio reaktoriaus mišinio pereina į ketvirtą reaktorių, pusė antro reaktoriaus mišinio pereina į trečią reaktorių, o pusė pirmo reaktoriaus mišinio pereina į antrą reaktorių.

Pakartojus cipermetrino ir izopropanolio padavimą po 12 valandų maišymo ir medžiagų perėjimo, pirmo reaktoriaus turinys praskiedžiamas 30 ml trietilamino, o 3, 4, 5, 6 ir 7 reaktorių (kiekvieno atskirai) turiniai - 40 ml izopropanolio, pusė vieno reaktoriaus mišinio pereina į sekantį reaktorių, o medžiaga, gauta reaktorių grandinės gale, yra filtruojama. Pilna operacijų seka kartojama kas 12 valandų. Nufiltruota medžiaga, turinti 0,1 svorio % formaldehido, perplaunama izopropanoliu, turinčiu 0,5% acto rūgšties, išdžiovinama kambario temperatūroje. Kiekvieną kartą yra gaunama 85 g sniego baltumo kristalinės medžiagos.

Santykiai izopropanolis:cipermetrinas atskiruose reaktoriuose:

15

Reaktorius	1	2	3	4	5	6	7
Izopropanolis	3	3	7	11	15	21	23
Cipermetrinas	10	10	10	10	10	10	10

Grynumas: 97 svorio %; 38,5 svorio % 1a ir 58,5 svorio % 1b.

Lydimosi temperatūra: 63°C.

5

Išeiga, paskaičiuota nuo pradinės medžiagos kiekio, 85%.

2 pavyzdys

- 10 Septyni 750 ml talpos reaktoriai, turintieji šaldymo įrengimus ir maišykles, jungiami į grandinę. Pirmas reaktorius atšaldomas iki 20°C, antras - iki 25°C, trečias - iki 25°C, ketvirtas iki 20°C, likusieji reaktoriai atšaldomi iki temperatūros, 5°C žemesnės už
- 15 priekyje stovinčio reaktoriaus temperatūrą. Į reaktorius dedama 100 g izomerų poros (1b), turinčios mažiausiai 95% galutinės kristalinės medžiagos. Į pirmą ir antrą reaktorius dedama 30 ml trietilamino ir 30 ml izopropanolio. Papildomai į trečią reaktorių pridedama
- 20 40, į ketvirtą - 80, į penktą - 120, į šeštą - 180, į septintą - 200 ml izopropanolio. Mišiniai termostatuojami, visą laiką juos energingai maišant, ir po to į pirmą reaktorių pridedama 100 g 94% grynumo aliejinio cipermetrino, turinčio visus izomeras, arba cipermetrino lydalo ir 30 ml izopropanolio. Pusė praskiesto mišinio pereina į sekantį reaktorių, ir kartojamas cipermetrino ir izopropanolio pridėjimas. Po 12 valandų pirmo reaktoriaus mišinys yra praskiedžiamas 30 ml trietilamino ir pusė antro reaktoriaus mišinio pereina
- 25 į trečią reaktorių, o pusė trečio reaktoriaus mišinio pereina į ketvirtą reaktorių. Po to į pirmą reaktorių vėl dedama 100 g cipermetrino ir 30 ml izopropilo spirito. Po 12 valandų maišymo į pirmą reaktorių dedama
- 30

30 ml trietilamino, o į trečią - 40 ml izopropanolio. Pusė trečio reaktoriaus mišinio pereina į ketvirtą reaktorių, o antro reaktoriaus mišinio pereina į trečią reaktorių. Pakartojus cipermetrino ir izopropanolio pridėjimą, pamaišius 12 valandų į pirmą reaktorių dedama 30 ml trietilamino, o į 3, 4, 5, 6 ir 7 reaktorius - po 40 ml izopropanolio ir pusė reaktoriaus turinio pereina į sekantį reaktorių ir reaktorių grandinės gale gaunama medžiaga yra filtruojama. Pilna operacijų seka kartojama kas 12 valandų. Nufiltruota medžiaga, turinti 0,05 svorio % formaldehido, perplauinama izopropanoliu, turinčiu 0,5% ftalio rūgšties ir išdžiovinama kambario temperatūroje. Kiekvieną kartą gaunama 85 g sniego baltumo kristalinės medžiagos, turinčios 98% izomerų poros 1a.

Santykiai izopropanolis:cipermetrinas atskiruose reaktoriuose

Reaktorius	1	2	3	4	5	6	7
Izopropanolis	3	3	7	11	15	21	23
Cipermetrinas	10	10	10	10	10	10	10

Lydomosi temperatūra: 80°C.

3 pavyzdys

Procesas vyksta taip, kaip aprašyta 1 pavyzdyje, išskyrus tai, kad kaip pradinė medžiaga naudojamas cipermetrinas, turintis cistrans izomerus santykiu 1:1, o kaip kristalizacijos centrų sudarytojas naudojamas kristalas turintis 1a ir 1b santykiu 1:1, kurių koncentracija mažiausiai 95%. Gaunama 85 g sniego baltumo kristalinės medžiagos. Santykiai izopropanolis:cipermetrinas atskiruose reaktoriuose tie patys, kaip ir 1 pavyzdyje.

Grynumas: 97%.

Izomerų santykis : 1a:1b=48:49

5 Lydymosi temperatūra: 65°C

4 pavyzdys

10 Procesas vyksta taip, kaip aprašyta 1-4 pavyzdžiuose, išskyrus tai, kad medžiaga, gauta reaktoriaus grandinės gale, turinti 0,2 svorio % formaldehido, parūgštinama 2 svorio % druskos rūgšties vandeninio tirpalo. Kaitinant iki 65°C ekstrahuojama, panaudojus 500 ml heptano, perplaunama karštu 50 ml 1% druskos rūgšties tirpalu, 15 100 ml vandens ir 100 ml prisotinto natrio chlorido tirpalo. Mišinys kristalinamas palaipsniui šaldant iki -5°C. Nuosėdos nufiltruojamos ir išdžiovinamos. Kiekvieną kartą yra gaunama 87 g balto kristalinio produkto. Santykiai izopropanolis:cipermetrinas tie patys, kaip ir 1 ir 2 pavyzdžiuose.

Grynumas: 98,5%

Izomerų santykis: 1a:1b=39,0:59,5

25

Lydymosi temperatūra: 65,5°C

5 pavyzdys

30 Procesas vyksta taip, kaip aprašyta 1 pavyzdyje, išskyrus tai, kad medžiaga, gaunama reaktoriaus grandinės gale, turinti 0,3 svorio % formaldehido, yra parūgštinama 2 svorio % druskos rūgšties. Mišinys ekstrahuojamas dichloretanu, organinis sluoksnis perplaunamas 50 ml vandenilio 1% druskos rūgšties tirpalo 35 ir du kartus 100 ml vandens, išgarinama ir ištirpinama dvigubame kiekyje metanolio, kristalinama laipsniškai

atšaldant iki -5°C . Kiekvieną kartą gaunama 86 g sniego baltumo kristalinės medžiagos. Santykiai izopropanolis:cipermetrinas tie patys, kaip ir 1 pavyzdyje.

5 Grynumas: 98 svorio %

Izomerų santykis: 1a:1b=39:59

Lydimosi temperatūra: 63°C

10

6 pavyzdys

Procesas vyksta taip, kaip aprašyta 1 pavyzdyje, išskyrus tai, kad medžiaga, gauta reaktorių grandinės gale, neutralizuojama 2 svorio % druskos rūgšties, ekstrahuojama etilacetatu ir organinis sluoksnis 5 kartus perplaunamas 50 ml 0,5 svorio % vandeninio ftalio rūgšties tirpalo, turinčio 0,1 svorio % formaldehido, išgarinus ištirpinama dvigubame kiekyje 2 svorio % ftalio rūgšties ir metanolio ir kristalinama palaipsniui atšaldant iki -5°C . Kristalai nufiltruojami ir išdžiovinami. Gaunama 86 g sniego baltumo kristalinės medžiagos. Santykiai izopropanolis:cipermetrinas tie patys, kaip ir 1 pavyzdyje.

25

Grynumas: 98%

Izomerų santykis: 1a:1b=39:59

30 Izomerų santykis lieka nepakitęs pasibaigus nustatytai 12 mėnesių vartojimo trukmei.

Lydimosi temperatūra: 63°C

7 pavyzdys

Procesas vyksta taip, kaip aprašyta 1 pavyzdyje, išskyrus tai, kad prasidėjus procesui į grandinėje sujungtus reaktorius dedamas 99,5% grynumo kristalinis cipermetrinas, turintis cis ir trans izomerus santykiu 4:6. Medžiaga perkeliama kas 24 valandos. Suspensija, gauta reaktorių grandinės gale, parūgštinama vandeniniu tirpalu, turinčiu 0,4 svorio % formaldehido ir 2 svorio % druskos rūgšties, ekstrahuojama 500 ml 433 g ksileno, perplaunama 50 ml 2 svorio % vandeninio ftalio rūgšties tirpalo ir 100 ml (1%) maleino rūgšties tirpalo. Tuo būdu gaunama 535 g Chinmix tirpalo, turinčio 6,9% izomerų poros 1a, 10,6% izomerų poros 1b, 0,35% izomerų poros 1c ir 0,28% izomerų poros 1d. Santykiai izopropanolis:cipermetrinas tie patys, kaip ir 1 pavyzdyje.

8 pavyzdys

Procesas vyksta taip, kaip aprašyta 1 pavyzdyje, išskyrus tai, kad medžiaga, gauta reaktorių grandinės gale, parūgštinama vandeniniu tirpalu, turinčiu 2 svorio % druskos rūgšties ir 0,4 svorio % formaldehido. Mišinys, kaitinant iki 60°C, ekstrahuojamas 400 ml petroleterio (100-120). Organinis sluoksnis perplaunamas vandeniniu tirpalu, turinčiu 0,1 svorio % formaldehido ir 0,1 svorio % druskos rūgšties, o po to 50 ml tirpalo 1 svorio % druskos rūgšties ir 0,1 svorio % formalino, 50 ml vandens ir 50 ml vandenilio tirpalo, turinčio 5 svorio % dietilmalono rūgšties. Organinis sluoksnis atskiriamas, medžiaga tirpale kristalinama lėtai šaldant. Nufiltravus ir išdžiovinus gaunama 88 g sniego baltumo kristalinio izomerų mišinio, kuriame 1a:1b=39,0:59,5. Santykiai izopropanolis:cipermetrinas tie patys, kaip ir 1 pavyzdyje.

Grynumas: 98%

Lydimosi temperatūra: 65°C.

5

9 pavyzdys

Procesas vyksta taip, kaip aprašyta 8 pavyzdyje, išskyrus tai, kad po praplovimo malono rūgšties tirpalu paskutiniame darbo etape plovimui naudojama 50 ml vandens ir yra atskiriamas organinis sluoksnis. Į tirpalą dedama 0,2 ml izopropanolio, turinčio 0,04 g maleino rūgšties. Mišinys kristalinamas lėtai šaldant. Po filtravimo ir džiovinimo gaunama 87 g baltos kristalinės medžiagos, kuri yra izomerų mišinys 1a:1b=39,0:59,5. Santykiai izopropanolis:cipermetrinas tie patys, kaip 1 pavyzdyje.

Grynumas: 98,5%

20 Lydimosi temperatūra: 64-66°C

Izomerų santykis lieka nepakitęs pasibaigus nustatytai 12 mėnesių vartojimo trukmei.

25

10 pavyzdys

Stabilumo bandymas

1g 9 pavyzdžio medžiagos ištirpinamas 2 ml tolueno, tirpalas praskiedžiamas 8 ml bevandenio etanolio, pridama 10 tūrio 4 trietilamino tirpalo. Tirpalai išlaikomi vieną savaitę kambario temperatūroje ir tada tirinama izomerų sudėtis.

35

$$X=1c+1d$$

$$Y=1a+1b$$

Izomeras	Trietilamino tirpalo kiekis (ml)					
	0	0,01	0,02	0,05	0,1	0,2
X(%)	2	2	2	20	48	47
Y(%)	96	96	96	78	49,5	48

11 pavyzdys

200 g reakcijos mišinio, turinčio kristalinę medžiagą, gautą 1 pavyzdžio aprašyme nurodytu būdu, talpinama į įrenginį, kuriame yra kaitintuvas ir maišyklė ir kurio dugne yra išskrovimo anga. Mišinys maišant parūgštinamas iki pH 2 vandeniniu tirpalu, turinčiu 2 svorio % druskos rūgšties ir 0,2 svorio % formaldehido. Po 15 minučių maišymo patikrinamas tirpalo pH ir, kaitinant iki 60°C, kristalinė suspensija išlydoma iki emulsijos. Po 15 minučių maišymo aliejinis cipermetrinas yra nusodinamas ir atskiriamas. Šilta medžiaga yra dedama į 150 ml izopropanolio, turinčio 1 svorio % maleino rūgšties, ir lėtai atšaldžius ir pridėjus kristalizacijos centrų, kristalinama. Iškritę sniego baltumo kristalai nufiltruojami, perplaunami 50 ml ledinio izopropanolio, turinčio 1 svorio % maleino rūgšties, ir išdžiovinami. Tuo būdu gaunama 56 g sniego baltumo kristalinės medžiagos.

Lydimosi temperatūra: 62,5-63 C.

Grynumas: 97%

Izomerų santykis: 1a:1b=5:58,5

Išeiga, paskaičiuota nuo pradinės medžiagos kiekio, 88%.

12 pavyzdys

Procesas vyksta taip, kaip aprašyta 1 pavyzdyje, tik tai
tūris yra tūkstantį kartų didesnis ir medžiagų įkro-
vimas ir iškrovimas vyksta be pertrūkių.

Medžiagų srautai yra tokie:

Reakto- riaus Nr.	Medžiagos srautas (kg/val.) į reaktorių				Medžiagos srautas kg/val. iš reak- toriaus
	Cipermet- rinas	Prieš tai esantis reaktorius	trietyl- aminas	Izopro- panolis	
1	8,33	0	1,83	2,0	12,16
2	0	12,16	0	0	12,16
3	0	12,16	0	2,6	14,76
4	0	14,76	0	2,6	17,36
5	0	17,76	0	2,6	19,96
6	0	19,96	0	2,6	22,56
7	0	22,56	0	2,6	25,16

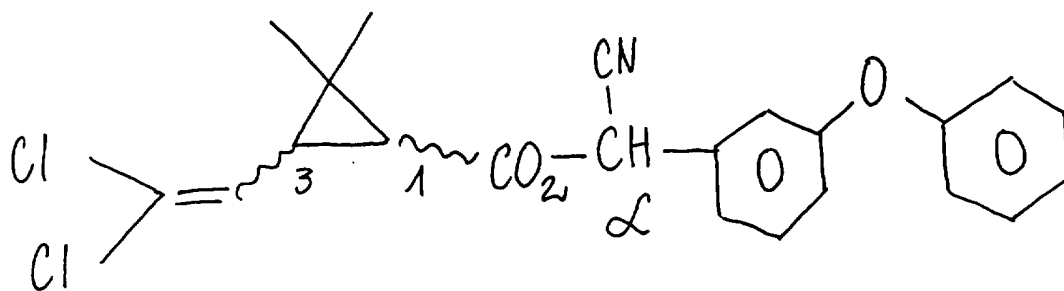
Kasdieną gaunama vidutiniškai 171 kg medžiagos, apra-
šytos 1 pavyzdyje.

13 pavyzdys

Procesas vykdomas pagal 12 pavyzdžio aprašymą, tik tai
pradinė medžiaga yra aliejinis trans cipermetrinas ir į
kiekvieną reaktorių pakraunama kristalinė medžiaga,
turinti 93% 1b izomerų. Mišinys išlaikomas 2 pavyzdyje
nurodytoje temperatūroje. Po to, medžiagos kris-
talizacijos gebai pirmame reaktoriuje padidinti, tri-
etylaminas 1,83 kg/val. greičiu paduodamas į antrą
reaktorių. Tuo būdu gaunama 173,2 kg sniego baltumo
kristalinės medžiagos, turinčios 98,1% izomerų poros
1b. Šios medžiagos lydymosi temperatūra 80,5 C.

IŠRADIMO APIBRĖŽTIS

1. Cipermetrino, kurio sandara išreiškiama (I) formule,



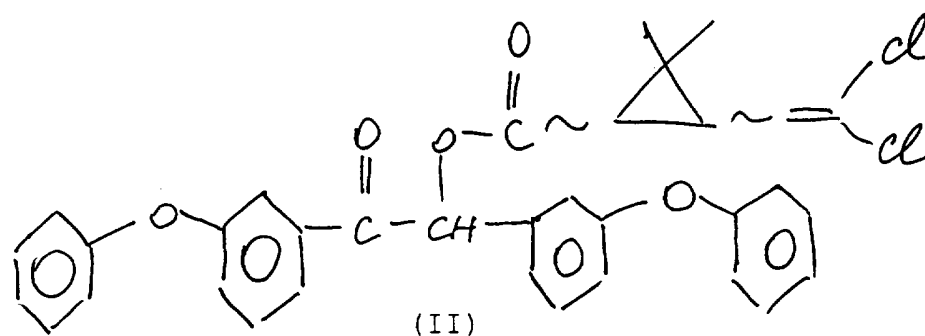
(I)

5

kurioje anglies atomai, pažymėti 1, 3 ir α , yra
chiraliniai anglies atomai, o banguota linija parodo
cis ir trans konfigūraciją ciklopropano žiedo atžvilgiu
-izomerų mišinių, kurie iš teoriškai galimų 8 ci-
10 ermetrino izomerų turi mažiausiai 95 % izomerų poros 1R
trans S ir 1S trans R(1b) arba tiksliai izomerų porų 1R
cis S ir 1S cis R(1a) ir (1b) mišinį, kuriame
(1a):(1b)=55:45-25:75, gaunamų antros eilės asimetrinio
virtimo būdu temperatūroje nuo 0°C iki +25°C,
15 dalyvaujant antrinei arba tretinei amino bazei, iš
pradinio cipermetrino izomero mišinio, kurio grynumas
mažiausiai 90 % ir kuris turi sekančius po izomerų
poros (1b) cis ir kitus trans izomeras arba izomerų
porą 1a+1b nepageidaujamu santykiu, gavimo būdas, b e -
20 s i s k i r i a n t i s tuo, kad operacijos viena po
kitos vykdomos keliuose reaktoriuose, t.y. reaktorių
grandinėje, sudarytoje iš 2-10 reaktorių, turinčių
paeiliui šaldytuvą, maišyklę ir kaitintuvą, reaktoriai
sustatyti vienas po kito, temperatūrų intervalas juose
25 +30°C - (-25)°C, esant maksimaliam temperatūrų skirtumui
10°C, į reaktorių dedama 1 svorio dalis galutinės kris-
talinės medžiagos, taip pat gali būti dedama 0,4 svorio
dalis antrinės arba tretinės amino bazės ir/arba iki
0,4 svorio dalių protoninio tirpiklio, po to, esant

reikalui, kiekvieno reaktoriaus mišinys papildomai praskiedžiamas iki 0,4 svorio dalių protoninio tirpiklio ir į pirmą reaktorių dedama 1 svorio dalis formule (I) išreiškiamų izomerų mišinio, kurio grynumas
5 mažiausiai 90 %, ir po to, esant reikalui, pridedama 0,01-5 % nuo stabilizatoriaus svorio antrinės arba tretinės amino bazės tiek, kad bazės kiekis sudarytų 0,4 svorio dalis ir, esant reikalui, dedama 0,4 svorio dalys protoninio tirpiklio, mišinys maišomas, ir
10 reakcijos mišinys arba jo dalis pereina į antrą reaktorių, po to į sekančius reaktorius, kartojant nebūtinai, pridėjimą protoninio tirpiklio ir tretinės amino bazės, maišymo procesas kartojamas keletą kartų, kartu su tuo nepertraukiamai arba periodiškai į pirmą
15 reaktorių dedamas cipermetrinas, esant reikalui, 0,01-5% stabilizatoriaus, šalutinių produktų surišimo agento ir virš 0,4 svorio dalių protoninio tirpiklio ir/arba bazės, o reakcijos mišinys, apdorojamas anksčiau aprašytu būdu, paeiliui praeina visus reaktorius, ir
20 galutinai gaunami kristalai, kuriuos, norint, galima išskirti iš kristalinės suspensijos, po to, esant būtinumui, neutralizuojama bazė, esanti mišinyje, gautame iš paskutinio reaktoriaus reakcijos mišinio, arba kristalinio produkto paviršiuje ir/arba perkris-
25 talinamas galutinis produktas iš rūgšties turinčio tirpiklio, ir/arba kristalų suspensija išlydoma ir išverdama 60-70 C temperatūroje dalyvaujant rūgščiai, po to temperatūroje nuo 0 iki +70 C ekstrahuojams kristalinis produktas ir iš ekstrakto išplaunamos
30 vandeniui druskos ir rūgštys, dedant į sistemą stabilizatoriaus yra slopinamas susidarymas junginių, kurių sandara išreiškiama formule (II),

25



ir pabaigoje, perdirbant galutinį produktą, dedamas aldehydas, kaip cianą surišantis agentas.

2. Būdas pagal 1 punktą, b e s i s k i r i a n t i s
5 tuo, kad medžiagų iškrovimo ir iškrovimo procesą vykdo nepertraukiamai arba porcijomis.

3. Būdas pagal 1 punktą, b e s i s k i r i a n t i s
10 tuo, kad naudoja antrines arba tretines amino bazes, turinčias vieną arba keletą azoto atomų, geriausiai, trietilaminą.

4. Būdas pagal 1 punktą, b e s i s k i r i a n t i s
15 tuo, kad kaip protoninį tirpiklį naudoja pirminį arba antrinį alkoholį C₂-C₄, geriausiai, izopropanolį.

5. Būdas pagal 1 punktą, b e s i s k i r i a n t i s
20 tuo, kad užteršimams iš nufiltruotų medžiagų pašalinti naudoja tirpiklį parinktą iš grupės, kurią sudaro petroleteris, heksanas, heptanas, etanolis, izopropanolis, jų mišiniai su tokiomis rūgštimis kaip acto, ftalio, maleino, fumaro, malono ir alkilinta malono rūgštis iš filtruojamų medžiagų.

25 6. Būdas pagal 1 punktą, b e s i s k i r i a n t i s tuo, kad kristalinės suspensijos ekstrahavimui naudoja nesimaišanti su vandeniu organinį tirpiklį, geriausiai, heksaną, cikloheksaną, heptaną, petroleterį, dichlormetaną, etilacetatą, benzeną, tolueną arba ksileną.

7. Būdas pagal 1 punktą, b e s i s k i r i a n t i s
tuo, kad reakcijos mišinio parūgštinimui arba kris-
talinės suspensijos išvirimui naudoja 0,1-5 svorio %
vandeninį tirpalą, kuris gali turėti cianą surišančią
5 medžiagą, geriausiai, druskos rūgštį, skruzdžių rūgštį,
ftalio rūgštį, malono rūgštį, fumaro rūgštį, maleino
rūgštį ir/arba alkilintą maleino rūgštį.
8. Būdas pagal 1 punktą, b e s i s k i r i a n t i s
10 tuo, kad ekstraktą perplauna vandeniu, prisotintu
natrio chloridu ir/arba mineralinės arba organinės
rūgšties 0,1-5 svorio % vandeniniu tirpalu, kuris gali
turėti cianą surišančią medžiagą, geriausiai, druskos,
acto, ftalio, malono, alkilinta malono, fumaro ar
15 maleino rūgščių tirpalais.
9. Būdas pagal 1 punktą, b e s i s k i r i a n t i s
tuo, kad kaip cianą surišančią medžiagą naudoja for-
maldehidą.
20
10. Būdas pagal 1 punktą, b e s i s k i r i a n t i s
tuo, kad medžiagos perkristalinimui naudoja nepoliarinį
arba protoninį tirpiklį, geriausiai, heksaną, heptaną,
petroleterį, metanolį, etanolį, izopropanolį arba jų
25 mišinį su acto, maleino, fumaro, malono rūgštimis
ir/arba alkilinta malono rūgštimi.
11. Būdas pagal 1 punktą, b e s i s k i r i a n t i s
tuo, kad kaip antioksidantą pradinio cipermetrino sta-
30 bilizavimui naudoja 2,6-ditretbutil-4-metilfenolį arba
semikarbazidtiosemikarbazidfenilhidraziną arba dinitro-
fenilhidraziną.