

Изобретение относится к новой артроподицидной пестицидной композиции, содержащей в качестве активного ингредиента специальную пиретроидную комбинацию, производную фосфорной кислоты и при необходимости пиперонилбутилат и/или наполнители.

Изобретение относится к композиции, содержащей несколько активных ингредиентов по отношению к артроподам, и эта композиция содержит в качестве активного ингредиента пиретроиды и сложные фосфатные эфиры и, при необходимости, пиперонилбутилат, и наполнители и в качестве пиретроидного компонента эта композиция содержит 0,1 - 40мас.% циперметрина, состоящего на 40 - 100мас.% из 1R цис S и/или 1R транс S стереоизомера вне восьми возможных изомеров и находящихся по отношению к циперметриновому изомеру в соотношении 1 : (1 - 99), эта композиция по меньшей мере содержит одну фосфорную кислоту, тиофосфорную кислоту или дитиофосфат, являющиеся токсичными по отношению к артроподам.

Одной из очевидных причин использования смеси активных ингредиентов является различная чувствительность отдельных насекомых по отношению к используемым химикатам. И часто оказывается дешевле, проще или более эффективно использовать соответствующим образом смешанные компоненты в форме одной единичной композиции (I. stored Prod. Res, 1977, vol.13, 129 - 137; Pestic Sci, 1983, 14 385 - 398; Pestic Sci., 1983, 14 373 - 384; IPPS 50 58237/1975/1973; 54 95730/1979/ 1978; 54 92625; 53 62830/1970/1976).

Хорошо известно, что абсорбированные пиретроиды становятся неэффективными в организмах насекомых за счет различных механизмов. Один из этих методов устранения токсичности заключается в воздействии различных эстеров: путем расщепления сложной эфирной связи пиретроид подвергается гидролизу в нетоксичную молекулу. Сложные фосфатные эфиры ингибируют определенные вариации энзимов, метаболизирующих пиретроиды. Эстеразы являются различными по отношению к видам, специфическому характеру местного субстрата и к кинетическим параметрам. Поэтому ингибирующая активность конкретного ингибитора эстеразы является различной. В связи с этим в том случае, если на один вид эстеразы ингибитор оказывает воздействие, влияющее на метаболизм данного пиретроида, то нельзя сказать о возможном взаимодействии с другим видом или другой пиретроидной молекулой.

Так, например, инсектицид, такой как профенофос, эффективно ингибирующий энзимы, гидролизующие перметрин, циперметрин, не оказывает влияния на активность пиретроидов, что было измерено на личинках *Tribolium castaneum* (Pestic. Biochem. Physiol., 1980, 14 81 - 85, Pestic. Sci., 1983, 14 367 - 372).

Другим примером противоречивых результатов является то, что инсектицидный хлорпиринфос действует как синергетик флуцитрина и фенвалерата на *Spodoptera littoralis*, но он также действует как антагонист по отношению к токсичности циперметрина (BCPC Proceedings том 3: 943). По отношению к тем же самым видам монокротофос, профенофос, азинфосметил и

ацефат действуют как агенты-синергетики в широком диапазоне комбинаций вместе с циперметрином, фенвалератом и дельтаметрином.

Следующие комбинации являются исключениями:

фенвалерат + азинфос - метил, дельтаметрин + азинфос - метил и дельтаметрин + профенофос, в виде двойных смесей (Phytoparasitica 1986, 14/2: 101), которые обладают аддитивным или антагонистическим взаимодействием. Синергизм может быть показан только при оральном применении активных ингредиентов, топические испытания не показали какого-либо результата.

Что касается стойкости, то положительные результаты могут ожидать при применении таких комбинаций, для которых активность индивидуальных компонентов характеризуется отрицательной взаимной корреляцией. Одной из наименее тщательно исследованных смесей является смесь, состоящая из фенвалерата и азинфос-метила и отрицательная взаимная корреляция по отношению к клещам вида *Tetranychus urticae* описывается в журнале Nature 1979 281 : 298. Смесь двух активных ингредиентов в соотношении 1 : 1 приводит к высокой активности по отношению к клещам, устойчивым к воздействию (Pestic. Sci. 1980 11 : 600).

В соответствии с D BP 27 57 768 смеси, содержащие перметрин в качестве одного компонента и бромфозетил, хлорпиринфос, бромфос, мелатион и диазинон, в качестве второго компонента, обладают антагонистическим взаимодействием, в нормальных лабораторных условиях по отношению к домашним мухам (*Musca domestica*), но по отношению к сельскохозяйственным насекомым и устойчивым популяциям величина 50% летальной дозы имеет амплитуду на один порядок выше, что фактически свидетельствует о наличии синергистического эффекта. Что касается *Christoneura occidentalis*, принадлежащих к виду *Lepidoptera*, то хлорпиринфос обладает синергистическим эффектом с дельтаметрином в соотношении 10 : 1, но действует как антагонист по отношению к перметрину и фенвалерату (I. Econ. Entomol., 1984, 77 16 - 22), в то время как на другие виды *Lepidoptera* (*Ostrinia nubilalis*) комбинация из перметрина и хлорпиринфоса демонстрирует значительный синергистический эффект в широком диапазоне комбинаций (I. Econ. Entomol, 1982 75 28 - 30).

В принципе может случиться так, что синергистический эффект может наблюдаться по отношению к чувствительному штамму и на уже устойчивом штамме может наблюдаться антагонизм. В качестве примера такого эффекта можно упомянуть взаимодействие циперметрина и монокротофоса по отношению к *Spodoptera littoralis* (Mod. Fac. landbouw. Rijksuniv. Cent, 50/2b, 1985 751).

Сокращение, используемое в таблице, приведенной в данном описании, представляет собой:

CIP = циперметрин = альфа-циано-3-феноксibenзил-3-(2,2-дихлорвинил)-2,2-диметал-циклопропанкарбоксилат;

CHX = "цинмикс" - вне возможных изомеров циперметрина, в соотношении 40 : 60 из изомеров 1RцисS + 1RцисR : 1RтрансS + 1СтрансR;

TRX = трансмикс = вне возможных изомеров циперметрина; в соотношении 50 : 50 смесь

1RтрансS : 1RтрансR изомеров;

QUI = хиналфос = 0,0-диэтил-0-хиноксалин-2-ил фосфоротиоат;

DIA = диазинон = 0,0-диэтил-0-2-изопропил-6-метилпиримидин-4-ил фосфоротиоат;

TRIA = триазофос = 0,0-диэтил-0-1-фенил-1H-1,2,4-триазол-3-ил фосфотиоат;

MET = метидатион = S,2,3-дигидро-5-метокси-2-оксо-1,3,4-тиадиазол-3-ил-метил-0,0-диметил-фосфородитиоат;

HEPT = гептенофос = хлоробичкло-/3,2,0/гепта-2,6-дигидро-6-тилдиметил-фосфат;

PHOS = фозалон = S-6-хлор-2,3-дигидро-2-оксобензоксазол-3-ил-метил-0,0-диэтил-фосфородитиоат;

SF = синергистический фактор;

PBO = пиперонил-бутилат.

Изобретение основано на знании того, что путем использования определенных типов стереоизомеров или смесей циперметрина, являющегося активным ингредиентом, что направление взаимодействия и его степень в значительной мере определяются стерической структурой исследуемого циперметрина. Было установлено, что путем обеспечения неизменным соотношения между комбинациями те же самые могут характеризоваться всеми формами взаимодействия, такими как синергизм, аддитивность или антагонизм в зависимости от того, какой стереоизомер циперметрина был использован.

Авторам не известны какие-либо публикации, касающиеся смеси, состоящей из пиретроида и сложного фосфатного эфира, в которых было бы исследовано взаимодействие пиретроидной комбинации со всеми возможными изомерами. Наши эксперименты представлены в примерах 1 - 4.

В примере 1 демонстрируется взаимодействие трех изомеров циперметрина и хиналфоса на домашнюю муху в комбинационных соотношениях 1 - 5. В зависимости от используемого изомера антагонистическое, аддитивное и синергистическое взаимодействия могут наблюдаться.

Путем изменения соотношения между изомером циперметрина и сложным фосфатным эфиром до 1:10 четыре изомера, подвергнутые раздельным испытаниям, действовали как синергистический агент по отношению к хиналфосу (см. табл.4). Аналогичная тенденция может быть обнаружена в тех случаях, когда испытанию подвергаются цинмикс, содержащий 4 изомера, с хиналфосом: путем увеличения парциального отношения сложного фосфатного эфира антагонизм преобразуется в аддитивность и, начиная с парциального отношения, равного 1 : 10, превращается в синергизм. Циперметрин, содержащий 8 изомеров, ведет себя совершенно отличным образом, демонстрируя антагонистические действия при соотношениях 1 : 10 и 1 : 20 (пример 2). Некоторые смеси изомеров циперметрина, содержащие 8 изомеров, демонстрируют другие взаимодействия в тех случаях, когда они смешиваются с различными инсектицидами и акарицидами. При исследовании отдельных случаев авторами было показано, что в случае использования определенных изомеров циперметрина превосходные синергистические эффекты могут быть получены путем соответствующего выбора соотношений в

комбинациях по сравнению с циперметрином, содержащим 8 изомеров. В соответствии с тестами, проведенными авторами изобретения, комбинациями, дающими особенно положительные результаты, являются те, в которых циперметриновый компонент состоит по меньшей мере из 40% 1RцисS и/или 1RтрансS изомеров. На основе данных, указанных в примере 2, была составлена табл.1.

В соответствии с композициями, являющимися предметом изобретения, они содержат заданную смесь изомеров циперметрина и органический сложный фосфатный эфир в качестве инсектицида и при необходимости эти композиции содержат активатор, предназначенный для уничтожения артроподов, для ингибирования их развития и размножения, для нарушения их поведения и в конечном счете для предотвращения их отрицательной активности. Что касается пиретроида, то комбинация содержит циперметрин в количестве по меньшей мере равном 40% 1KцисS и 1RтрансS изомера и предпочтительно в соотношении между 1RцисS : 1SцисR : 1RтрансS : 1СтрансR = 20 : 20 : 30 : 30 - 40 : 40 : 10 : 10 и 1RтрансS : 1СтрансR = 40 : 60 - 100 : 0.

Комбинационное соотношение между изомером циперметрина и сложным фосфатным эфиром в композиции, являющейся предметом изобретения, может изменяться в диапазоне от 1 : 1 до 1 : 99, и предпочтительно в диапазоне от 1 : 10 до 1 : 99.

Композиция, являющаяся предметом изобретения, содержит в качестве фосфатного сложного эфира инсектициды и акарициды, предпочтительно фосфорные кислоты, тиофосфорные кислоты и дитиофосфорные кислоты. Некоторые примеры представлены далее в соответствии с классификацией имен E-ISO, без их полных химических наименований.

Фосфорные кислоты: фосфамидон, гептенофос, тетрахлорвинфос, дихлорвос, трихлорфон, пропетафос.

Тиофосфорные кислоты: паратион, метилпаратион, фенитроотион, диазинон, триазофос, пиримифосэтил, пиримифосметил, диметон, мевинфос, хиналфос, фентион, бромфос, кумафос, этопроп, цианофос.

Дитиофосфаты: мелатион, мефосфолан, формотион, фентоат, фосмет, метидатион, фозалон, сульпрофос.

В особенности предпочтительными тиофосфорными кислотами являются соединения, выбранные из группы, включающей в себя, хиналфос, диазинон, триазофос, и дитиофосфаты, из которых предпочтительными являются соединения, выбранные из группы, включающей в себя фозалон и метидатион, и предпочтительной фосфорной кислотой является гептенофос.

Преимуществом композиции, являющейся предметом изобретения, представляется то, что значительное синергистическое взаимодействие может быть достигнуто без изменения активности и уменьшения дозы может быть обеспечено по отношению к суммарно используемому количеству активного ингредиента. Тем самым проблемы, связанные с загрязнением окружающей среды, и затраты, связанные с защитой растений, могут быть уменьшены по сравнению с другими комбинациями сложных фосфатных эфиров, содержащих циперметрины, включающие в себя все изомеры.

Данный положительный эффект может быть

объяснен за счет различного механизма активности компонентов, содержащихся в смеси. Характеризуемые высокой липидной растворимостью и быстрым активным контактом циперметриновые изомеры являются менее селективными и уничтожают всех артроподов, которые могут быть обнаружены на обрабатываемых площадях. В противоположность сложным фосфатным эфирам, которые в первую очередь уничтожают всех тех насекомых, которые используют сельскохозяйственные растения в качестве корма, их активность по отношению к полезным артроподам является более низкой.

Дозировка циперметрина может быть значительно уменьшена для композиции, являющейся предметом изобретения, благодаря синергистическому эффекту, хотя доза сложного фосфатного эфира является сама по себе сублетальной, нежелательные побочные воздействия пиретроидов на полезных паразитических насекомых являются сниженными. В целом сублетальные дозировки сложных фосфатных эфиров обнаруживают меньшее токсическое воздействие по отношению к полезным артроподам, поскольку они не подвергаются оральному отравлению или только косвенному воздействию.

В соответствии с изобретением такие комбинации являются предпочтительными для использования против сельскохозяйственных насекомых, которые содержат в качестве циперметринового активного ингредиента 1RцисS + 1SцисR : 1RтрансS + 1СтрансR зеркальные изомерные пары (антиподы) в соотношении 55 : 45 - 25 : 75. Также является предпочтительным, чтобы эта композиция содержала 5 - 50мас.% хиналфоса, диазинона и/или фозалона и 0 - 10мас.% пиперонилбутилата. В этих случаях предпочтительными являются эмульгируемые концентраты, содержащие в качестве одного носителя смесь ароматических растворителей, предпочтительно алкилбензолов, таких как, например, Solvesso - 100, Solvesso - 150.

Другой предпочтительной областью применения композиции, являющейся предметом настоящего изобретения, является использование ее для ветеринарии. Эти композиции предпочтительно должны содержать 1RтрансS и 1СтрансR зеркальные изомерные пары, от 5 до 50мас.% фозалона или от 5 до 50мас.% мелатиона, и от 0 до 10мас.% пиперонилбутилата. Композиции предназначенные для ветеринарных целей, предпочтительно представляют собой эмульгируемые концентраты, содержащие в качестве наполнителя смесь ароматических растворителей, предпочтительно алкилбензолов, в соотношении 1 : 0,2 - 10 по отношению к общей массе активного ингредиента.

Композиции, являющиеся предметом изобретения, могут содержать: ионогенные поверхностно-активные вещества в качестве наполнителей, предпочтительно в количестве от 0,1 до 20мас.% кальциевой соли алкиларилсульфоната; неионогенные поверхностно-активные вещества предпочтительно в количестве 0,5 - 40мас.% алкилфенолполигликолевого простого эфира, содержащего 10 молей окиси этилена и/или от 0,5 до 40мас.% тристирилфенолэтоксилатов (EO = 20), а также растворители, предпочтительно

представляющие собой ксилол или смеси ароматических растворителей.

Эмульгируемые концентраты высокого качества могут быть получены в случае применения хиналфоса или, при необходимости, РВО комбинаций финалфоса в смесях ароматических растворителей. В некоторых случаях могут являться предпочтительными специальные смеси ароматических растворителей. В качестве поверхностно-активного вещества представляется предпочтительным использовать от 20 до 40г/л кальциевой соли алкиларилсульфоната и также являются предпочтительными для использования в качестве неионогенного поверхностно-активного вещества от 50 до 100г/л алкилфенолполигликолевые сложные эфиры, содержащие 10 молей окиси этилена и/или 10 - 100г/л тристирилфенолэтоксилатов (EO = 20). Что касается композиций, содержащих фозалон, то ксилол может быть заменен смесью, состоящей из ароматических растворителей или специальными ароматическими растворителями, такими как Solvesso 100 - 150.

Прозрачные растворы могут быть получены в том случае, если активный ингредиент растворяется в ксилоле или в смеси, состоящей из ароматических растворителей, и в качестве сорастворителя может быть использован н-бутанол. Для получения прозрачного, растворимого в воде раствора композиции поверхностно-активных веществ, используемых для приготовления эмульгируемых концентратов, могут быть применены, но концентрация должна быть увеличена до 20 - 50мас.%.

Что касается смесей ароматических растворителей, то предпочтительными являются такие смеси, которые приготовлены путем каталитической ароматизации бензола, в котором минимальная часть ароматических составляет до 75%, и образуются практически чистые ароматические углеводородные фракции. Предпочтительным продуктом является такой, как, например, следующие:

Solvesso 100 (99% ароматических, 90% C<sub>9</sub>-алкилбензола)

Solvesso 150 (99% ароматических, 85% C<sub>10</sub>-алкилбензола)

Shellsol A, Aromasil H и Aromatol также являются предпочтительными.

Пример 1. Эффективность инсектицидов и инсектицидных смесей была определена на самках домашних мух (*Musca domestica*) в возрасте 3 - 5 дней, выращенных в лабораторных условиях. Активные ингредиенты, использовавшиеся при проведении опытов, наносились, в виде капель, объемом 0,22мл на спинную часть мух, которые находились под умеренным наркозом, выполненным с помощью CO<sub>2</sub>. В качестве растворителя были использованы норм, бутанол или 2-этоксизтанол. Обработанные таким образом мухи помещались в плексиглазовые ящики и их кормление осуществлялось сахаром и водой.

Спустя 24 часа подсчитывалось количество погибших мух и это количество выражалось в процентах. Для каждой дозы испытаниям подвергалось 20 мух в 2 - 4 параллельных тестах. Эти тесты были повторены при 3 - 5 различных ситуациях.

Комбинированное взаимодействие приводится в соответствии к отношению ожидаемого эффекта,

рассчитанного на основе активности компонентов, самих по себе, к измеренному эффекту. В том случае, если измеренный эффект превышает ожидавшийся эффект, то взаимодействие является синергистическим, если два эффекта являются одинаковыми, то взаимодействие является аддитивным, и если эффект взаимодействия является сниженным, то имеет место антагонистический эффект компонента. В этих примерах различия в ожидаемом и измеренном эффектах для каждой дозы, в процентах, характеризуются индексом сотоксичности. В соответствии с указанным выше положительная величина соответствует синергистической активности и отрицательная величина свидетельствует об антагонистической активности.

Данные, представленные в табл.2, свидетельствуют о том, что определенные чистые изомеры циперметрина обладают различным взаимодействием с хиналфосом (при неизменном соотношении между ними, равным 1 : 5), зависящим от дозировки. Аддитивность (1RтрансS), антагонизм (1СтрансR) и синергизм (1RцисS) могут быть получены независимо от цис : транс соотношения или стерической структуры 1C- и альфа C-асимметричных атомов углерода.

В табл.4 приведены данные, свидетельствующие о синергизме для комбинации различных циперметриновых изомеров с хиналфосом при соотношении 1 : 10, в то время как при соотношении 1 : 5 имеют место все формы взаимодействия (табл.2, 3).

Пример 2. Взаимодействие циперметрина, цинмикса, трансмикса и смеси циперметриновых изомеров 1RцисS + 1RтрансS в соотношении 1 : 1 с хиналфосом было исследовано с помощью методов, изложенных в примере 1. Полученные результаты суммированы в табл.5 и эти результаты наглядно свидетельствуют о том, что в противоположность чистым циперметриновым изомерам цинмикс, трансмикс и смеси, состоящие из 1RцисS + 1RтрансS, в соотношении 1 : 1, обладают значительным синергистическим эффектом при соотношении 1 : 1 и выше между пиретроидом и сложным фосфатным эфиром, Смеси, состоящие из циперметрина, содержащего 8 изомеров, и хиналфоса, при соотношениях от 1 : 10 до 1 : 20, обладают антагонистическим эффектом.

Поскольку дозы хиналфоса в смесях вида 1 : 10 сами по себе представляются неэффективными, увеличение синергистического взаимодействия может быть осуществлено, если значения 50% летальных доз, измеренные только в смеси циперметриновых изомеров, будут разделены на значения 50% летальных доз, измеренных в композиции. В табл.6 представлены данные, рассчитанные на основе данных, приведенных в табл.4 с помощью вероятностного анализа (Финней, 1971).

Пример 3. Взаимодействие цинмикса и определенных типов сложных фосфатных эфиров было исследовано с помощью метода, использованного в примере 1, и полученные данные показывают, что синергистическая активность может иметь место при смешении цинмикса в соотношении 1 : 10 или при более высоком соотношении пиретроид : сложный фосфатный эфир с диазиномом, триазофосом,

метидатином и гептенофосом.

Пример 4. Эффективность композиции, являющейся предметом настоящего изобретения, была определена применительно к картофельным жукам (*L. decemlineata*), собранным с участка свободной земли после выдерживания в условиях, аналогичных указанным в примере 1, и полученные результаты представлены далее в табл.8.

Пример 5. Активность пиперонилбутилата при различных дозах и цинмикса и хиналфоса при соотношении 1 : 10 была определена в соответствии с методикой, аналогичной указанной в примере 1 для инсектицидной активности. Полученные результаты показаны в приведенной далее табл.9.

Пример 6. 10г цинмикса подвергались растворению в 475г ксилола при 40°C при перемешивании. После дополнительного перемешивания производилось добавление к полученному ранее раствору кальциевой соли алкиларилсульфоната в количестве 35г, а также смеси, состоящей из 80г алкиларилфенолового полигликолевого простого эфира (10EO). После полного растворения производили добавление 400г хиналфоса в 50% ксилоле. Композиция, являющаяся предметом изобретения, давала стабильную эмульсию спустя 24ч в воде Сирас D при концентрации 0,2 и 5мас.%.

Пример 7. К 80г ксилола при 40°C производили добавление кальциевой соли алкиларилсульфоната в количестве 20г и тристирилфенолэтоксилата (20EO) в количестве 90г. Далее к полученному таким образом раствору добавляли 400г пиперонилбутилата. В этой смеси далее медленно растворяли при перемешивании 10г цинмикса. После полного растворения при перемешивании к полученному раствору производили добавление раствора, состоящего из 400г хиналфоса в 50% ксилоле. Композиция, полученная в соответствии с настоящим примером, оставалась в форме стабильной эмульсии спустя 2 ч в воде Сирас D при концентрациях 0,2, 1, и 5мас.%.

Пример 8. К Solvesso - 100, в количестве 725г, производили добавление натриевой соли алкиларилсульфоната, в количестве 10г и затем производили растворение добавленных 55г алкил фенольного полигликолевого простого эфира (10EO). Далее к полученному таким образом раствору производили добавление, при 20°C, 200г фозалона. Полученный таким образом раствор нагревался до 40°C и далее в нем растворялось 10г цинмикса. В воде, имевшей жесткость 342 и 34,2ппм при концентрациях 0,5 и 4мас.% устойчивость эмульсии была удовлетворительной при 20 и 30°C в течение 4ч.

Пример 9. В соответствии с этим примером 18г кальциевой соли алкиларилсульфоната и 60г алкилфенольного полигликолевого простого эфира (10EO) подвергались растворению в 512г Solvesso - 150. Далее к полученному таким образом раствору при комнатной температуре производили добавление 400г фозалона, а затем 10г цинмикса растворяли при 40°C и добавляли к полученной смеси. Эта композиция позволила получить стабильную эмульсию при исследовании в течение 2ч в воде Сирас D при концентрации, равной 0,2%.

Пример 10. В соответствии с этим примером кальциевая соль алкиларилсульфоната в количестве 20г, алкилфенольный полигликолевый простой эфир (10EO) в количестве 70г и

тристирилфенолэтоксилат (20EO) в количестве 10г подвергались растворению в 440г Ароматола (Aromatol) - смеси ароматических растворителей. Далее к полученному раствору при 20°С производили добавление 200г фозалона. Далее к смеси при перемешивании производили добавление 250г пиперонилбутилата. Затем при медленном перемешивании при 40°С производили добавление 10г цинмикса. Стабильность эмульсии была определена с помощью метода Сирас, показавшего, что полученная эмульсия является устойчивой.

Пример 11. В соответствии с этим примером кальциевая соль алкиларилсульфоната в количестве 15г, алкилфенильный полигликолиевый простой эфир (15EO) в количестве 20г и тристирилфенолэтоксилат (20EO) в количестве 70г подвергались растворению в 85г Ароматола (смеси органических растворителей). Далее к этому раствору производили добавление 400г пиперонилбутилата, затем к полученной смеси при 40°С добавляли 400г фозалона, а затем добавляли цинмикс в количестве 10г. Стабильная эмульсия была получена в воде Сирас D при концентрациях 0,2, 1,0 и 5,0% спустя 30мин и 20ч.

Пример 12. В соответствии с этим примером к хиналфосу в количестве 400г, растворенному в 50% ксилоле, производили добавление кальциевой соли, алкиларилсульфоната в количестве 10г, алкилфенольного полигликолевого простого эфира (15EO) в количестве 60г и тристирилфенолэтоксилата (20EO) в количестве 20г. При медленном перемешивании производилось растворение при 40°С цинмикса в количестве 10г. После растворения производилось добавление пиперонилбутилата в количестве 400г. При дополнительном перемешивании производилось добавление н-бутанола в количестве 20 и 30г воды. Стабильность полученной эмульсии из прозрачного раствора, измеренная с помощью метода Сирас, была приемлемой.

Пример 13. Пиперонилбутилат в количестве 200г и Solvesso - 100 в количестве 60г подвергались перемешиванию. Далее к полученной таким образом смеси производилось добавление тристирилфенолэтоксилата (20EO) в количестве 150г, алкилфенольного полигликолиевого простого эфира (8EO) в количестве 15г и кальциевой соли алкиларилсульфоната в количестве 5г. Далее производилось добавление при 20°С 200г фозалона с последующим растворением в растворе при 40°С 10г цинмикса. Полученный раствор охлаждался до 20°С и добавлялась смесь, состоящая из 50г н-бутанола и 300г воды. В результате была получена устойчивая эмульсия из прозрачного раствора в воде Сирас D в течение 14ч при концентрациях 0,2, 1,0мас.%.

Пример 14. В соответствии с этим примером цинмикс в количестве 5г подвергался растворению в 200г хиналфоса в 50% ксилоле. В лабораторную сушилку с кипящим слоем загружалась 450г Wessalon S (синтетическая кремневая кислота, имеющая большую удельную площадь поверхности). Двухслойный распылитель размещался в кипящем слое этой сушилки. При входной температуре 80°С на Wessalon S, находящемся в кипящем слое, производилось распыление раствора ксилола, содержащего

хиналфос и цинмикс. Подача производилась со скоростью 300мл/ч. После прекращения распыления ксилола он удалялся из Wessalon S потоком горячего воздуха.

После сушки смесь цинмикса и хиналфоса, нанесенная на носитель - Wessalon S, выгружалась в лабораторный порошковый гомогенизатор, имеющий емкость 3л. Далее производилось добавление в гомогенизатор 320г нойбургского мела, 60г дисперсогена А (Dispersogen A - продукт концентрации нафталинсульфокислоты и формальдегида) и 20г Netzer - натриевой соли аналитической сульфокислоты, и эти компоненты добавлялись в указанной последовательности. После того как добавление всех этих компонентов было завершено, процесс гомогенизации продолжался в течение 20с. Полученная порошкообразная смесь была размельчена, в воздушной мельнице с получением частиц размером 10μм. Флотируемость по СІРАС: 86%, время увлажнения 20с.

Пример 15. В соответствии с этим примером к раствору, содержащему 100г хиналфоса в 60% ксилоле, производили добавление 5г цинмикса. Этот ксилоловый раствор распылялся на 400г носителя - Wessalon S с использованием процесса в кипящем слое описанного в примере 1. Сухая смесь выгружалась в лабораторный гомогенизатор, описанный в примере 1, в который затем вводились 465г нойбургского мела, 60г Дисперсогена А и 20г - Нетцера IS в указанной последовательности, и полученная смесь подвергалась гомогенизации. Полученная порошкообразная смесь затем размельчалась в воздушной мельнице до частиц размером менее 10μм. Флотируемость по СІРАС: 82%, время увлажнения 18 дней.

Пример 16. В соответствии с этим примером в 100г хиналфоса в 50% ксилоле производилось растворение 100г пиперонилбутилата. Далее к полученному таким образом раствору производили добавление 5г цинмикса и смесь подвергалась перемешиванию, полученный материал подвергался сушке. Полученный сухой премикс помещался в лабораторный гомогенизатор и при перемешивании производилось добавление 195г нойбургского мела, 70г Дисперсогена А и 30г Нетцера IS. Полученный таким образом гомогенный продукт размельчался в воздушной мельнице. Флотируемость полученного продукта по СІРАС составила 85%, время увлажнения 22 дня.

Пример 17. В соответствии с этим примером 100г раствора хиналфоса в 50% ксилоле растворялись с 50г бутилата пиперонила. Далее при перемешивании производилось добавление 5г цинмикса и процесс перемешивания продолжался до полного растворения. Полученный таким образом раствор ксилола наносился на 400г носителя - Wessalon S в сушилке с кипящим слоем, как было описано выше в примере 1, и сушился. Высушенная порошкообразная смесь смешивалась с нойбургским мелом в количестве 395г, Дисперсогеном А в количестве 70г и Нетцером IS в количестве 30г в лабораторном гомогенизаторе. Полученный таким образом продукт подвергался размельчению. Флотируемость по СІРАС составила 83%, время увлажнения 22 дня.

Пример 18. В соответствии с этим примером цинмикс в количестве 5г подвергался растворению в 150мл смеси, состоящей из хлороформа и ксилола, в соотношении 1 : 1. Далее производилось

добавление фозалона. Полученный таким образом раствор разбрызгивался на 400г носителя Wessalon S, с помощью процесса в кипящем слое, как было описано выше в примере 1, с последующим удалением ксилола и хлороформа путем сушки. Полученная сухая смесь подвергалась перемешиванию в лабораторном гомогенизаторе с нойбургским мелом в количестве 250г, натрий лигнинсульфонатом в количестве 70г и Atlox 4995, представляющим собой этоксилированный простой алкиловый эфир. Полученная таким образом гомогенная порошкообразная смесь подвергалась размельчению в воздушной мельнице с получением частиц размером менее 10 $\mu$ m. Флотирuemость полученного таким образом продукта в соответствии с CIPAC составила 95%, время увлажнения 5с.

Пример 19. В соответствии с этим примером цинмикс в количестве 5г и фозалон в количестве 50г подвергались растворению в смеси, состоящей из ксилола и хлороформа, в количестве 75 мл, в соответствии с примером 5. После полного растворения полученный раствор наносился на носитель - Wessalon S в количестве 400г в установке с кипящим слоем и затем сушился. Полученная таким образом высушенная порошкообразная смесь загружалась в лабораторный гомогенизатор вместе с нойбургским мелом в количестве 390г, натриевой солью лигнинсульфоната в количестве 60г и Atlox 4995 в количестве 20г. Порошкообразная смесь размельчалась после полной гомогенизации в воздушной мельнице. Флотирuemость по CIPAC составила 95%, время увлажнения 15с.

Пример 20. В соответствии с этим примером в смеси, состоящей из ксилола и хлороформа, в количестве 100мл в соответствии с примером 5 производилось растворение цинмикса в количестве 5г, пиперонилбутилата в количестве 100г и фозалона в количестве 50г. Полученный таким образом раствор наносился на носитель - Wessalon S в количестве 450г с помощью процесса в кипящем слое в соответствии с примером 1, и растворитель удалялся путем сушки. Полученная таким образом сухая смесь перемешивалась в лабораторном порошковом гомогенизаторе с нойбургским мелом в количестве 190г, натриевой солью лигнинсульфоната в количестве 75г и Atlox 4873 (этоксилированный простой алкильный эфир) в количестве 30г. Полученная таким образом гомогенная порошкообразная смесь размельчалась в воздушной мельнице, флотирuemость полученного таким образом продукта в соответствии с CIPAC составила 86%, время увлажнения 18с.

Пример 21. В смеси, состоящей из хлороформа и ксилола, в количестве 100мл в соответствии с примером 5 производилось растворение цинмикса в количестве 5г, пиперонилбутилата в количестве 50г и фозалона в количестве 50г. Полученный таким образом раствор наносился на носитель - Wessalon S в количестве 400г с помощью процесса в кипящем слое в соответствии с примером 1, растворитель удалялся путем сушки. Полученная таким образом безводная смесь смешивалась в порошковом лабораторном гомогенизаторе с нойбургским мелом в количестве 305г, натриевой солью лигнинсульфоната в количестве 65г и Atlox 4873

(этоксилированный алкильный простой эфир) в количестве 25г. Полученная таким образом гомогенная порошкообразная смесь измельчалась в воздушной мельнице. Флотирuemость полученного таким образом продукта в соответствии с CIPAC составила 89%, время увлажнения равнялось 19с.

#### Комбинации хиналфоса

Смеси изомеров циперметрина	Количество изомеров	Соотношение цис:транс	IRцисS+ IRтрансS: по отношению к другим изо- мерам
Циперметрин	8	40:60	25:75
Трансмикс	8	0:100	50:50
Цинмикс	4	40:60	50:50
1RцисS+ 1RтрансS	2	50:50	100:0

#### Взаимодействие циперметриновых изомеров и хиналфоса, ско- ского метода на домашних мухах (*Musca domestica*). Соот- сложным фосфатным эфиром равн

Дозировка (нг x мух <sup>-1</sup> ) RтрансS 1:5	QUI*	Измеренный эффект		
		1RтрансS	QUI	1Rтр
Смертность				
0,93	5	0	0	
1,56	8	0	0	
2,59	13	20	0	
4,32	22	30	0	
7,20	36	65	0	
12,00	60	90	0	

Дозировка (нг x муха <sup>-1</sup> ) 1RcisS	QUI*	Измеренный	
		1RcisS	QUI
1:5			
0,35	2	0	0
0,50	3	5	0
0,72	4	15	0
1,03	5	35	0
1,47	7	45	0
2,10	11	70	0
3,0	15	90	0
1СтрансR	QUI	1СтрансR	QUI
48	240	0	15
67	343	0	25
98	490	0	45
140	700	0	60
200	1000	10	75

\* — значения дозировок хиналфоса были ок

Биологические примеры проведены по пример  
в смеси цинмикс

Доза на муху, нг		Измеренная актив	
ЦИН	ХИН	ЦИН	ХИН
Соотношение			
1,18	23,6	5	0
1,68	33,6	20	0
2,40	49,0	30	0
3,43	68,6	45	0
4,90	98,0	55	0
7,00	140,0	75	0
10,00	200,0	95	0
Соотношение			
1,18	28,3	10	0
1,68	40,3	20	0
2,40	57,6	25	0
3,43	82,3	35	0
4,90	117,6	55	0
7,00	168,0	75	0
10,00	240,0	90	5

Соотношение 1:30				
1,18	35,4	5	0	3
1,68	50,4	20	0	5
2,40	72,0	30	0	6
3,43	102,9	45	0	8
4,90	147,0	55	0	9
7,00	210,0	75	0	10
10,00	300,0	95	10	10

Взаимодействие циперметриновых изомеров и хиналфоса (domestica), измеренные с помощью топического метода. С  
и сложным фосфатным эфиром равн

Дозировка (нг х муха <sup>-1</sup> )		Измеренный эффект, %		
1RtransS	QUI	1RtransS	QUI	1RtransS
1:10				
Смертность				
1,56	17	0	0	1
2,59	26	20	0	4
4,32	43	30	0	7
7,20	72	65	0	9
1,00	120	90	0	10
1RcisS	QUI	1RcisS	QUI	1RcisS
1:10				
0,35	4	0	0	5
0,50	5	5	0	2
0,72	7	15	0	3
1,03	10	35	0	5
1,47	15	45	0	7
2,10	21	70	0	8
3,00	30	90	0	10
1StransR	QUI	1StransR	QUI	1StransR
1:10				
11,8	118	0	0	1
16,8	168	0	0	2
24,0	240	0	15	3
75	35	+40		
90	55	+35		
100	75	+25		
100	90	+5		

Дозировка (нг х муха <sup>-1</sup> )		Измеренный эффект	
1СтрансR 1:10	QUI	1СтрансR	QUI
34,3	343	0	25
49,0	490	0	45
70,0	700	0	60
100,0	1000	0	75
1ScIsR	QUI	1ScIsR	QUI
1:10			
11,8	118	0	0
16,8	168	0	0
24,0	240	0	15
34,3	343	0	25
49,0	490	0	45
70,0	700	0	60
100,0	1000	0	75

Взаимодействие различных циперметриновых  
домашних мух (*Musca domestica*), измеренное т  
онных соотноше

Доза(нг х муха <sup>-1</sup> )		Измеренная акт	
CIP	QUI*	CIP	QUI
Смертность			
1:10			
3,35	34	5	0
4,80	48	10	0
6,86	69	30	0
9,80	98	45	0
14,00	140	60	0
20,00	200	80	0
1:20			
3,35	67	5	0
4,80	96	10	0
6,86	138	30	0

9,80	196	45	0	
14,00	280	60	15	
20,00	400	80	35	
CHX	QUI	CHX	QUI	CHX
1:5				
1,18	6	10	0	
1,68	8	15	0	
2,40	12	25	0	
3,43	17	35	0	
4,90	25	50	0	
7,00	35	70	0	
10,00	50	80	0	
1:10				
1,18	12	10	0	
1,68	17	15	0	
2,40	24	25	0	
3,43	34	35	0	
4,90	49	50	0	
7,00	70	70	0	
10,00	100	80	0	
1:20				
0,82	16	0	0	
1,18	24	10	0	
1,68	34	15	0	
2,40	48	25	0	
3,43	69	35	0	
4,90	98	50	0	
7,00	140	70	0	
10,00	200	80	0	
1RcisS+	QUI	1RcisS+	QUI	1RcisS+
1RtransS		1RtransS		1RtransS
Смертность				
1:10				
0,82	8	5	0	
1,18	12	20	0	
1,68	17	35	0	
2,40	24	55	0	
3,43	34	70	0	
4,90	49	80	0	



Доза(нг х муха <sup>-1</sup> )		Измеренная акт	
TRX	QUI*	TRX	QUI
1:10			
3,43	34	5	0
4,90	49	15	0
7,0	70	30	0
10,0	100	55	0

Взаимодействие смесей циперметриновых изомеров (Musca domestica), измеренное с помощью топического роидом и хиналфо

Смеси циперметриновых изомеров	LD50	Чистые LD95	
Циперметрин	11,0	36,7	
Трансмикс	9,4	25,5	
Цинмикс	4,6	21,9	
1RцисS+1RтрансS*	2,3	8,4	

\* – смесь 1:1.

Взаимодействие цинмикса с различными органическими инсектицидами при воздействии на домашних мух топическими исп

Доза(нг х муха <sup>-1</sup> )		Измеренная акт	
CHX	DIA	CHX	DIA
1:10			
0,57	6	0	0
0,82	8	0	0
1,18	12	0	0
1,88	19	5	0
2,40	24	10	0
3,43	34	25	0

Доза(нг х муха <sup>-1</sup> )		Измеренная активность		
CHX	DIA	CHX	DIA	CHX
4,90	49	45	0	
7,00	70	70	0	
10,00	100	85	0	

CHX	TRIA	CHX	TRIA	CHX
1:10				
0,82	8	0	0	
1,18	12	0	0	
1,88	19	5	0	
2,40	24	10	0	
3,43	34	25	0	
4,90	49	45	0	
7,00	70	70	0	
10,00	100	85	0	

1:50				
0,57	29	0	0	
0,82	41	0	0	
1,18	59	0	0	
1,88	94	5	0	
2,40	120	10	0	
3,43	172	25	0	
4,90	245	45	5	
7,00	350	70	25	
10,00	500	85	45	

CHX	MET	CHX	MET	CHX
1:10				
0,82	8	0	0	
1,18	12	0	0	
1,88	19	5	0	
2,40	24	10	0	
3,43	34	25	0	
4,90	49	45	0	
7,00	70	70	0	
10,00	100	85	0	

20	0	+20
25	5	+20
40	10	+30
50	25	+25

Доза(нг х мух <sup>-1</sup> )		Измеренная акт	
СНХ	НЕРТ	СНХ	НЕРТ
1:5			
1,88	9	5	0
2,40	12	10	0
3,43	17	25	0
4,9	25	45	0
7,0	35	70	0
10,0	50	85	0
1:20			
0,82	16	0	0
1,18	24	0	0
1,88	38	5	0
2,40	48	10	0
3,43	69	25	0
4,90	98	45	0
7,00	140	70	0
10,00	200	85	10
СНХ	МЕТ	СНХ	МЕТ
1:20			
0,57	11	0	0
0,82	16	0	0
1,18	24	0	0
1,88	38	5	0
2,40	48	10	0
3,43	69	25	0
4,90	98	45	0
7,00	140	70	0
10,00	200	85	10

12,5	125	40	0	
6,25	62,5	20	0	
3,125	31,25	10	0	
TRX	QUI	TRX	QUI	T
50	500	65	10	
25	250	30	0	
12,5	125	0	0	
СНХ	PHL	СНХ	PHL	C
50	500	80	0	
25	250	60	0	
12,5	125	40	0	
6,25	62,5	20	0	
3,125	31,25	10	0	

Влияние пиперонилбутилата при различных соотношениях смеси 1:10 цинмикса и хиналфоса, при воздействии на д. при топическом измерении

Доза, (нг х мух <sup>-1</sup> ) СНХ + QUI	Измеренная активность, %*			
	(1)	(2)	(3)	(4)
Смертность				
1,18 + 12	15	15	20	25
1,68 + 17	25	30	35	40
2,40 + 24	35	45	50	65
3,43 + 34	45	65	70	75
4,90 + 49	55	75	85	90
7,00 + 70	80	90	95	100
10,00 + 100	90	95	100	100

Эффективность инсектицидной смеси против карт  
Соотношение между пиретроидом и сложным

Доза(нг x мух <sup>-1</sup> )		Измеренная актив	
Смертность			
50	500	80	10
25	250	60	0

\* (1) Цинмикс + Хиналфос чистые  
(2) Цинмикс + Хиналфос + Пиперонилбутилат,  
Цинмикс : пиперонилбутилат=1:2  
(3) Цинмикс + Хиналфос + Пиперонилбутилат,  
Цинмикс : пиперонилбутилат=1:4  
(4) Цинмикс + Хиналфос + Пиперонилбутилат,  
Цинмикс : пиперонилбутилат 1:8

					мая актив- ность, %	токсично- сти, %
					90	+10
					60	+15

Таблица 10

Соединение	Содержание по примеру											
	6		7		8		9		10		11	
	г	%	г	%	г	%	г	%	г	%	г	%
Циннакс	10	1	10	1	10	1	10	1	10	1	10	1
Хиналфос	200	20	200	20							200	20
Фосалон					200	20	400	40	200	20	400	40
ПБО			400	40					250	25	400	40
Изо-бутанол											20	2
Ксилол	675	67,5	280	28							200	2
Алкиларилсульфат Са	35	3,5	20	2	10	1	18	1,8	20	2	10	1
Алкиларилфенол	80	8,0										
Тристирилфенолатоксилат (20 EO)			90	9					10	1	70	7
Алкилфенолполигликолевый эфир (10 EO)					55	5,5	60	6,0	70	7		
Сольвессо 100					725	72,5						
Сольвессо 150							512	51,2				
Ароматол									440	44	85	8,5
Алкилфенолполигликолевый эфир (15 EO)											20	2
Вода											80	8
Алкилфенолполигликолевый эфир (8 EO)												
Н-бутанол												
Сумма	1000	100	1000	100	1000	100	1000	100	1000	100	1000	100

Соединение	Содержание по примеру													
	14		15		16		17		18		19		20	
	г	%	г	%	г	%	г	%	г	%	г	%	г	%
Циннакс	5	0,5	5	0,5	5	0,5	5	0,5	5	0,6	5	0,5	5,5	0,5
Хиналфос	100	10,5	50	5	50	5	50	5						
Фосалон									100	11,8	50	5,4	50	5
ПБО					100	10	50	5					100	10
Мел	320	33,5	465	46,5	195	19,5	395	39,5	250	29,4	390	42,2	190	19,0
Дисперсоген	60	6,3	60	6,0	70	7	70	7						
Нетзер 1S	20	2,1	20	2	30	3	30	3						
Вессалон S	450	47,1	400	40	550	55	400	40	400	47,1	400	43,2	450	45
Лигнин сульфат									70	8,2	60	6,5	75	7,5
Атлокс 4995									25	2,9	20	2,2		
Атлокс 4873													30	3
Сумма	955	100	1000	100	1000	100	1000	100	850	100	925	100	1000	100