

(11) Patento numeris: **3464**

(51) Int.Cl.⁵: **C07C 255/14**

(21) Paraiškos numeris: **IP786**

(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 90/0006, 1990 01 17**
SU 5010698, 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 Gajarl, HU
Janis Hajimichael, HU
Agnes Hegedus, HU
Gyorgy Hidasl, HU
Istvan Lak, HU
Andras Rapi, HU
Eva Somfai, HU
Maria Tary, HU
Sandor Zoltan, HU
Lajos Nagy, HU
Istvan Szekeley, HU

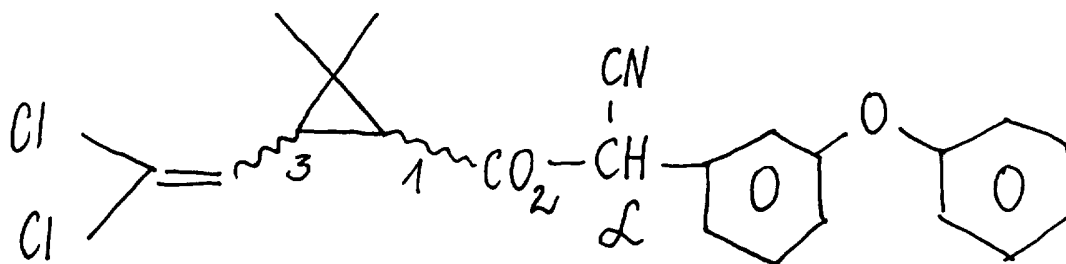
(73) Patento savininkas:
CHINOIN GYOGYSZER-ES VEGYESZETI TERMEKEK GYARA RT, To utca 1-5, H-1045
Budapest IV, HU

(74) Patentinis patikėtinis:
Rita Laurinavičiūtė, 5, UAB "Metida", Pilies g. 8/1-2, 2600 MTP Vilnius, LT

(54) Pavadinimas:
Stabili artropodikali kompozicija

(57) Referatas:

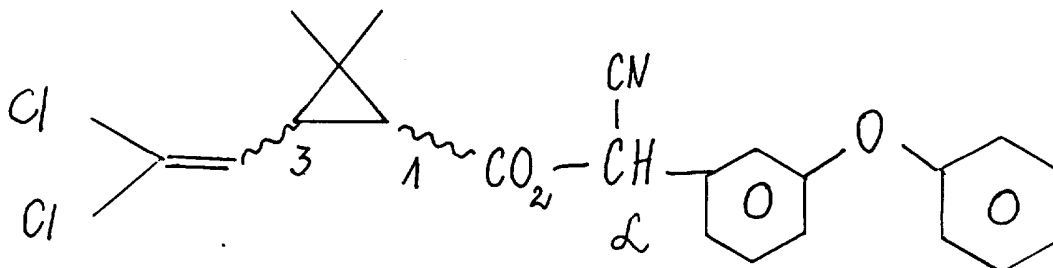
Išradimas yra skirtas stabiliai artropodikalinei kompozicijai, kurioje kaip aktyvi komponentė yra mišinys izomerų cipermetrino, kurio sandara išreiškiama formule



- čia 1-, 3- ir α - anglies atomai yra chiraliniai anglies atomai, o banguota linija parodo cis- arba trans- erdvinę konfigūraciją ciklopropano žiedo atžvilgiu, turinti mažiausiai 95 svorio % izomerų mišinio, susidedančio iš enantiomerų porų 1R cis S ir 1S cis R (1a) ir 1R trans S ir 1S trans R (1b) svoriniu santykiu 1a:1b=55: 45-25: 75 arba izomerų poros 1a ir 1b, turinti kaip stabilizatorių 0,001-0,1 svorio %, paskaičiuotų nuo aktyvios komponentės kiekio, rūgšties arba rūgščių mišinio, geriausiai nelakių karboksirūgščių, kurių $pK_1 = 1-5$, pavyzdžiui, ftalio rūgštis, gintaro rūgštis, vyno rūgštis, maleino rūgštis, fumaro rūgštis, malono rūgštis arba šių rūgščių dariniai su vienu ar keliais pakaitais grandinėje, pavyzdžiui, alkilinio dariniai ir/arba oksalo rūgštis.

Šis išradimas yra skirtas stabiliai artropodikalinei kompozicijai, kurioje kaip aktyvi komponentė yra mišiniai izomerų cipermetrino, kurio sandara išreiškiama tokia formule:

5

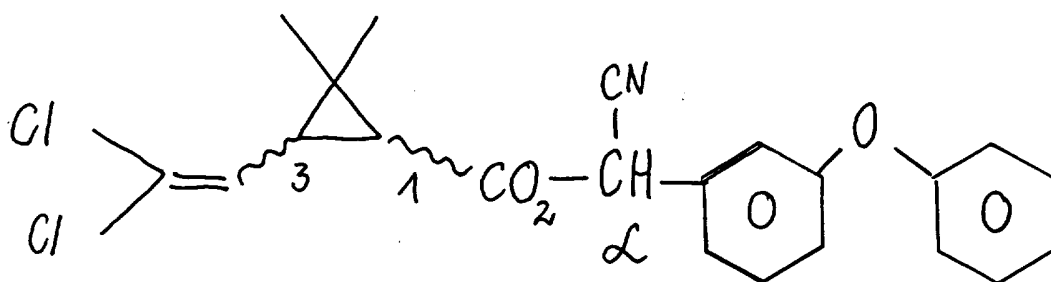


(I)

Erdvinė konfigūracija pakaitų, turinčių ryšį su chiraliniu anglies atomu (šis atomas formulėje pažymėtas raide ω), išradimo aprašyme žymima simboliais S ir R. Terminai "cis" ir "trans" yra naudojami pažymėti padėčiai ciklopropano žiedo trečio anglies atomo pakaitų, o absoliuti konfigūracija pirmo anglies atomo pakaito žymima 1R ir 1S. Įvairiems enantiomerams ir enantiomerų poroms pažymėti yra naudojami tokie sutrumpinimai:

- 1a mišinys 1R cis S ir 1S cis R; alfametrinas (Fastac)
- 1b mišinys 1R trans S ir 1S trans R (trans mišinys)
- 1c mišinys 1R cis R ir 1S cis S
- 20 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
- 25 1a+1b asimetrinai (Chimix)

Šiame išradimo aprašyme yra kalbama apie tokius cipermetrino, kurio sandara išreiškiama formule (I),



(I)

izomerų mišinius, 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
 5 (1a):(1b)=55:45-25:75. Šie cipermetrino izomerų mišiniai yra gaminami iš cipermetrinų izomerų mišinio, turinčio sekančius po izomerų poros (1b) cis ir kitus trans izomerus arba izomerų porą (1a)+(1b) nepageidaujamu santykiu, antros eilės virtimo būdu dalyvaujant amino bazei ir tirpikliui. Mišinių gaminimo procesas vyksta:

a) reaguojant 0-25°C temperatūroje, esant intensyviu maišymui formule (I) išreiškiamų aliejinių arba
 15 kristalinių izomerų, kurių grynumas mažiausiai 90 svorio %, mišiniui, turinčiam mažiausiai 60% trans izomerų arba cis ir trans izomerų santykiu 65:35-15:85, sistemoje, turinčioje iki 0,5% drėgmės, su 0,1-0,5 svorio dalimis trietilamino arba 0,0005-0,01 svorio dalimis 1,5-diazobiciklo [4.3.0]non-5-eno (DBN) arba 1,5-diazobiciklo [5.4.0] undeceno (DBU), paskaičiuojamomis nuo pradinio izomerų mišinio svorio; reikiamo santykio izomerų mišinio prisotinimo taške dalyvaujant
 20 propanoliui, kurio ir, nebūtinai, trietilamino dedama į mišinį, vykstant epimerizacijos reakcijai, tiek, kad pasibaigus reakcijai propanolio ir cipermetrino svorio dalių santykis būtų 0,5-2 ir kad, nebūtinai, palaipsniui atvėsinant iškristų kristalinė medžiaga;

b) pasibaigus asimetriniam virtimui išsiskyrusi kristalinė masė yra veikama vandeniniu rūgšties tirpalu ir/arba ištirpinama 0-70°C temperatūroje dalyvaujant nesimaišančiam su vandeniu organiniam tirpikliui arba išlydoma 60-70°C temperatūroje, nepridedant jokio tirpiklio, ir perplaunama vandeniniu rūgšties tirpalu; organinis sluoksnis yra perplaunamas vandeniu, kuriame gali būti druskų ir rūgščių, ir/arba žalias produktas yra perkristalinamas iš tirpiklio, turinčio organinę rūgštį;

c) cianui surišti į tirpalą dedamas aldehidas, tačiau to daryti nėra būtina;

d) operacijos viena po kitos yra vykdomos keliuose šaldymo ir šildymo, o taip pat maišymo įrengimus turinčiuose reaktoriuose, iš kurių sudaroma 2-10 reaktorių grandinė.

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

Po to į pirmą reaktorių yra dedama 1 svorio dalis žalio mišinio izomerų, kurių sandara išreiškiama formule (I) ir kurių grynumas yra mažiausiai 90%. Gali būti dedamas papildomas bazės kiekis (kad susidarytų 0,4 svorio dalys), taip pat gali būti dedama iki 0,4 svorio dalių protoninio tirpiklio, mišinys maišomas, ir reakcijos mišinys arba jo dalis perkeliama į antrą ir sekančius reaktorius, kur protoninio tirpiklio ir bazės įdėjimo ir maišymo procesas gali būti kartojamas keletą kartų. Tuo metu į pirmą reaktorių nepertraukiamai arba dalimis

pakartotinai dedamas žalias cipermetrinas kartu su (iki 0,4 svorio dalių) protoniniu tirpikliu ir/arba baze. Aukščiau nurodytu būdu apdorojamas reakcijos mišinys pereina visą reaktorių grandinę. Reaktorių grandinės gale gaunama kristalinės medžiagos suspensija, iš kurios gali būti išskirta kristalinė medžiaga.

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

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

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

Išimtinai cis izomerams gaminti taikomu būdu iš cis-cipermetrinų mišinio buvo gautas (1a) izomeras. Pradinė medžiaga buvo suspenduota trietilamino pertekliuje (1,5-3,0) arba karštai ištirpinta. Kristalizacijos centrams tirpale sudaryti į šį tirpalą buvo dedama (1a), turinčios 1R cis S ir 1S cis R izomerų santykiu 1:1. Laipsniškai šaldant tirpalą ar suspensiją, medžiaga lėtai kristalinasi. Gautas (1a) grynumas 90-95 %, išeiga apie 80 % (EP Nr. 67461 ir Nr. 109113).

Publikuoti panašūs (1b) gaminimo iš cipermetrino būdai. (1b) buvo gaminamas iš cipermetrino, turinčio 1b+1d transizomerų epimerizuojant 30-60°C temperatūroje, panaudojus organinę ar neorganinę bazę, arba epimerizuojant, nebūtinai, dalyvaujant organiniam tirpik-

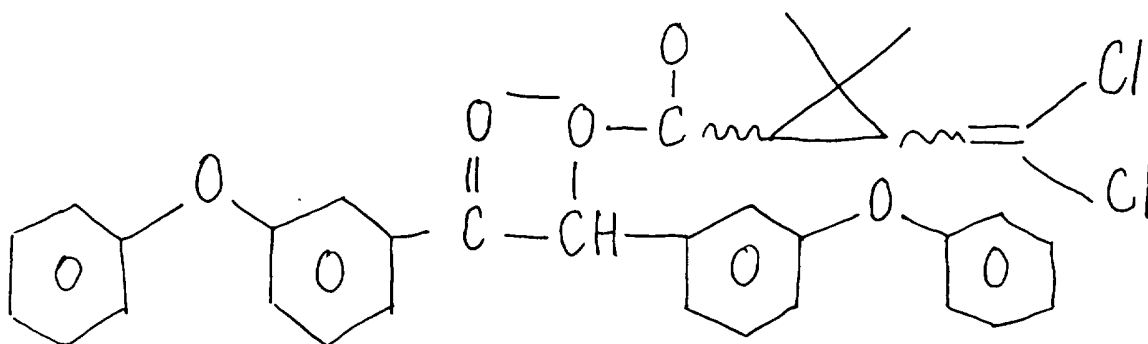
liui, pavyzdžiui, petroleteriui, ir antioksidantui:
2,6-ditretbutil-4-metilfenoliui.

Vėlesnėje publikacijoje nurodoma, kad 1a, 1b ir 1a+1b
5 buvo gauti sąveikaujant pradinių izomerų angliavandenilių suspensijai su baze ir šioje suspensijoje tirpiu katalizatoriumi, parinktu iš ketvirtinių amonio junginių, ketvirtinių fosforo junginių, o taip pat krauneterio. Suspensija buvo plakama virtimui įvykdyti
10 reikalingoje temperatūroje ir rezultate gauti galutiniai izomerai. Polinkis susidaryti šalutiniams benzoino esterio produktams buvo sumažintas, pridėjus į suspensiją aldehido akceptorius, pavyzdžiui, metabi-
15 sulfito ir/arba katalizatoriaus - amoniotetraalkilhalogenido, ištirpinto aprotoniniame tirpiklyje, pavyzdžiui, organiniame nitrile. Neorganinės bazės buvo vartojamas kietame būvyje arba ištirpintos vandenyje. Kaip bazę naudoti tikslinga natrio cianidą. (PCT publi-
kacija WO Nr. 88/10249).

20

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

25



(II)

- Pasiūlyta "molekulė-akceptorius" tikrai neleidžia susidaryti benzoino dariniams, tačiau ji nestabdo cipermetrino skilimo. Kitas trūkumas, kuris gali būti paminėtas, yra išsiskyrimas ciano, šalutinio cipermetrino skilimo produkto. Trūkumas taip pat yra tai, kad reakcijos mišinio, susidedančio iš keletos sluoksnių, apdorojimas komplikuoja šios reakcijos patikimą vykdymą pramoninėse salygoose. Gal būt todėl dideliame skaičiuje šioje publikacijoje aptašytų 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, sutinkamai su kuriuo izomerų pora 1a buvo gauta izomerų mišinio (1a+1c) vartimo trietilamine būdu. Publikacijoje 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.
- Sutinkamai su žinomu būdu 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.
- 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 n panaudoti kiti, biologiškai mažiau naudingi, cipermetrino izomerai (EP Nr. 208 758).
- Lig šiol tebėra problema pramoniniu būdu gauti švarius (aktyvių komponentų kiekis didesnis negu 97 %) izomerų produktus. Skyrium imant, mišiniai, turintieji 1a, sukelia žmogaus odos alergiją, dėl to oda labai niežti. Todėl turi būti supaprastinta eksploatacija.

Pagal šį išradimą epimerizacija turi būti vykdoma sistemoje, turinčioje iki 0,5 % drėgmės. Sutinkamai su mūsų rezultatais, katalitinis vandens kiekis gali įtakoti susidarymą benzoino darinių, kurių sandara išreiškiama formule (II). Priešingai negu anksčiau pasiūlytuose būduose, mes ne surišame skilimo produktus, o neleidžiame cipermetrinui hidroliziškai skilti.

Sutinkamai su šiame išradime siūlomu būdu pramoninės gamybos procesas gali būti realizuotas jungiant a), b) ir c) stadijas ir, nebūtinai, d) stadiją. Šio gamybos būdo rezultatas yra gavimas (su gera išeiga) stabilių švarių medžiagų, o taip pat nesudėtingas, saugus techniniu bei žmonių sveikatos apsaugos požiūriais gamybos procesas.

Siūlomo būdo stadijos toliau konkretizuojamos taip:

Šio būdo a) stadija pagrįsta tuo, kad antros eilės asimetrinio vartimo sėkmingo įvykdymo požiūriu, epimerizacijos ir kristalizacijos procesų greičių palaikymui kritiškas yra ne tikslai tinkamos bazės parinkimas, bet ir parinkimas tokio kiekio propanolio, kuris turi būti pridedamas vykdant reakciją atitinkamoje temperatūroje. Buvo pastebėta, kad pridėjus į aliejinio cipermetrino izomerų mišinį kristalizacijai reikalingo tirpiklio, pavyzdžiui, izopropanolio, veikiant cipermetrinui tirpiklis tam tikru laipsniu suskaidomas ir, pasiekus taip vadinamą prisotinimo arba pusiausvyros rodiklį, mišinys staiga pavirsta emulsija. Toliau dedant tirpiklį, susidariusi emulsija palaipsniui pereina į tikrąjį tirpalą. Toks pats reiškinys gali būti stebimas tada, kai kristalizacijai tinkamas tirpiklis turi bazės. Pasiekus prisotinimo arba pusiausvyros būvį, asimetrinis perversymas gali būti greičiau įvykdytas. Šis reiškinys publikacijose dar nebuvo siejamas su asimetrinio vartimo procesu. Didėjant susidariusios medžiagos kiekiui,

virtimas lėtėja, tačiau jis gali būti pagreitinamas pridedant propanolio (propanolis selektyviai pagreitina 1a ir 1b kristalizaciją). Šis procesas toliau aktyvuojamas šaldant mišinį.

5

Pusiausvyra arba prisotinimas yra siaurame juos sąlygojančių veiksnių parametrų intervale, todėl susidariusio 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 pakelsim iki 20°C, išeiga labai sumažės ir vietoje termodinamiškai galimos ir lauktos enantiomerų poros 1a, turinčios aukštesnę lydymosi temperatūrą (86°C), 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. Kaip pradinę medžiagą gali būti naudojami aliejinio arba kristalinio cipermetrino izomerų mišiniai.

10

15

20

25

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

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

30

35

Mišiniams, kuriuose izomerų santykis 1a:1b=40:60 pagaminti kaip pradinę medžiagą naudojamą 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 kiekio, 4-10 dienų po to °C temperatūroje, esant santykiui cipermetrinas: trietilaminas:propanolis 1 : 0,2-0,3 : 1-1,5,

tęsiasi 1-5 dienas. Propanolį geriau pradėti antrą dieną ir tą procesą tęsti iki penktos dienos.

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

10 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 medžiagos išskyrimas 25°C temperatūroje trunka 1-5 dienas.

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

20 Izomerų porų $(1c+1d)$ mažas kiekis, esantis išskirtoje medžiagoje, gali būti dar labiau sumažinamas plaunant nufiltruotą kristalinę medžiagą. Plovimui naudojami tirpikliai: heksanas, heptanas, petroleteris, etanolis ir/arba izopropanolis arba šių tirpiklių mišiniai su šiomis rūgštimis: acto, ftalio, maleino, fumaro, malono
25 arba alkilinta malono.

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

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

35 Nustatyta, kad mažas bazinės, pavyzdžiui, azoto turinčios, priemaišos kiekis įtakoja galutinio produkto epimerizaciją. Tokią pačią epimerizaciją gali iššaukti

priemaišos, esančios naudojamame tirpiklyje, arba bet kurio gamybos procese naudojamo reagento liekana, arba priemaišos, esančios medžiagose, kurios pridedamos gaminant preaparatus. Lentelėse, iliustruojančiose pavyzdžius, yra parodyta, kaip galima išvengti nepageidaujamos epimerizacijos, pridėjus tam reikalui tinkančios rūgšties (tai pavaizduota įvedus mažą kiekį trietilamino), ir kaip galima stabilizuoti gautas medžiagas. Tyrimai davė pradžią proceso b) stadijai.

10

Stadijoje b) reakcijos mišinys gali būti parūgštintas arba kristalinė suspensija gali būti išvirta, naudojant 0,1-0,5 svorio % rūgšties tirpalą vandenyje. Geriausia naudoti vandeninius tirpalus tokių rūgščių: druskos, skruzdžių arba alkilintos malono rūgšties arba maleino rūgšties. Šie tirpalai gali turėti cianą surišančią medžiagą.

15

Kristalinės suspensijos ekstrakcijai gali būti naudojami vandenyje netirpūs organiniai tirpikliai. Geriausiai šiam reikalui tinka heksanas, cikloheksanas, petroleteris, dichlormetanas, dichloretanas, chloroformas, anglies tetrachloridas, etilacetatas, benzenas, toluenas arba ksilenas. Ekstraktą geriausia plauti vandeniu arba vandeniu, prisotintu natrio chlorido, ir/arba 0,1 svorio % vandeniniu tirpalu mineralinės arba organinės rūgšties, geriausia, druskos, acto, ftalio, malono, alkilinta malono, fumaro.

25

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

35

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

- 5 Tuo atveju, kai reakcija vykdoma, nesant vandens, galima, kaip aukščiau nurodyta, neleisti cipermetrinui skilti. Skilimo proceso nuslopinimas taip pat sumažina ciano kiekį reakcijos mišinyje.
- 10 Tačiau gamybinėse sąlygose dėl ilgai trunkančio apdorojimo reakcijos mišinyje gali vykti nežymus skilimas. Todėl šio išradimo būdo c) stadijoje yra užtikrinama, kad išsiskyręs laisvas cianas negrėstų saugumui. Kiekvieną kartą, kai dėl terpės parūgštinimo išsiskiria
- 15 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
- 20 mišinyje kaitinant hidrolizintas iki glikolio rūgšties. Gautu mišinio apdorojimas yra nepavojingas.

- Antros eilės asimetrinis virtimas yra heterogeninė pusiausvyrinė reakcija, susidedanti iš dviejų stadijų.
- 25 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
- 30 menama kinetika, o tai reiškia, kad naudojant nepertraukiamą reaktorių grandinę galima atitinkamai per laiko vienetą padidinti gamybos našumą ir virtimo laipsnį.
- 35

Šio būdo d) stadija pagrįsta tuo, kad cipermetrino antros eilės asimetrinio virtimo kinetika tokia, kad labiau apsimoka vykdyti procesą, naudojant nepertraukiamą arba pusiau nepertraukiamą reaktorių grandinę. Reakcija gali vykti nepertraukiamai arba pusiau nepertraukiamai. Pirmu atveju medžiagos įdedamos arba išimamos nepertraukiamai, 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 transsujungimus. Padarius tokius sujungimus galima vykdyti recirkuliaciją arba šuntavimą. Metodo privalumas yra tas, kad našumas gali būti padidintas dėl to, kad gali būti naudojami keli periodinio veikimo reaktoriai, 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 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 poros 1R trans S ir 1S trans R (1b) santykiu: 1a:1b=55:45-25:75 arba izomerų poros 1a arba 1b. Šiose kompozicijose stabilizatorius yra rūgštis arba rūgščių mišinys. Geriausiai tinka nelakios karboksi rūgštys, kurių pK_1 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.

Vykdamt siūlomo būdo d) stadiją nepertraukiamo arba periodinio medžiagų padavimo atvejais pradiniam reakcijos mišinyje tikslinga naudoti tokias koncentracijas: 50-80 svorio % cipermetrino, 1-50 svorio % propanolio. 10-20 svorio % tiretilamino arba 0,0002-0,01 svorio % DBN arba DBU.

Taip pat svarbu užtikrinti, kad pasibaigus asimetriniam virtimui galutiniame 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/litrų reaktorių 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 pesticidų gamyboje, veterinarijoje, žmonių sveikatos apsaugos ir/arba higienos tikslams (EP Nr. 208 758).

Reikia vengti priedų, ypač bazių, kurie gali slopinti rūgščių stabilizuojanti poveikį. Jeigu tokie priedai yra naudojami, reikia įvertinti jų kiekį paskaičiuojant reikalingą stabilizuojančios rūgšties kiekį. Atitinkamu būdu turi būti parenkami tirpikliai.

Kitos šio išradimo detalės yra pateikiamos pavyzdžių aprašymuose.

Medžiagos, naudojamos gamybos procese ir išskirtos šio proceso eigoje ar gale, buvo analizuojamos didelio efektyvumo skysčių chromatografijos metodu. Žiūr. "Augalų augimo reguliatorių ir pesticidų analitiniai me-

today". (Analytical Methods for Pesticides and Plants Regulators: XIII, Ed by G. Zweig and J. Sherma, Academic Press, 1984).

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

1 pavyzdys

- 10 Enantiomerų poros 1R cis S ir 1S cis R (1a) ir enantiomerų poros 1R trans S ir 1S trans R (1b) mišinio 40:60 gaminimas iš cipermetrino.

- 15 Įrenginyje, turinčiame magnetinę maišyklę, mišinyje, susidedančiame iš 21,7 g trietilamino ir 23,5 g izopropanolio, suspenduojama 100 g 90 svorio % grynumo kristalinio cipermetrino (lydymosi temperatūra=38-43°C, izomerų santykis: 1a=18,1 svorio %, 1b=23,1 svorio %, 1c=23,5 svorio %, 1d=34,3 svorio %). Santykis cipermetrinas: izopropanolis 1:1,495. Mišinys maišomas 24 va-
- 20 landas 16°C temperatūroje. Palaipsniui tirštėjanti suspensija yra praskiedžiama keturis kartus, kas 24 valandos pridant 31,5 g izopropanolio. Po to mišinys maišomas 24 valandas 0°C temperatūroje. Suspensija fil-
- 25 truojama, filtratas perplaunamas 39,3 g izopropanolio, 31,5 g izopropanolio, turinčio 0,25 svorio % acto rūgšties, ir toliau 23,5 g izopropanolio. Išdžiovinama vakuumu kambario temperatūroje. Gaunama 87 g sniego baltumo kristalinės medžiagos.

30

Lydymosi temperatūra: 62-63°C

Izomerų sudėtis: 1a=38,0 svorio %, 1b=59,3 svorio %, 1c=1,2 svorio %, 1d=0,4 svorio %.

35

Grynumas: 98,9 svorio %

Pradinis sluoksnis išgarinamas ir aukščiau aprašytas procesas pakartojamas naudojant 13,5 g gautos medžiagos ir mišinį, sudarytą iš 13,0 g izopropanolio ir 2,8 g trietilamino. Santykis cipermetrinas: izopropanolis
5 1,35:1,30. Proceso antro etapo pabaigoje gaunama 7 g sniego baltumo kristalinės medžiagos.

Lydimosi temperatūra: 62-65°C

10 Izomerų sudėtis: 1a=48 svorio %, 1b=48,2 svorio %, 1c=1 svorio %, 1d=0,4 svorio %.

Grynumas: 97,6 svorio %.

15 2 pavyzdys

Mišinys 1R cis S ir 1S cis R (1a) ir 1R trans S ir 1S trans R (1b) santykiu 40:60 iš cipermetrino gali būti gaminamos tuo pačiu būdu, kuris aprašytas 1 pavyzdyje.
20 Tikslai vietoje kristalinio cipermetrino reikia imti 100 g tiršto aliejinio cipermetrino (grynumas: 95,6 svorio %, izomerų sudėtis: 1a:17,6 svorio %, 1b:22,6 svorio %, 1c:22,9 svorio %, 1d:32,4 svorio %) ir reakciją reikia vykdyti 11°C temperatūroje.

25 Kombinuojant pirmo ir antro proceso etapų rezultatus yra gaunama 91 g (91 %) sniego baltumo kristalinės medžiagos.

30 Lydimosi temperatūra: 62-64°C

Izomerų sudėtis: 1a:38,1 svorio %, 1b:58,1 svorio %, 1c:1,1 svorio %, 1d:0,7 svorio %.

35 Grynumas: 98 svorio %.

Santykiai cipermetrinas: izopropanolis tie patys, kaip ir 1 pavyzdyje.

3 pavyzdys

5

Mišinys 1R cis S ir 1S cis R (1a) ir 1R trans S ir 1S trans R (1b) santykiu 50:50 iš cipermetrino gali būti gaminamas tuo pačiu būdu, kaip parašyta 1 pavyzdyje. Tiksliai šiuo atveju pradinė medžiaga yra 100 g kristalinio cipermetrino (grynumas: 98 svorio %, 1a:22,3 svorio %, 1b:20,4 svorio %, 1c:26,6 svorio %, 1d:28,7 svorio %).

Kombinuojant pirmo ir antro proceso etapų rezultatus yra gaunama 95 g sniego baltumo kristalinės medžiagos.

Lydimosi temperatūra: 64,5-65,5°C.

Izomerų sudėtis: 1a:48,2 svorio %, 1b:48,4 svorio %, 1c:1,1 svorio %, 1d:0,6 svorio %.

Grynumas: 98,3 svorio %.

Santykiai cipermetrinas: izopropanolis tie patys, kaip 1 pavyzdyje.

4 pavyzdys

1R cis S ir 1S cis R (1a) ir 1S trans R ir 1R trans S (1b) gaminimas iš cipermetrino esant 25°C temperatūrai:

Imama ta pati pradinė medžiaga - cipermetrinas, nurodyta 1 pavyzdyje, tiksliai epimerizacija vykdoma 25°C temperatūroje ir gaunama 52,1 g sniego baltumo kristalinės medžiagos.

Lydimosi temperatūra: 65-68°C.

Izomerų sudėtis: 1a:28,8 svorio %, 1b:67,3 svorio %.
1c:0,8 svorio %, 1d: 0,3 svorio %.

Grynumas: 97,2 svorio %.

5

Santykiai cipermetrinas: izopropanolis tie patys, kaip ir 1 pavyzdyje.

5 pavyzdys

10

1R cis S ir 1S cis R (1a) ir 1R trans S ir 1S trans R (1b) gaminamas iš cipermetrino naudojant DBN.

15

Imama ta pati pradinė medžiaga - cipermetrinas kaip nurodyta 1 pavyzdyje, tiksliai trietilaminas yra pakeičiamas 0,1 g DBN.

20

Kombinuojant pirmo ir antro proceso etapų rezultatus gaunama 95 g baltos kristalinės medžiagos.

Lydymosi temperatūra: 62-64°C.

25

Izomerų sudėtis: 1a:39,4 svorio %, 1b:57,4 svorio %, 1c:1,2 svorio %, 1d:0,8 svorio %.

Grynumas: 98,8 svorio %.

30

Santykiai cipermetrinas: izopropanolis tie patys, kaip ir 1 pavyzdyje.

6 pavyzdys

35

1R cis S ir 1S cis R (1a) ir 1R trans S ir 1S trans R (1b) santykiu 40:60 gaminamas iš cipermetrino naudojant n-propanolį.

- I įrenginį, turintį magnetinę maišyklę, termometrą ir dvi angas, dedama 100 g aliejinio cipermetrino (grynumas 91,4 svorio %, 1a:16,6 svorio %, 1b:21,5 svorio, 1c:21,8 svorio %, 1d:31,5 svorio %). Medžiaga maišoma
- 5 4 dienas 10-12°C temperatūroje mišinyje, pagamintame iš 14,5 g trietilamino ir 24,1 g n-propanolio. Prėjus 24 val. nuo maišymo pradžios suspensija praskiedžiama mišiniu, susidedančiu iš 14,5 g trietilamino ir 16 g n-propanolio, ir toliau praskiedimas yra kartojamas 3 kar-
- 10 tus, kas 24 valandas praskiedžiant 24,1 g n-propanolio. Pridėjus paskutinę tirpiklio porciją, reakcijos mišinio temperatūra sumažinama iki 5°C ir maišoma dar 24 valandas. Santykis cipermetrinas: izopropanolis 1:1,124.
- 15 Iškritę kristalai nufiltruojami, plaunami, kol nebelieka priemaišų, kaip kad nurodyta 1 pavyzdyje, ir medžiaga išdžiovinama. Proceso pirmo etapo rezultatas yra 82 g sniego baltumo kristalinės medžiagos.
- 20 Lydymosi temperatūra: 62-63°C.
- Izomerų sudėtis: 1a:38,0 svorio %, 1b:60,0 svorio %, 1c:1,0 svorio %, 1d:0,5 svorio %.
- 25 Grynumas: 99,5 svorio %.
- Išgarinus nuo kristalų atskirtą negryną tirpalą, perkristalinama taip, kaip aprašyta 1 pavyzdyje.
- 30 **7 pavyzdys**
- I 300 l talpos įrenginį, turintį kontroliuojamą šaldymo ir kaitinimo garų sistemą, o taip pat propelerinę maišyklę, dedama 100 kg aliejinio cipermetrino (gry-
- 35 numas: 92 svorio %, sudėtis: (1a+1c)=42 svorio %, (1b+1d)+50 svorio %), 180 kg bevandenio izopropanolio (vandens kiekis maks. 0,2 svorio %), 180 kg bevandenio

trietilamino (vandens kiekis maks. 0,2 svorio %). Mišinys ištirpinamas maišant. Kristalizacijai 25°C temperatūroje inicijuoti gali būti dedama 4 kg kristalinio cipermetrino (1a=38 svorio %, 1b=58 svorio %). Asimetriniam virtimui įvykdyti tirpalas yra maišomas 18 valandų 3-7°C temperatūroje ir į besikristalizuojanti mišinį dedama 228 kg bevandenio izopropanolio. Po to mišinys maišomas 168 valandas 3-7°C temperatūroje. Santykis cipermetrinas: izopropanolis 1,184:1.

10

Po to reakcijos mišinys atšaldomas iki 0-(-5)°C ir maišomas 96 valandas. Gauta kristalinės medžiagos suspensija padalinama į keturias lygias dalis ir filtruojama slegiant suspaustu azotu. 120 kg kristalinės masės perplaunama bevandeniu izopropanoliu, filtruojama, repulpuojama 4 svorio % acto rūgšties - izopropanolio tirpale ir filtruojama slegiant suspaustu azotu.

15

Gauti kristalai džiovinami vakuuminėje džiovykloje. Džiovinama kaitinant (40-45°C temperatūroje) ir maišant mentine maišykle. Džiovinimo trukmė nurodytose sąlygose 12 valandų. Gaunama 500 kg asimetrino. Jo sudėtis, nustatyta chromatografinės analizės metodu, yra tokia: (1a)=38,2 svorio %, (1b)=58,3 svorio %, (1c)=0,6 svorio %, (1d)=0,8 svorio %.

25

Grynumas: 97,9 svorio %.

8 pavyzdys

30

Procesas vyksta taip, kaip aprašyta 1 pavyzdyje, tiktai naudojama diskinė maišyklė, o taip pat, po trečio praskiedimo praėjus 48 valandoms, suspensija skiedžiama ketvirtą kartą. Mišinys maišomas 48 valandas 0°C temperatūroje ir medžiaga yra dar kartą praskiedžiama 40 ml (31,5 g) izopropanolio. Po to mišinys atšaldomas ir -5°C temperatūroje maišomas 48 valandas ir -10°C tem-

35

peratūroje maišomas 72 valandas. Sutinkamai su aprašymu, pateiktu 1 pavyzdyje, yra gaunama 90 g sniego baltumo kristalinės medžiagos. Santykis cipermetrinas: izopropanolis 1:1,895.

5

Lydimosi temperatūra: 62,5°C.

Izomerų sudėtis: 1a:39,0 svorio %, 1b:59,5 svorio %, 1c:0,6 svorio %, 1d:0,2 svorio %.

10

9 pavyzdys

Procesas vyksta taip, kaip aprašyta 1 pavyzdyje, tiksliai vietoje trietilamino naudojama 0,1 g DBU. Kombinuojant pirmą ir antrą proceso etapus gaunama 94 g baltos kristalinės medžiagos.

15

Santykiai cipermetrinas: izopropanolis tie patys, kaip ir 1 pavyzdyje.

20

Lydimosi temperatūra: 62,5-64°C.

Izomerų sudėtis: 1a:39,6 svorio %, 1b:57,2 svorio %, 1c:1,2 svorio %, 1d:0,9 svorio %.

25

Grynumas: 98,9 svorio %.

10 pavyzdys

Septyni 750 ml talpos reaktoriai, turintieji šaldymo ir maišymo įrengimus, yra sujungiami 1 grandinę. Pirmas reaktorius atšaldomas iki 0°C, antras - iki 8°C ir toliau vienas po kito esantys reaktoriai yra atšaldomi 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 L-cian-3-fenoksibenzil- 3-(2,2-dichlor-

35

vinil)- 2,2-dimetil-ciklopropankarboksilato (cipermetrino). Į pirmą ir antrą reaktorius 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.

Pakartojų 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, iš-

džiovinama kambario temperatūroje. Kiekvieną kartą yra gaunama 85 g sniego baltumo kristalinės medžiagos.

5 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

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

Lydimosi temperatūra: 63°C.

Išeiga skaičiuota nuo pradinės medžiagos kiekio, 85 %.

15 11 pavyzdys

Septyni 750 ml talpos reaktoriai, turintieji šaldymo įrengimus, jungiami į grandinę. Pirmas reaktorius atšaldomas iki 20°C, antras - iki 25°C, trečias - iki 20°C, ketvirtas iki 20°C, likusieji reaktoriai atšaldomi iki temperatūros, 5°C žemesnės už priekyje stovinčio reaktoriaus temperatūrą. Į reaktorių dedama 100 g izomerų poros (1b), turinčios mažiausiai 95 % galutinės kristalinės medžiagos. Į pirmą ir antrą reaktorių dedama 30 ml trietilamino ir 30 ml izopropanolio. Papildomai į trečią reaktorių pridedama 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 izomerus, 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 į trečią reaktorių, o pusė trečio reaktoriaus mišinio pereina į ketvirtą reaktorių. Po to į pirmą reaktorių vėl duodama 100 g cipermetrino ir 30 ml izopropilo spirito. Po 12 valandų maišymo į pirmą reaktorių dedama 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 reaktoriaus - po 40 ml izopropanolio ir pusė reaktoriaus turinio pereina į sekantį reaktorių ir reaktorių grandinės gale medžiaga yra filtruojama. Pilna operacijų seka kartojama kas 12 valandų. Nufiltruota medžiaga, turinti 0,05 svorio % formaldehido, perplaunama izopropanoliu, turinčiu 0,5 % ftalio rūgšties ir išdžiovinama kambario temperatūroje. Kiekvieną kartą gaunama 85 g sniego baltumo kristalinės medžiagos, turinčios 98 % izomerų poros la.

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

Lydimosi temperatūra: 80°C.

12 pavyzdys

Procesas vyksta taip, kaip aprašyta 1 pavyzdyje, išskyrus tai, kad kaip pradinė medžiaga naudojamas ci-

permetrinas, turintis cis-trans izomerus santykiu 1:1, o kaip kristalizacijos centrų sudarytojas naudojamas kristalas, turintis 1a ir 1b santykiu 1:1, kurių koncentracija mažiausiai 95 %. Gauname 85 g sniego baltumo kristalinės medžiagos. Santykiai izopropanolis: cipermetrinas atskiruose reaktoriuose tie patys, kaip ir 1 pvz.

Grynumas: 97 %

Izomerų santykis: 1a:1b=48:49

Lydymosi temperatūra: 65°C

13 pavyzdys

Procesas vyksta taip, kai aprašyta 10-13 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, karštai perplaunama 50 ml 1 % druskos rūgšties tirpalo, 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, kai ir 10, 11 pavyzdžiuose.

Grynumas: 98,5 %

Izomerų santykis: 1a:1b=39,0:59,5

Lydymosi temperatūra: 65,5°C

14 pavyzdys

Procesas vyksta taip, kaip aprašyta 10 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 tirpalu 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 10 pavyzdyje.

Grynumas: 98 svorio %

Izomerų santykis: 1a:1b=39:59

Lydymosi temperatūra: 63°C .

15 pavyzdys

Procesas vyksta taip, kaip aprašyta 10 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 % vandenilio ftalio rūgšties tirpalu, turinčiu 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 10 pavyzdyje.

Grynumas: 98 %

Izomerų santykis: 1a:1b=39:59

Izomerų santykis lieka nepakitęs pasibaigus nustatytai 12 mėnesių vartojimo trukmei.

5

Lydimosi temperatūra: 63°C

16 pavyzdys

10 Procesas vyksta taip, kaip aprašyta 10 pavyzdyje, išskyrus tai, kad prasidėjus procesui į grandinėje sujungtus reaktorius dedamas 95 % grynumo kristalinis cipermetrinas, turintis cis ir trans izomerus santykiu 4:6. Medžiaga perkeliama kas 24 valandos. Suspensija, 15 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 20 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 10 pavyzdyje.

25

17 pavyzdys

Procesas vyksta taip, kaip aprašyta 10 pavyzdyje, išskyrus tai, kad medžiaga, gauta reaktorių grandinės ga- 30 le, parūgštinama vandeniniu tirpalu, turinčiu 2 svorio % druskos rūgšties ir 0,4 svorio % formaldehido. Mišinys, kaitinant iki 60°C, ekstrahuojamas 400 ml petrol-eterio (100-120). Organinis sluoksnis perplaunamas vandeniniu tirpalu, turinčiu 0,1 svorio % formaldehido ir 35 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
5 1a:1b=39,0:59,5. Santykiai izopropanolis: cipermetrinas tie patys, kaip ir 10 pavyzdyje.

Grynumas: 98 %

10 Lydymosi temperatūra: 65°C.

18 pavyzdys

Procesas vyksta taip, kaip aprašyta 17 pavyzdyje, išskyrus tai, kad po perplovimo 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.
15 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 10 pavyzdyje.
20

25 Grynumas: 98,5 %

Lydymosi temperatūra: 64-66°C

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

19 pavyzdys

Stabilumo bandymas

35

99,9 % grynumo kristalinio cipermetrino izomerų mišinys, turintis 40 svorio % 1g izomerų poros 1a ir 60 svo-

rio % 1g izomerų poros 1b, ištirpinamas 9 ml tolueno. Tirpalas praskiedžiamas 8 ml bevandenio etanolio. Analogiškai tirpalai yra paruošiami iš izomerų porų 1a ir 1b. Į tirpalus dedamos įvairios rūgštys, nurodytos žemiau pateiktose lentelėse, po to ištirpinama 10 tūrio % trietilamino bevandeniniame etanolyje. Tirpalai išlaikomi kambario temperatūroje ir po 1 savaitės tirinama medžiagos izomerų sudėtis.

10 Rezultatai susumuoti žemiau pateiktose lentelėse.

I lentelė

$$Y=1a+1b$$

15

$$X=1c+1d$$

Rūgštis	Rūgšties tirpalas ml	Trietilamino tirpalo kiekis, sudėtis							
		01		0,1ml		0,1 ml		11	
		X(%)	Y(%)	X(%)	Y(%)	X(%)	Y(%)	X(%)	Y(%)
-	0	0	99,9	50	49,9	47	45	40	43
Ftalio	1	0	99,9	0	99,9	0	99,9	50	49,9
Ftalio	2	0	99,9	0	99,9	0	99,9	5	94,9
Maleino	1	0	99,9	0	99,9	0	99,9	3	96,9
Maleino	2	0	99,9	0	99,9	0	99,9	0	99,9
Malono	0,1	0	99,9	0	99,9	5	94,9	50	49,9
Malono	1	0	99,9	0	99,9	0	99,9	0	99,9
Fumaro	1	0	99,9	0	99,9	0	99,9	3	96,9
Fumaro	2	0	99,9	0	99,9	0	99,9	0	99,9
Oksalo	1	0	99,9	0	99,9	0	99,9	2	97,9
Oksalo	2	0	99,9	0	99,9	0	99,9	0	99,9
Paratoluen sulfo	1	0	99,9	0	99,9	0	99,9	49,9	50
Paratoluen sulfo	2	0	99,9	0	99,9	0	99,9	2	97,9

II lentelė

$Y'=1b$

5

$X'=1d$

Rūgštis	R T* ml	Trietilamino tirpalo kiekis, sudėtis							
		0 ml		0,01 ml		0,1 ml		1 ml	
		X' (%)	Y' (%)	X' (%)	Y' (%)	X' (%)	Y' (%)	X' (%)	Y' (%)
-	0	0	99,9	50,1	49,8	46	45,8	41	42
Ftalio	2	0	99,9	0	99,9			4,9	95,1
Maleino	2	0	99,9	0	99,9	0	99,9	0	99,9
Malono	1	0	99,9	0	99,9	0	99,9	0	99,9
Fumaro	2	0	99,9	0	99,9	0	99,9	0	99,9

* - Rūgštis tirpalas

10

III lentelė

$Y''=1a$

$X''=1c$

15

Rūgštis	R T* ml	Trietilamino tirpalo kiekis, sudėtis							
		0 ml		0,01 ml		0,1 ml		1 ml	
		X'' (%)	Y'' (%)	X'' (%)	Y'' (%)	X'' (%)	Y'' (%)	X'' (%)	Y'' (%)
-	0	0	99,9	50,4	49,2	48	43	41	42
Ftalio	2	0	99,9	0	99,9	0	99,9	6	94,2
Maleino	2	0	99,9	0	99,9	0	99,9	0	99,9
Malono	1	0	99,9	0	99,9	0	99,9	0	99,9
Fumaro	2	0	99,9	0	99,9	0	99,9	0	99,9
Oksalo	1	0	99,9	0	99,9	0	99,9	2,2	97,1
Oksalo	2	0	99,9	0	99,9	0	99,9	0	99,9

* - Rūgštis tirpalas

20 pavyzdys

Stabilumo bandymas

- 5 1 g 18 pavyzdžio produkto ištirpinamas 2 ml tolueno, tirpalas praskiedžiamas 8 ml bevandenio etanolio ir pridedama 10 tūrio % trietilamino tirpalo. Tirpalai išlaikomi 1 savaitę kambario temperatūroje ir tada tirinama izomerų sudėtis.

10

IV lentelė

$$X=1c+1d$$

15

$$Y=1a+1b$$

Izomeras	Trietilamino tirpalo kiekis (ml)					
	0,1	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

21 pavyzdys

- 20 200 g reakcijos mišinio, turinčio kristalinę medžiagą, gautą 10 pavyzdžio aprašyme nurodytu būdu, talpinama į įrenginį, kuriame yra kaitintuvas ir maišyklė ir kurio dugne yra iškrovimo anga. Mišinys maišant parūgštinamas iki pH2 vandeniniu tirpalu, turinčiu 2 svorio % druskos rūgšties ir 0,2 svorio % formaldehido. Po 15 minučių maišymo patikrinamas tirpalo pH ir, kaitinant iki 60°C, kristaline suspensija išlydoma iki emulsijos. Po 15 minučių maišymo aliejinis cipermetrinas yra nusodrinamas 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,
- 25
- 30

turinčio 1 svorio % maleno rūgšties, ir išdžiovinama. Tuo būdu gaunama 56 g sniego baltumo kristalinės medžiagos.

5 Lydymosi temperatūra: 62,5-63°C.

Grynumas: 97 %

Izomerų santykis: 1a:1b=38,5:58,5

10

Išeiga, paskaičiuota nuo pradinės medžiagos kiekio, 88 %.

22 pavyzdys

15 Procesas vyksta taip, kaip aprašyta 10 pavyzdyje, tiksliai tūris yra tūkstantį kartų didesnis ir medžiagų įkrovimas ir iškrovimas vyksta be pertrūkių.

Medžiagų srautai yra tokie:

20

Reakto- riaus nr.	Medžiagos srautas (kg/val) į reaktorių				Medžiagos srautas kg/val iš reaktoriaus
	Cipermet- rinas	Prieš tai esantis reaktorius	triethyl- 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, aprašytos 10 pavyzdyje.

23 pavyzdys

Procesas vykdomas pagal 22 pavyzdžio aprašymą, tiksliai
pradinė medžiaga yra aliejinis transcipermetrinas ir i
5 kiekvieną reaktorių pakraunama kristalinė medžiaga,
turinti 93 % 1b izomerų. Mišinys išlaikomas 2 pavyzdyje
nurodytoje temperatūroje. Po to, medžiagos kristali-
zacijos gebai pirmame reaktoriuje padidinti, trietil-
aminas 1,83 kg/val greičiu paduodamas į antrą reak-
10 torių. Tuo būdu gaunama 173,2 kg sniego baltumo kris-
talinės medžiagos, turinčios 98,1 % izomerų poros 1b.
Šios medžiagos lydymosi temperatūra 80,5°C.

24 pavyzdys

15 Prie 166,2 g perlito ($d_{\max}=120$ mikronų), supilto į
greitai maišantį aparatą, pridedama 0,8 g sintetinės
silicio rūgšties (Aerosil 300). Šiam mišiniui tolygiai
homogenizuoti pridedamas mišinys, susidedantis iš 20 g
20 cipermetrino, kuriame esantiomerų porų santykis
1a:1b=4:6, 0,04 % fumaro rūgšties ir 2g sotaus
alkoholio poliglikolio eterio. Miltelių pavidalo
mišinys malamas pirmiausia mechaniniame malūne, vė-
liau - oro srovės malūne. Po to į šį greitai maišantį
25 aparatą papildomai dedama 5 g oktifenolio poliglikolio
eterio (EO=20) ir 2g sulfosukcinato. Tuo būdu gautas
miltelių pavidalo drėkinamas mišinys (WP) bandomas
suspensijos stabilumui nustatyti. Drėkinimo laikas=23 se-
kundės, flotacinis aktyvumas=89% (standartinis WHO me-
30 todas).

25 pavyzdys

5 g cipermetrino enantiomerų porų mišinio 1a:1b=55:45
35 ir 0,1 % malono rūgšties ištirpinama, lėtai maišant
mišinyje, susidedančiame iš 21,25 g ksileno ir 42,5 g
n-propanolio. Į gautą tirpalą maišant dedama mišinio,

5 sudaryto iš 4 g etoksilinto alkifenolio + kalcio
n-alkilarilsulfonato, ir mišinio, sudaryto iš 6 g etok-
silinto amino+šarminio metalo n-alkilarilsulfonato,
tol, kol medžiagos pilnai ištirpsta, po to pilama 21,25 g
vandens. Tuo būdu yra gaunamas skaidrus tirpalas, kuris
0°-50°C temperatūroje ilgai išlaiko savo savybes. Tir-
pala galima praskiesti vandeniu bet koku santykiu.
Skiedžiant vandeniu susidaro emulsija, kurios lašelių
dydžiai 0,8-1,5 mikronų.

10

26 pavyzdys

15 5 g mišinio, susidedančio iš cipermetrino enantiomerų
poros 1a:1b=25:75 ir 0,002 g dietilmalono rūgšties,
ištirpinama mišinyje, susidedančiame iš 75 g ksileno ir
10 g alifatinio aliejaus, po to lėtai maišant pridedama
7,5 g mišinio, sudaryto iš etoksilinto alkilfenolio +
kalcio n-alkilarilsulfonato, ir 2,5 g mišinio, sudaryto
iš etoksilintos riebiosios rūgšties ir n-akril-
20 sulfonato. Matavimai CIPAC metodu rodo, kad emulsijos
koncentratas yra stabilus 170 valandų.

27 pavyzdys

25 Emulsuojami koncentratai (EC) yra gaunami maišant to-
kius komponentus:

10 EC

<u>Komponentas</u>	<u>kiekis kg/kg</u>
Izomerų poros 1a:1b=40:60	0,105
Dietilmalono rūgštis	0,00005
Cikloheksanas	0,290
Atlox 3386 B	0,020
Atlox 3400 B	0,045
Bekvapis mineralinis aliejus	0,540

34

5 EC

<u>Komponentas</u>	<u>kiekis kg/kg</u>
Izomerų poros 1a:1b=40:60	0,050
Dietilmalono rūgštis	0,00005
Cikloheksanolis	0,290
Atlox 3386 B	0,020
Atlox 3400 B	0,045
Bekvapis mineralinis aliejus	0,595

28 pavyzdys

5

Emulguojami koncentratai (EC) yra gaminami maišant tokius komponentus:

10 EC

10

<u>Komponentas</u>	<u>kiekis kg/kg</u>
Izomerų pora 1b	0,105
Dietilmalono rūgštis	0,00005
Cikloheksanolis	0,290
Atlox 3386 B	0,020
Atlox 3400 B	0,045
Bekvapis mineralinis aliejus	0,540

5 EC

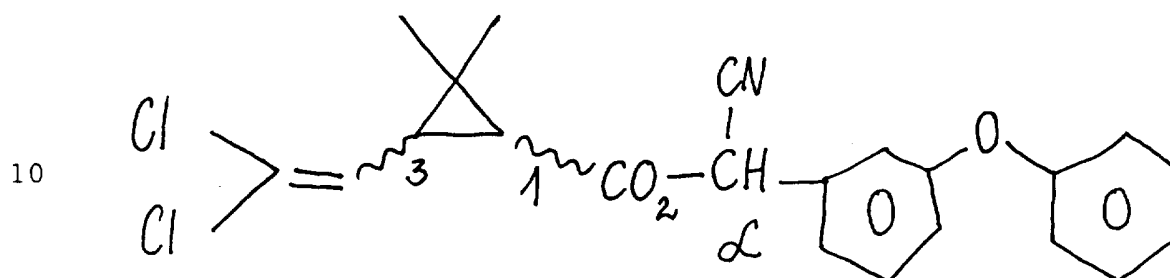
<u>Komponentas</u>	<u>kiekis kg/kg</u>
Izomerų pora 1b	0,050
Dietilmalono rūgštis	0,00005
Cikloheksanolis	0,290
Atlox 3386 B	0,020
Atlox 3400 B	0,045
Bespalvis mineralinis aliejus	0,595

29 pavyzdys

20 g izomerų poros 1b praskiedžiama 2 g etanolio. Tirpalas miltelių homogenizatoriuje sumaišomas su 0,02 g maleino rūgšties, 5 g kalcio lignosulfonato, 5 g nonilfemilglikolio eterio (EO=20) ir 70 g kalcio karbonato. Šiuo būdu gauta medžiaga yra sumalama Alpine 10C tipo malūne. Flotacinis aktyvumas, nustatytas CIPAC metodu, 81 %, drėkinimo trukmė=18 sekundžių.

IŠRADIMO APIBRĖŽTIS

Stabili artropodikalinė kompozicija, kurioje kaip aktyvi komponentė yra mišiniai izomerų cipermetrino, kurio sandara išreiškiama formule



15 - čia anglies atomai, pažymėti 1,3 ir α , yra chiraliniai anglies atomai, o banguota linija parodo cis arba trans konfigūraciją ciklopropano žiedo atžvilgiu - turinti mažiausiai 95% izomerų poros 1R trans S ir 1S trans R (1b) arba tiksliai mišinį izomerų poros 1R cis S ir 1S cis R (1a) ir izomerų poros (1b) santykiu (1a):(1b)=55:45-25:75, arba izomerų poras 1a ir 1b, b e s i s k i r i a n t i s tuo, kad joje kaip stabilizatorius yra 0,001-0,1 svorio %, paskaičiuotų nuo aktyvios komponentės kiekio, rūgšties ar rūgščių mišinio, geriausiai, nelakių karboksirūgščių, kurių $pK_1=1-5$, tokių kaip ftalio rūgštis, gintaro rūgštis, vyno rūgštis, maleino rūgštis, fumaro rūgštis, malono rūgštis arba šių rūgščių dariniai su vienu ar keliais pakaitais grandinėje, pavyzdžiui, alkilinio dariniai, ir/arba oksalo rūgštis.

25

30