

(19) Országkód:

HU



MAGYAR  
KÖZTÁRSASÁG  
ORSZÁGOS  
TALÁLMÁNYI  
HIVATAL

# SZABADALMI LEÍRÁS

SZOLGÁLATI TALÁLMÁNY

(11) Lajstromszám:

198830 A

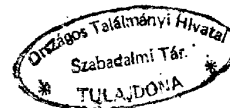
(51) Int. Cl.<sup>4</sup>

A 01 N 53/00

A 01 N 43/38

(22) Bejelentés napja: 1988.02.05. (21) 540/88

(45) Megadás meghirdetésének dátuma  
a Szabadalmi Közlönyben: 1989.12.28.



(72) Feltalálók:

dr. PAP László,	15%,
dr. SÁRKÖZI Péter,	15%,
dr. SOMFAI Éva,	15%,
dr. SZEGŐ András,	15%,
HIDAS György,	5%,
ZOLTÁN Sándor,	5%,
dr. DEÁK Zoltánné,	3%
HEGEDŰS Ágnes,	3%,
dr. BERTÓK Béla	4%,
dr. BOTÁR Sándor,	4%,
dr. GAJÁRY Antal, Budapest,	4%,
dr. SZÉKELY István, Dunakeszi,	7%,
NAGY Lajos, Szentendre,	5%,

(HU)

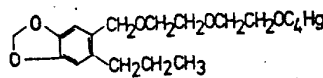
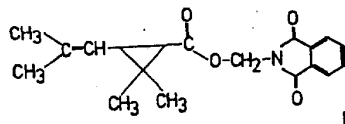
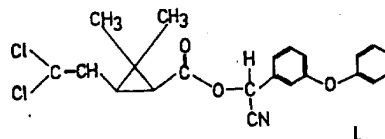
(73) Szabadalmaz:

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

## (54) CIPERMETRIN TRANSZ-IZOMEREKET ÉS TETRAMETRINT TARTALMAZÓ ARTROPODICID KÉSZÍTMÉNYEK

(57) KIVONAT

A találmány szerinti készítmény, oly hatóanyagként (I) képletű vegyületet, mégpedig 0,1-20 t% mennyiségben 1StranzR-( $\alpha$ -ciano-3-fenoxi-benzil)-3-(2,2-diklór-vinil)-2,2-dimetil-ciklopropánkarboxilátot és adott esetben az előzőekhez 1:1 tömegarányban 1RtranszS-( $\alpha$ -ciano-3-fenoxi-benzil)-3-(2,2-diklór-vinil)-2,2-dimetil-ciklopropánkarboxilátot, továbbá (II) képletű vegyületet mégpedig 3,4,5,6-tetrahidro-ftálimido-metil-(1RS)-cisz-transz-krizantemátot vagy 3,4,5,6-tetrahidro-ftálimido-metil(1RS)-transz-krizantemátot és (III) képletű piperonil-butoxidot tartalmaz (I):(II):(III) = 1:(0,05-0,5):(2-4) tömegarányban.



HU 1988830 A

A leírás terjedelme: 11 oldal, 1 rajz, 3 ábra

A találmány több piretroid-hatóanyagot tartalmazó, melegvérűekre ártalmatlan és ezért humán környezetben, raktározásban, állatgyógyászatban kiválóan használható artropoda-ellenes készítményre vonatkozik. Részletebben a találmány tárgya több piretroid-hatóanyagú, melegvérűekre ártalmatlan szinergizált artropodocid készítmény, amely hatóanyagként piretroidokat és piperonil-butoxidot tartalmaz, oly módon, hogy hatóanyagként (I) képletű vegyületet, mégpedig 0,1-20 t% mennyiségben 1StranszR-( $\alpha$ -ciano-3-fenoxi-benzil)-3-(2,2-diklór-vinil)-2,2-dimetil-ciklopropánkarboxilátot és adott esetben az előzőhöz 1:1 tömegarányban 1RtranszS-( $\alpha$ -2,2-dimetil-ciklopropánkarboxilátot, továbbá (II) képletű vegyületet, mégpedig 3,4,5,6-tetrahidro-ftálimido-metil-(1RS)-cisz-transz-krizantemátot, vagy 3,4,5,6-tetrahidro-ftálimido-metil-(1RS)-transz-krizantemátot és (III) képletű piperonil-butoxidot tartalmaz (I):(II):(III) = 1:(0,05-0,5):(2-4) tömegarányban, a 100%-hoz szükséges mennyiségű szilárd hordozóanyag, előnyösen kovaföld és/vagy folyékony vivőanyag, előnyösen aromás szénhidrogén, ásványi vagy növényi olaj, és adott esetben ionos felületaktív anyag, előnyösen alkil-aril-szulfonát és/vagy nemionos felületaktív anyag (előnyösen etoxilezett alkil-fenol) mellett.

Ebben a leírásban az alábbi rövidítéseket és szabad neveket használjuk:

alfametrin = 1SciszR-( $\alpha$ -ciano-3-fenoxi-benzil)-3-(2,2-diklór-vinil)-2,2-dimetil-ciklopropánkarboxilát, és 1RciszS-( $\alpha$ -ciano-3-fenoxi-benzil)-3-(2,2-diklór-vinil)-2,2-dimetil-ciklopropánkarboxilát 1:1 tömegarányú elegye

cipermetrin = (RS-( $\alpha$ -ciano-3-fenoxi-benzil)-(1RS)cisz, transz-3-(2,2-diklór-vinil)-2,2-dimetil-ciklopropánkarboxilát

DDT = 1,1,1-triklór-2,2-bisz(4-klór-fenil)-etán

deltametrin = 1SciszR-( $\alpha$ -ciano-3-fenoxi-benzil)-3-(2,2-dibrom-vinil)-2,2-dimetil-ciklopropánkarboxilát

diklórfosz = DDVP = 0,0-dimetil-2,2-diklór-vinil-foszfát

malation = 0,0-dimetil-S-(1,2-dikarbetoxi-etil)-ditiofoszfát

PBO = piperonil-butoxid

permetrin = ( $\pm$ )cisz, transz-(3-fenoxi-benzil)-3-(2,2-diklór-vinil)-2,2-dimetil-ciklopropánkarboxilát

propoxur = 2-(izopropoxi-fenil)-metil-karbamát

SF = szinergista faktor

TET = tetrametrin = 3,4,5,6-tetrahidro-ftálimido-metil(1RS)-cisz-transz-krizantemát

trans TET = transz-tetrametrin = 3,4,5,6-tetrahidro-ftálimido-metil-(1RS)-transz-krizantemát

triklórfon = O,O-dimetil-1-hidroxi-2,2,2-triklór-etil-foszfát

TRX = transmix = 1StranszR-( $\alpha$ -ciano-3-fenoxi-benzil)-3-(2,2-diklór-vinil)-2,2-dimetil-ciklopropánkarboxilát 1RtranszS-( $\alpha$ -ciano-3-fenoxi-benzil)-3-(2,2-diklór-vinil)-2,2-dimetil-ciklopropánkarboxilát 1:1 tömegarányú keveréke

t% = tömeg%

A találmányunk szerinti kompozíció előnyösen használható mindazon területeken, ahol melegvérűekre gyakorlatilag ártalmatlan anyagokat lehet csak felhasználni. Ezek közül egy néhány: Olyan mezőgazdasági és kertészeti kultúrák kártevői ellen, amelyek a hűtő és konzervipar számára állítanak elő termékeket. A különféle külső élősködő izeltlábúak jelentős károkat okoznak az állattenyésztésben is. Az állatok nyugtalanításával csökkentik azok hozamát, súlygyarapodását, zavarják viselkedési szokásaikat, technológiai-tűrésüket, növelve ezzel a kényszervágások számát. Jelentős károkat okoznak betegségek kórokozóinak terjesztésével is. Nagy termékvesztést okoznak a raktári izeltlábú-kártevők is, amit csak súlyosbít, hogy már megtermelt (tehát előzetes költségekkel járó) terményekről van szó. Ehhez járul, hogy a teljes tárolási időtartamra úgy kell védekezni, hogy a termény felhasználásakor emberre vagy állatra káros, mérgező anyag ne kerüljön az élelmezésbe.

A különféle izeltlábú rovarok által terjesztett fertőző betegségek (pl. malária, sárgaláz, álomkór, kolera, vérhas, pestis stb.) korunk nyugtalanító közegészségügyi problémáinak egyike. A betegségeket terjesztő izeltlábúak elleni védekezés alapvető, hogy csak melegvérűekre ártalmatlan, dermálisan nem toxikus, szem és bőr-irritációt nem okozó, nem allergizáló szerek alkalmazhatók.

Mivel a legtöbb elterjedt rovarirtószer neuroaktív anyag (idegméreg), olyan idegi működéseket károsít, amelyek az alacsonyabb és magasabbrendű állatokban egyaránt megtalálhatók (F. Matsumura: Differential toxicities of insecticides and halogenated aromatics Pergamon Press 1984).

Ennek következtében a legtöbb készítmény szelektivitása nem megfelelő (1. táblázat).

## I. Táblázat

Néhány rovarirtószer hatékonysága és melegvérűekre gyakorolt toxicitása\*

anyagok	LD <sub>50</sub> (mgxkg <sup>-1</sup> )		szelektivitási index
	patkány	légy	
DDT	113	22	5
propoxur	90	46	2
DDVP	56	0.5	112
triklórfosz	450	16	28
malation	1375	28	49
permetrin	450	2.5	180
cipermetrin	200	0.5	400
alfametrin	102	0.2	510

\* Agric. Chem. I. Insecticides (W. T. Thomson), 1985

A találmányunk szerinti kompozíciók kiemelkedő hatást adnak a következő károsítók ellen: legyek (pl. *Hydrotaea irritans*, *Morellia simplex*, *M. hortorum*, *Haematobia* spp., *Stomoxys calcitrans*, *Musca domestica*, *M. autumnalis*, *Glossina* spp., *Simulium* spp., *Culicoides*, *Phlebotomus* spp., *Tabanidae*), bolhák (pl. *Xenopsylla* spp., *Pulex* spp., *Ctenocephalides* spp.) poloskák (pl. *Cimex* spp., *Triatoma* spp., *Rhodnius* spp., *Triatoma* spp.) tetvek (pl. *Pediculus* spp., *Phthirus pubis*, *Damalinea*, *Haematophinus*) kullancsok illetve atkák (*Ixodes*, *Sporoptes* spp., *scabiei*), szúnyogok (pl. *Anopheles* spp., *Aedes* spp., *Culex* spp., *Mansonia* spp.) csótányok (pl. *Blattella germanica*, *Blatta orientalis*, *Periplaneta americana*, *Periplaneta australasie*, *Supella longipalpa*), különféle raktári kártevők (pl. *Tribolium* spp., *Trogoderma* spp., *Stegobium* spp., *Sitophilus* spp., *Tenebrio* spp., *Stagobium panicum*, *Sitotroga cerealella*, *Zaorotes subfasciatus*, *Rhyzopertha dominica*, *Ptinus* spp., *Cryzaephilus surinamensis*, *O. mercator*, *Lasioderma serricornis*, *Necrobia* spp., *Dermestes* spp., *Carpophilus* spp., *Dryptolestes* spp., *Mezium* spp., *Alphitobius diapersinus*, *A. laevigatus*, *Callosobruchus* spp., *Bruchus* spp., *Anthrenus verbasci*, *Ephestia* spp., *Plodia interpunctella*, *Acaris siro*, *Tyrophagus putrescentiae*, *T. longinor*, *Tyrolichus casei*), valamint a Lepidoptera, Coleoptera, Heteroptera, Homoptera, Hymenoptera, Diptera illetve Acariformes rendekhez tartozó mezőgazdasági kártevők széles körében.

A találmányunk szerinti készítmény egyik előnyös formája, amely további piretroid hatóanyagként (1RtranszS-(alfa-ciano-3-fenoxi-benzil)-3-(2,2-diklór-vinil)-2,2-dimetil-ciklopropánkarboxilátot tartalmaz 0,1-20 t% mennyiségben. Az 1StranszR : 1RtranszS arány 0,7-1,3-1,3-0,7 közötti, előnyösen 1:1 lehet.

4

Találmányunk alapja az a felismerés, hogy a cipermetrin 4 trans izomerje közül az eddigi ismeretek szerint a legkevésbé hatásos (1StranszR) izomer tetrametrinnel és piperonil-butoxiddal szinergizálva megfelelően aktív és megfelelően stabil készítménnyé alakítható. Ily módon a melegvérűeken mutatózó igen alacsony toxicitás előnyei kihasználhatók és egy kiugróan szelektív izeltlábúzó készítmény állítható elő. A szinergizálásra vonatkozó alapvető adatokat a 2. táblázatban mutatjuk be:

## 2. Táblázat

a transz izomerei és piperonil-butoxid közötti kölcsönhatás házi légyen (*Musca domestica*) topikális módszerrel vizsgálva

izomerek ill. hatóanyagkeverékek	hatás PBO nélkül	hatás PBO-dal	
	LD <sub>50M</sub> ng/légy	(1:2)* LD <sub>50M</sub> ng/légy	SF
1RtranszS	5.78	4.58	1.26
1StranszR	571.50	278.62	2.05
1StranszR+TET (10:5)	395.5	74.6	5.30
TFX	6.70	3.76	1.78
TFX+TET (10:1)	8.02	2.97	2.70
TFX+TET (10:5)	8.41	2.87	2.93

x = a transz-cipermetrinekre számolva

Segédanyagként a készítmény tartalmazhat anionos tenzideket, így például alkil-aril-szulfonát-kalciumsót (például kalcium-dodecyl-benzolszulfonátot), vagy nemionos felületaktív anyagokat például nonil- vagy dinonil-fenol-etoxilátumokat (ED = 16-20). Tartalmazhat továbbá a készítmény nemionos komponenseket, például trisztil-phenol-etoxilátumot (ED = 20) stb.

A készítmény tartalmazhat oldószert, mégpedig xilolt, aromás oldószerveveréket, alifás szénhidrogénkeveréket, alkil-benzolt, ásványi és vagy növényi olajat stb - illetve szilárd hordozókat. A kereskedelmi forgalomban kapható ún. "aromás oldószerveverékek" közül alkalmazható például a Százhalombattai Kőolajfinomító cég "aromás szénhidrogén-egy" nevű készítménye, amelyet a 11. táblázattal kapcsolatban részletezünk.

A készítmény a felhasználás módjától függően megjelenhet a legkülönbözőbb formákban.

Emulziós készítmény előállítására anionos tenzidet, nemionos felületaktív anyagot és egyéb nemionos komponenseket, valamint oldószert célszerű a kompozícióba keverni.

65

Anionos tenzidként 2-5 t% alkil-aril-szulfonát-kalciumsót, nemionos felületaktív anyagként 1-2 t% nonil-, dinonil-fenol-etoxilátumokat (EO = 16-20), és további nemionos komponensként 0,5-2 t% trisztil-fenol-etoxilátumokat (EO = 20), valamint oldószerként előnyösen xilolt alkalmazhatunk, többek között.

Tranzparens emulziós készítmény állítható elő például oly módon, hogy anionos tenzidként 2,5-9 t% alkil-aril-szulfonát-kalciumsót, nemionos felületaktív anyagként 1,25-3,5 t% nonil-, dinonil-fenol-etoxilátumokat (EO = 16-20), és további nemionos komponensként 0,7-3,5 t% trisztil-fenol-etoxilátumokat (EO = 20), valamint oldószerként előnyösen 5-10 t% xilolt, 1-3 t% etilén-glikolt és 100 t%-hoz szükséges mennyiségben vizet tartalmaz.

A találmányunk szerinti kompozícióból igen előnyösen állíthatunk elő vízzel nedvesíthető porkészítményt is, diszpergáló szerek és hordozók bekeverésével. Így a találmányunk szerinti készítmények egy előnyös kiviteli formája diszpergálószerként 1-2 t% diktil-szulfó-szukcinátot és 6-8 t% polimerizált naftalinszulfonsav-nátriumsót, valamint hordozóként kovaföldet, talkumot tartalmaz.

Nagy kiterjedésű területeken, vízpartokon elterjedt kártevők (pl szúnyog, moszkító) irtására a találmányunk szerinti összetételű hatóanyagkeverék ultra alacsony térfogatú készítmény (ULV) formájában kerülhet legcélszerűbben alkalmazásra, repülőgépes vagy helikopteres szórással. Az ilyen készítmény a hatóanyagok mellett töltőanyagként előnyösen 1:100-1:2 arányban alifás szénhidrogén-keveréket és ásványi vagy növényi olajat tartalmaz.

A hatóanyagok ismert módon állíthatók elő (például 152 558, 170 866, 180 494 sz. magyar szabadalmi leírások és a T/41962 számon közzétett 74/86 asz. magyar szabadalmi bejelentés). Ismert piretroid-kombinációk például a permetrin és deltametrin (5826 sz. eruópai szabadalmi leírás) illetve permetrin és tetrametrin keverékei (184 614 sz. magyar szabadalmi leírás, 2 704 066 sz. NSZK-beli közzétételi irat). Készítményünk ezeknél hatásosabb illetve bizonyos, ezekre rezisztens törzsekre is hat (lásd I/3. biológiai példa).

Eljárásunk részleteit a példákban ismertetjük.

## I. Biológiai példák

### I/1. példa

5 A vizsgált állat laboratóriumban tenyészített 3-5 napos nőtény házi légy (*Musca domestica* WHO/SRS) imágója. A hatóanyagot etoxi-etanol (cellosolve)-ban oldva 0,22 ml-es cseppekben jutattuk a szén-dioxid-dal enyhén elkábított legyek dorzális kutikulájára. A kezelt legyeket műanyag poharakban ad libitum cukorral és vízzel ellátva 24 óra múlva értékeltük: az elpusztult legyek arányát százalékosan fejeztük ki. (Mortalitás %) A kapott adatokból probit analízissel LD<sub>50</sub> értékeket számoltunk.

10 A kombinatív kölcsönhatást a komponensek önmagában vett hatása alapján számolt ún. várt hatás (V) és a konkrétan mért hatás (M) viszonyával adtuk meg. Ha a mért hatás nagyobb a vártnál szinergens, ha azonos additív, ha kisebb antagonistá hatás van a komponensek között.

15 A várt érték harmonikus átlaggal, a szinergista tényező a várt és a mért értékek hányadosaként adható meg:

$$30 \text{ VÁRT LD}_{50(A+B)} = \frac{A + B}{\frac{A}{\text{LD}_{50A}} + \frac{B}{\text{LD}_{50B}}}$$

35 ahol A és B a komponensek mennyiségét (vagy arányát), indexben pedig a rájuk vonatkozó LD<sub>50</sub> értéket jelenti.

$$40 \text{ SF} = \frac{\text{VÁRT LD}_{50(A+B)}}{\text{MÉRT LD}_{50(A+B)}}$$

ahol a SF a szinergista faktort jelenti.

45 A kapott eredményeket (fenti 2. táblázat) a különböző cipermetrin izomerek eltérő vise kedése mellett az 1RtranszS+1StranszR (transmix) izomerek 1:1 arányú keverékének jó szinergizálhatóságát mutatják.

50 Az önmagában csekély hatású piperonil-butoxid esetében erre az LD<sub>50</sub> értékek csökkenése alapján következtethetünk.

55 Piperonil-butoxid hatását néhány cipermetrin-izomer aktivitására házi légyen (*Musca domestica*/SRS) topikális módszerrel vizsgálva mutatjuk be.

## 3. sz. Táblázat

## 1/2. példa

dózis (ngxlégy <sup>-1</sup> )	hatás% önma- PBO-val* gában		hatás válto- zás
<b>1Rciszs</b>			
<b>MORTALITÁS %</b>			
0.50	5	5	0
0.72	15	20	+5
1.03	30	30	0
1.47	50	65	+15
2.10	80	75	-5
LD <sub>50</sub>	1.37	1.30	
<b>1Rtranszs</b>			
<b>MORTALITÁS %</b>			
1.56	10	10	0
2.59	20	30	10
4.32	40	50	10
7.20	60	65	+5
12.00	75	85	+10
LD <sub>50</sub>	5.78	4.58	
<b>1StranszR</b>			
<b>MORTALITÁS %</b>			
118	0	5	+5
168	0	15	+15
240	0	35	+35
343	20	70	+50
490	45	85	+40
700	60	100	+40
1000	80	100	+20
LD <sub>50</sub>	571.5	278.6	
<b>1Rtranszs+</b>			
<b>1StranszR (1:1)</b>			
<b>MORTALITÁS %</b>			
1.56	0	15	+15
2.59	10	30	+20
4.32	30	55	+25
7.20	50	80	+30
12.00	80	95	+15
LD <sub>50</sub>	6.70	3.76	

5

10

15

20

25

30

35

40

45

50

A fenti módszerrel vizsgáltuk a különböző arányú transmix+tetrametrin keveréket piperonil-butoxid mellett és nélküle. A kapott eredmények (4. sz. táblázat) a transmix és tetrametrin egyszerű kettőskeverékek közötti enyhe antagonizmusra utalnak. Piperonil-butoxiddal a kettőskeverék váratlan - a két piretroid önmagában PBO-val való szinergizálhatóságával nem magyarázható-hatásfokozódást mértünk (5. táblázat). (Az alkalmazott dózisban a TET önmagában hatástalan).

Transmix és tetrametrin különböző arányú keverékeinek aktivitása házi légyen (*Musca domestica*/SRS) topikális módszerrel vizsgálva

\* = Piretroid:piperonil-butoxid arány = 1:2

4. sz. Táblázat

dózis TRX	(ngxlégy <sup>-1</sup> ) TET	TRX	TET	TRX:TET	várt hatás (%)	hatás- változás
TRX:TET = 10:1		MORTALITÁS %				
1.7	0.17	10	0	0	10	-10
2.4	0.24	25	0	0	25	-25
3.4	0.34	35	0	10	35	-25
4.8	0.48	45	0	20	45	-25
6.9	0.69	55	0	35	55	-20
9.8	0.68	80	0	70	80	-10
LD <sub>50</sub>		5.16	-	8.49		
TRX:TET = 10:5		MORTALITÁS %				
1.7	0.82	10	0	0	10	-10
2.4	1.18	25	0	0	25	-25
3.4	1.68	35	0	10	35	-25
4.8	2.40	45	0	25	45	-20
6.9	3.43	55	0	35	55	-20
9.8	4.90	80	0	65	80	-15
LD <sub>50</sub>		5.16	-	8.41		

Piperonil-butoxid, transmix és tetramet-  
rin együttes hatása házi légyen (*Musca*  
*dometica/SRS*) topikális módszerrel vizsgálva

5. sz. Táblázat

dózis TRX	(ngxlégy <sup>-1</sup> ) TET	TRX	TET	TRX:TET	várt hatás (%)	hatás- változás
TRX:TET:PBO = 10:1:20		Mortalitás %				
1.7	0.17	10	0	15	10	+5
2.4	0.24	25	0	35	25	+10
3.4	0.34	35	0	60	35	+25
4.8	0.34	45	0	80	45	+35
6.9	0.69	55	0	95	55	+40
9.8	0.98	80	0	100	80	+20
LD <sub>50</sub>		5.16	-	2.97		
TRX:TET:PBO = 10:5:20		Mortalitás %				
1.7	0.82	10	0	20	10	+10
2.4	1.18	25	0	40	25	+15
3.4	1.68	35	0	60	35	+25
4.8	2.40	45	0	80	45	+35
6.9	3.43	55	0	90	55	+35
9.8	4.90	80	0	100	80	+20
LD <sub>50</sub>		5.16	-	3.0		

## I/3. példa

## 6. sz. Táblázat

## Hatékonyságvizsgálat rezisztens rovarokon.

Sertés hizlaldából begyűjtött házi légy (Musca domestica/NTR) lárvákat kifejlett rovarokká neveltünk. Ezeket a permetrin hatását vizsgálva az LD<sub>50</sub> értékek fokozott növekedése mellett nagyfokú heterogenitást tapasztaltunk, ami a dózis-hatás görbe ellaposodásában, az LD<sub>50</sub> értékek fokozott növekedésében nyilvánult meg. A rezisztencia megerősítése, a populáció homogenitása és megfelelő mennyiségű tesztrovar biztosítása érdekében a begyűjtött légy populációt 5 generáción keresztül LD<sub>50</sub>-as szinten szelektációs nyomás alá helyeztük, ami abból állt, hogy generációként 2000 hím és 2000 nőstény legyet a megadott dózissal (LD<sub>70</sub>) topikálisan kezeltünk. A túlélő legyek alkották a következő generáció szülőnemzedékét. A tenyésztés Sawicki szerint történt.

A rovarokat az 1. példa előtt leírtak szerint vizsgáltuk. Az LD<sub>50</sub> értékeket probit analízissel kaptuk.

Transmix: tetrametrin kombinációk hatékonysága rezisztens házi legyeken (Musca domestica/NTR) vizsgálva topikális módszerrel

	hatóanyagok és keverékek	LD <sub>50</sub> (ngxlégy <sup>-1</sup> )		rezisztencia faktor LD <sub>50re</sub> /LD <sub>50ro</sub>
		P <sub>0</sub>	F <sub>6</sub>	
5				
10	permetrin	28.5	290.7	10.2
	tetrametrin	450	>5000	>11
	TET+PBO (1:20)	310	1500	5.2
	transmix	8.6	17.5	2.2
	transmix+TET(10:1)	9.5	21.2	2.2
15	transmix+TET+PBO (10:1:20)	5.8	7.2	1.2
	transmix+TET+PBO (10:1:40)	3.3	7.1	1.3
20	transmix+transTET+PBO (10:1:20)	4.9	5.9	1.2

P<sub>0</sub> = szülő nemzedék

F<sub>6</sub> = utódnemzedék

Az eredmények azt mutatják, hogy a transmix+tetrametrin+piperonil-butoxid keverékek aktivitása rezisztens legyeken is jelentős.

30

## I/4. példa

35 A 3. illetve 4. sz. formálási példa szerint készült emulziós készítményből vízzel 200-400-800-1600-3200-6400-szoros hígításba emulziókat készítettünk, amelyekből 2 bar nyomással kétfázisú porlasztóval 0,5 ml-es

40 alagokat permeteztünk 9 cm átmérőjű petri csészékbe. Beszáradás után 10-10 darab 3-5 napos nőstény legyet (Musca domestica/SRS) helyeztünk a petri csészékbe, dózisonként 4 párhuzamosban. 60 perc múlva megszámláltuk

45 a hátukon fekvő ('kockdown' tünet) legyeket és arányukat százalékosan fejeztük ki (7. táblázat).

## 7.sz. Táblázat

anyagok	hígítás					
	200	400	800	1600	3200	6400
I/4. formálási példa szerinti emulzió	100	100	75	50	30	10
I/3. formálási példa szerinti emulzió	100	100	85	60	35	10
Stomosan <sup>R</sup>	100	80	40	15	0	0

Stomosan<sup>R</sup> = Kereskedelmi forgalomban lévő 200 g/l permetrint tartalmazó készítmény (Chinoín)

Megállapítható, hogy a taglózó hatás igen nagy hígításban is még számottevő.

8. sz. Táblázat

I/5. példa	anyagok	dózis (ngxcsótány <sup>-1</sup> )				
		4.5	9	18	39	78
Vizsgált rovar: német csótány ( <i>Btateila germanica</i> )	TRX	0	0	35	60	90
	TET	0	0	0	0	0
	TET+PBO (1:20)	0	0	0	0	0
	TRX+TET (10:1)	0	5	30	60	90
	TRX+TET+PBO (10:1:20)	15	55	85	100	100

Dózisként 20 db 1-2 hetes folyamatos laboratóriumi tenyészetből származó him csótányt enyhe széndioxid-narkózisban topikálisan kezeltünk az anyagok megfelelő koncentrációjú 0,22 µl mennyiségű n-butanolos oldatával.

A kezelés után műanyag poharakban ad libitum vízzel kereskedelmi forgalomban kapható kutyatáppal ellátott rovarokat három nap múlva értékeltük. Az elpusztult arányát százalékosan fejeztük ki. Az eredményeket a 8. táblázat mutatja.

6. példa

Vizsgált rovar: kis lisztbogár (*Tribolium confusum*)

Dózisonként 20 darab 1-2 hetes, folytonos laboratóriumi tenyészetből származó imágókat kezeltünk topikálisan a vizsgált anyagok 0,22 µl-es n-butanolos oldatával. A kezelt bogarakat vattadugóval lezárt üvegfiolában tartottuk. A 24 óra múlva elpusztult bogarak százalékát a 9. táblázat mutatja.

9. sz. Táblázat

anyagok	dózis (ngxbogár <sup>-1</sup> )							
	0.78	1.56	3.13	6.25	12.5	25	50	100
	mortalitás (%)							
transmix (TRX)	0	0	15	25	45	60	70	85
tetrametrin (TET)	0	0	0	0	0	0	0	0
tetrametrin+PBO (1:20)	0	0	0	0	0	0	0	0
transmix+PBO (1:2)	0	0	20	40	60	75	90	100
TRX+TET+PBO (10:1:20)	10	35	50	65	80	90	100	100

## II. Készítmények előállítása (formálás)

50

### Emulgeálható koncentrátumok készítése:

500 ml xilolban feloldjuk a piperonil-butoxidot, alkil-aril-szulfonsav-kalcium-sót, nonil-fenol- és dinonil-fenol-etoxilátumot és trisztilil-fenol-etoxilátumot. Az oldatot felmelegítjük 40 °C-ra és a szükséges mennyiségű piretroidokat keverés mellett beoldjuk. Az oldatot 20 °C-ra hűtjük és 1000 ml térfogatra kiegészítjük. (10. Táblázat)

55

60



## 10. sz. Táblázat

## Emulzió koncentrátumok

Példa száma:	Mennyiségek g/l koncentrációban							
	I/1	I/2	I/3	I/4	I/5	I/6	I/7	I/8
Transmix	20	20	50	50	10	10	10	10
Tetrametrin	2	2	5	5	1	1	2	2
PBO	40	80	200	100	20	40	20	40
Nonil-fenol- -etoxilátum (EO=20)	10	5	20	15	6	6	8	4
Dinonil-fenol- etoxilátum (EO=16)	20	10	20	15	10	10	15	12
Trisztiril-fe- nol-etoxilátum (EO=20)	10	15	20	5	10	5	8	8
Dodecil-ben- zolszulfonsav- -kalciumsó	40	35	50	45	20	30	25	20
Xilol ad:	1000 ml	1000 ml	1000 ml	1000 ml	1000 ml	1000 ml	1000 ml	1000 ml

A 10. táblázatban szereplő II(1-II)8 példák szerinti készítményeket stabilitásra vizsgáltuk CIPAC A és D vízben +30 °C-on 0, 2, 1, 5 térfogatszázalékban. Minden mintánál a kezdeti emulgeálódás teljes volt 30 perc után. Két ml-nél kevesebb krémet két óra múlva, 4 ml-nél kevesebb krémet (olajkiválás nem volt) és 24 óra múlva kevesebb mint 4 ml krémet mértünk. 24 óra múlva CIPAC módszerével rediszpergálási próbát végeztünk: a krém mennyisége nem haladta meg a 4 ml-t és olajkiválás nem volt. A mintákat 14 napig 54 ± 2 °C-on hőterhelésnek vetettük alá és a fenti CIPAC vizekben az adott hőmérsékleten emulzióstabilitási, illetve rediszpergálási próbákat végeztünk.

A 8 db minta 10%-os szóráson belül hasonló viselkedést mutatott a frissen elkészült mintával.

## Transzparens oldatok

## Általános módszer:

35 A szükséges mennyiségű aromás oldószerkeverékben feloldjuk a piperonil-butoxidot, az alkil-aril-szulfonsav-kalciumsót, az alkil-fenol-etoxilátumokat és trisztiril-fenol-etoxilátumokat, majd 40 °C-on a transmixet és tetrametrint. A kapott oldatot 500 ml 8% etilén-glikol tartalmú ioncserélt vízbe öntjük, majd 20 °C-on 8% etilén-glikol tartalmú vízzel 1000 ml-re egészítjük ki (11. táblázat, II/9-45 -II/16).

50

## 11. sz. Táblázat

## Transzparens oldatok

Példa száma:	Mennyiségek g/l koncentrációban							
	9	10	11	12	13	14	15	16
Transmix	20	20	50	50	10	10	10	10
Tetrametrin	2	2	5	5	1	1	2	2
PBO	40	80	200	100	20	40	20	40
Nonil-fenol- -etoxilátum (EO=20)	30	10	5	-	5	5	-	-
Dinonil-fenol- -etoxilátum (EO=16)	5	-	10	15	-	-	15	10
Trisztiril-fe- -nol-etoxilátum (EO=20)	20	30	45	55	80	60	55	45
Dodecil-ben- -zolszulfonsav- -kalciumsó	60	60	70	60	45	45	60	60
Aromás-oldó- -szer-keverék*	90	90	100	100	50	50	50	50
	ad	ad	ad	ad	ad	ad	ad	ad
8% etilénгли- kol víz oldat	1 lit.	1 lit.	1 lit.	1 lit.	1 lit.	1 lit.	1 lit.	1 lit.

\* 38%-os aromás szénhidrogén-elegy, amely 20 t% 8 szénatomos aromás szénhidrogént, 68 t% 9 szénatomos aromás szénhidrogént, 10 t% 10 szénatomos aromás szénhidrogént tartalmaz. Kezdő forrpon 145 °C, végző forrpon 190 °C (Százhalombattai Kőolajfinomító). Sűrűség: 0.87 g/cm<sup>3</sup>/20 °C

A fenti transzparens oldatokat az emulzió koncentrátumoknál leírt metodikával megvizsgáltuk. A tárolás előtti és tárolás utáni minták stabilitását megfelelőnek találtuk. 40

## II/17. példa (ULV)

250 ml Solvesso (Exxon) 150-ben teljesen feloldunk 20 g piperonil-butoxidot, 10 g transmixet és 1 g tetrametrin, majd 20 °C-on paraffin olajjal 1000 ml-re egészítjük ki. 45

## II/18. példa (ULV)

250 ml Solvesso (Exxon) 150-ben 10 g piperonil-butoxidot 5 g transmixet és 1 g tetrametrin oldunk fel, majd 20 °C-on napraforgóolajjal 1000 ml-re egészítjük ki. 55

## II/19. példa (WP)

Kétfázisú porlasztós laboratóriumi fluidizációs szárító berendezésbe bemérünk 745 g kovaföldet, majd amikor fluidizációs ágyhőmérséklet 40 °C-os, a kétfázisú porlasztón keresztül 2 bar folyadéknnyomás és 3 bar le- 65

vegőnyomás mellett 200 ml xilol, 100 g piperonil-butoxid, 50 g transmix és 5 g tetrametrin oldatát porlasztjuk be 10 ml/perc térfogat árammal. A szárított kovaföld porhoz Pappenmayer keverőben 20 g dioktil-szulfoszukcinátot és 80 g polimerizált alkil-naftalinszulfonsav-nátriumsót Atlox<sup>®</sup> 4862 (ICI) keverünk. A homogén porkeveréket Alpine LU 100-as ultraplex malmon 20 mikrométer szemcseméret alá őröljük. A kapott termék nedvesítési ideje 16 mp. Lebegőképessége CIPAC szerint 86%. 40

## II/20. példa

150 ml xilol, 20 g piperonil-butoxid 10 transmix és 1 g tetrametrin oldatát permetezzük 894 g kovaföldre a 19. példában leírt eljárás szerint. A száraz porkeverékhez laboratóriumi homogenizálóban 15 g dioktil-szulfoszukcinátot és 60 g polimerizált alkil-naftalinszulfonsav-nátriumsót [Atlox<sup>®</sup> 4862 (ICI)] adunk majd ultraplex malmon megőröljük. A kapott porkeverékek nedvesedési ideje: 12 mp; lebegőképessége: 88%. 55

## II/21. példa

75 ml xilol, 2 g PBO, 1 g transmix és 0,1 g tetrametrin oldatát 996 g kovaföldre porlasztjuk a 19. példában leírt módon. A termékből őrlés nélkül porzókészítményt kapunk.

## II/22. példa

100 ml xilol, 10 g piperonil-butoxid, 5 g transmix és 0,5 g tetrametrin oldatát 985 g kovaföldre visszük fel a 19. példában leírt módon. A termékből őrlés nélkül porzókészítményt kapunk.

## II/23-II/25. példa

Az II/1-II/8. példáknak megadott módszerrel az alábbi összetételű emulziós készítményeket állítjuk elő:

Példaszám:	23	24	25
Hatóanyag:	g/l	g/l	g/l
1StranzR izomer	50	25	25
1RtranszS izomer	-	25	25
Tetrametrin	5	0,25	2,5
PBO	100	100	200
Nonil-fenol-etoxilátum (EO=20)	15	10	20
Dinonil-fenol-etoxilátum (EO=16)	15	15	10
Trisztiril-fenol-etoxilátum (EO=20)	5	5	8
Dodecil-benzol-szulfonsav-kalcium-só	45	20	50
Xilol	ad 1000 ml	ad 1000 ml	ad 1000 ml

## SZABADALMI IGÉNYPONTOK

1.) Több piretroid-hatóanyagú, melegvérűekre ártalmatlan szinergizált artropodocid készítmény, amely hatóanyagként piretroidokat és piperonil-butoxidot tartalmaz, *azzal jellemezve*, hogy hatóanyagként (I) képletű vegyületet, mégpedig 0,1-20 t% mennyiségben 1:3transzR-( $\alpha$ -ciano-3-fenoxi--benzil)-3-(2,2--diklór-vinil)-2,2-dimetil-ciklopropánkarboxilátot és adott esetben az előzőhöz 1:1 tömegarányban 1RtranszS-( $\alpha$ -ciano-3--fenoxi-benzil)-3-(2,2-diklór-vinil)-2,2-dimetil-ciklopropánkarboxilátot, továbbá (II) képletű vegyületet, mégpedig 3,4,5,6-tetrahidro-ftálimido-netil-(1RS)-cisz-transz-krizantemátot, vagy 3,4,5,6-tetrahidro-ftálimido-metil-(1RS)-transz-krizantemátot és (III) képletű piperonil-butoxidot tartalmaz (I):(II):(III) = 1:(0,05-0,5):(2-4) tömegarányban, a 100%-hoz szükséges mennyiségű szilárd hordozóanyag, - előnyösen kovaföld - és/vagy folyékony vivóanyag, - előnyösen aromás szénhidrogén, ásványi vagy növényi olaj -, és adott esetben ionos felületaktív anyag, előnyösen alkil-aril-szulfonát és/vagy nemionos felületaktív anyag előnyösen etoxilezett alkil-fenol mellett.

2.) Az 1. igénypont szerinti emulziós készítmény, *azzal jellemezve*, hogy anionos tenzidként 0,2-0,6 t% alkil-aril-szulfonsav-kalciumsót, nemionos felületaktív anyagként 0,1-0,5 t% nonil-, dinonil-fenol-etoxilátumokat (EO=16-20) és továbbá nemionos komponensként 0,05-0,25 t% trisztiril-fenol-etoxilátumokat (EO=20), valamint oldószerként előnyösen xilolt tartalmaz.

3.) Az 1. igénypont szerinti transzparens emulziós készítmény *azzal jellemezve*, hogy anionos tenzidként 2,5-9 t% alkilaril-szulfonát-kalciumsót, nemionos felületaktív anyagként 1,25-3,5 t% nonil-, dinonil-fenol-etoxilátumokat (EO=16-20), és további nemionos komponensként 2-8 t% trisztiril-fenol-etoxilátumokat (EO=20) valamint oldószerként előnyösen 5-10 t% xilolt, valamint 4-6,5 t% etilenglikolt és 100 t%-hoz szükséges mennyiségben vizet tartalmaz.

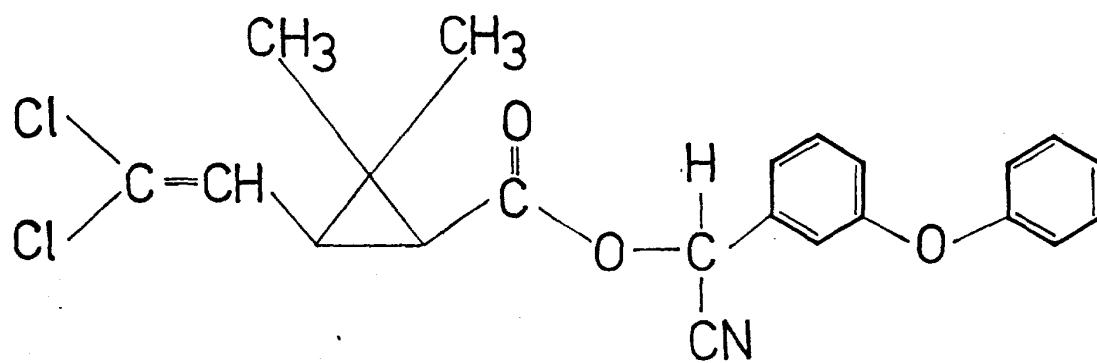
4.) Az 1. igénypont szerinti vízzel nedvesíthető porkészítmény, *azzal jellemezve*, hogy diszpergálható szerként 1-2 t% dioktil-szulfo-szukcinátot, valamint hordozóként kovaföldet tartalmaz.

4.) Az 1. igénypont szerinti ultra alacsony térfogatú készítmény, *azzal jellemezve*, hogy vivóanyagként 1:4 térfogatarányban aromás szénhidrogén-keveréket és ásványi vagy növényi olajat tartalmaz.

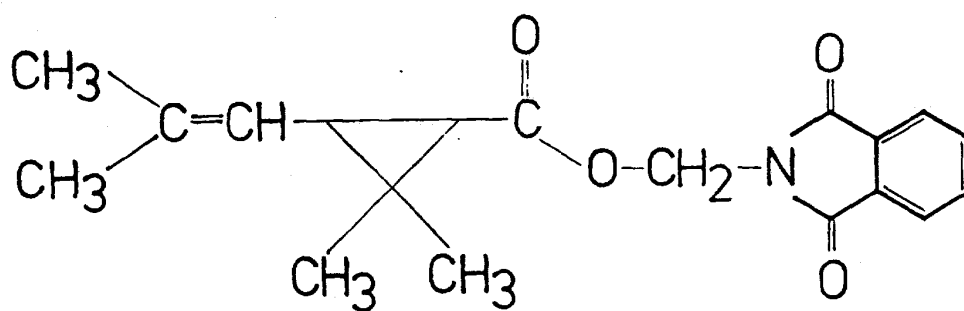
60

Kiadja az Országos Találmányi Hivatal, Budapest - A kiadásért felel: Himer Zoltán osztályvezető  
R 4879 - KJK

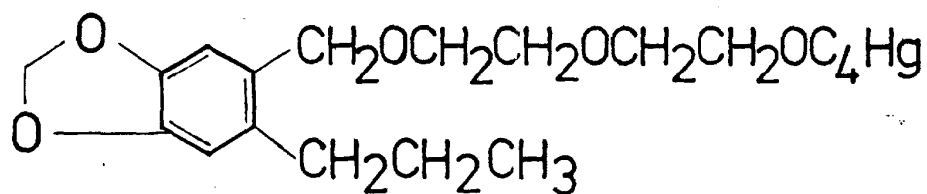
90.2444.66-13-2 Alföldi Nyomda Debrecen - Felelős vezető: Benkő István vezérigazgató



I.



II.



III.