

POLSKA
RZECZPOSPOLITA
LUDOWA



URZĄD
PATENTOWY
PRL

OPIS PATENTOWY

64899

Patent dodatkowy
do patentu _____

Kl. 45 I, 9/24

Zgłoszono: 22.IX.1967 (P 122 696)

Pierwszeństwo: _____

MKP A 01 n 9/24

Opublikowano: 31.V.1972

UKD 632.951.2:547

Współtwórcy wynalazku: Masanao Matsui, Kenzo Ueda, Toshio Mizutani,
Nobushige Itaya, Shigeyoshi Kitamura, Akira
Fujinami, Keimei Fujimoto, Yositosi Okuno

Właściciel patentu: Sumitomo Chemical Company, Ltd., Osaka (Japonia)

Środek owadobójczy

1

Przedmiotem wynalazku jest środek owadobójczy zawierający jako substancję czynną co najmniej jeden ester kwasu cyklopropanokarboksylowego o ogólnym wzorze 1, w którym R_1 oznacza atom wodoru, niższy rodnik alkilowy lub rodnik fenyłowy, ewentualnie podstawiony niższym rodnikiem alkilowym lub alkoksylowym, R_2 , R_3 i R_4 oznaczają niższe rodniki alkilowe, R_5 oznacza rodnik fenyłowy, furyłowy lub benzofuryłowy, przy czym rodniki fenyłowe i furyłowe mogą być podstawione niższym rodnikiem alkilowym, atomem chłorowca, rodnikiem alkenylowym, alkilenowym, benzyłowym, rodnikiem benzyłowym podstawionym niższym rodnikiem alkilowym, grupą tienylową lub furfuryłową, a grupa benzofuryłowa może być podstawiona niższym rodnikiem alkilowym.

Z trójczłonowych związków cyklicznych wykazujących właściwości owadobójcze znane są estry monokarboksylowego kwasu chryzantemowego i kwasu piretronowego, które to kwasy będą zwane dalej „chryzantemowymi” i których estry są szeroko stosowane pod nazwą piretryn. Cechą charakterystyczną piretryn jest ich szybkie działanie przy jednoczesnej niskiej toksyczności dla organizmów ciepłokrwistych. Uważano dotychczas, że warunkiem posiadania przez estry kwasów chryzantemowych właściwości owadobójczych jest obecność grup izobutenylowych w ich cząsteczkach. W wyniku badań prowadzonych nad estrami kwasów chryzantemowych, stwierdzono obecnie, że

2

estry podstawionych kwasów cyklopropanokarboksylowych o ogólnym wzorze 2, w którym R_1 , R_2 , R_3 i R_4 mają wyżej podane znaczenie, wykazują działanie owadobójcze i że obecność grup izobutenylowych nie zawsze jest konieczna.

Wiedząc, że bardzo liczne insektycydy obecnie stosowane są estrami kwasów chryzantemowych, należało się spodziewać istnienia pewnej liczby użytecznych kwasów cyklopropanokarboksylowych analogicznych do kwasów chryzantemowych. Stwierdzono jednak, że estry kwasu cyklopropanokarboksylowego o wzorze 1 są estrami dotychczas nieznanymi, całkowicie różnymi co do budowy wyżej wymienionych znanych estrów, i posiadającymi wybitne właściwości owadobójcze.

Insektocydy typu pochodnych chryzantemowych są nie tylko znakomitymi i aktywnymi środkami owadobójczymi lecz także są doskonałe przez to, że są mniej toksyczne dla ludzi i zwierząt, szybko działają na szkodliwe owady, w nieznacznym stopniu powodując przystosowanie się do środków chemicznych. Z drugiej strony te środki owadobójcze posiadają wady takie jak ich wysoka cena i słabe działanie w ilościach śladowych.

Środki owadobójcze według wynalazku nie mają tych wad i ich działanie jest o wiele lepsze niż konwencjonalnych pochodnych chryzantemowych.

Stwierdzono, że nowe związki o wzorze 1 posiadają wybitne właściwości owadobójcze w stosunku do szkodników roślinnych, takich jak zielony skó-

czek ryżowy, mały brunatny skoczek roślinny, a także w stosunku do muchy domowej, komarów i karaluchów. Są one ponadto wartościowymi insektycydami nie tylko w zastosowaniu antyepidemicznym, ale także w rolnictwie i ogrodnictwie.

Wiadomo, że niektóre alkohole, stanowiące część składową estrów kwasu cyklopropanokarboksylowego, tworzą estry z kwasami chryzantemowymi, wykazujące właściwości owadobójcze. Niemniej jednak estry tych samych alkoholi i kwasu cyklopropanokarboksylowego wykazują w większości przypadków lepsze właściwości owadobójcze niż ich estry z kwasami chryzantemowymi. Jest to fakt charakterystyczny jeszcze bardziej podkreślający znaczenie wynalazku. Jak już wspomniano poprzednio, związki o wzorze 1 wykazują właściwości owadobójcze w stosunku do owadów, takich jak muchy, komary i karaluchy, przy jednoczesnym braku toksyczności w stosunku do ludzi i zwierząt.

Dzięki tym właściwościom preparaty owadobójcze według wynalazku nie tylko znajdują szerokie zastosowanie, szczególnie do zwalczania epidemii, lecz są również użyteczne w akcjach prewencyjnych i eksterminacyjnych owadów będących szkodnikami magazynowanych zbóż, szkodników rolnych i leśnych. Ze względu na swą niską toksyczność preparaty te mają wybitne znaczenie, ponieważ mogą być swobodnie stosowane do zbóż przed żniwami, do warzyw, kultur inspektowych i opakowań żywnościowych.

Jeden ze sposobów wytwarzania estrów kwasu cyklopropanokarboksylowego o wzorze 1, w którym wszystkie podstawniki mają wyżej podane znaczenie, polega na tym, że alkohol o wzorze 3 poddaje się reakcji z halogenkiem kwasu cyklopropanokarboksylowego o wzorze 4, w którym R_1 , R_2 , R_3 i R_4 mają wyżej podane znaczenie, a X oznacza atom chlorowca, w obecności czynnika wiążącego chlorowcowodór. Halogenek kwasowy o wzorze 4 jest łatwy do otrzymania na drodze reakcji odpowiedniego kwasu o wzorze 2, z halogenkiem, takim jak chlorek tionylu, fosgen lub halogenek fosforu.

Reakcja estryfikacji najkorzystniej zachodzi w temperaturze pokojowej lub w temperaturze poniżej pokojowej, korzystnie w środowisku obojętnego rozpuszczalnika i środka wiążącego chlorowcowodór. Jako środek wiążący chlorowcowodór stosuje się zwłaszcza trzeciorzędowe zasady organiczne, węglany metali alkalicznych lub węglany metali ziem alkalicznych.

Inny sposób wytwarzania estrów kwasu cyklopropanokarboksylowego o wzorze 1 polega na reakcji chlorowcowiązku o wzorze 5, w którym R_5 ma wyżej podane znaczenie, a X oznacza atom chlorowca, z solą nieorganiczną lub z solą trzeciorzędowej zasady organicznej i kwasu karboksylowego o wzorze 2. Reakcję prowadzi się korzystnie w środowisku obojętnego rozpuszczalnika, takiego jak aceton lub keton metyloizobutyloowy. Właściwemu przebiegowi reakcji sprzyja podwyższona temperatura.

Jeszcze inny sposób wytwarzania estrów kwasu cyklopropanokarboksylowego o wzorze 1 polega na

poddawaniu reakcji alkoholu o wzorze 3 z bezwodnikiem kwasu karboksylowego o wzorze 6, w którym R_1 , R_2 , R_3 i R_4 mają wyżej podane znaczenie. Reakcja ta korzystnie przebiega w środowisku obojętnego rozpuszczalnika, takiego jak toluen lub ksylen, pod chłodnicą zwrotną w temperaturze podwyższonej. Bezwodnik kwasowy stosowany jako produkt wyjściowy może być otrzymany przez ogrzewanie w wysokiej temperaturze pod chłodnicą zwrotną odpowiedniego kwasu karboksylowego o wzorze 2 z chlorkiem acetylu. Kwas odzyskany w reakcji estryfikacji przetwarza się na bezwodnik kwasowy i ponownie stosuje w procesie.

Ponadto estry kwasu cyklopropanokarboksylowego o wzorze 1 wytwarza się w ten sposób, że alkohol o wzorze 3 poddaje się reakcji z kwasem karboksylowym o wzorze 2, w obecności czynnika wiążącego wodę, takiego jak dwucykloheksylokarbodwuimid. Reakcja zachodzi łatwo w temperaturze pokojowej, korzystnie w środowisku obojętnego rozpuszczalnika, takiego jak benzen, toluen lub chlorek metylenu.

Przykładami alkoholi o wzorze 3, stosowanych do wytwarzania związków o wzorze 1 są następujące związki: alkohol 2,4-dwumetylobenzylowy, alkohol 3,4-dwumetylobenzylowy, alkohol 2,4,6-trójmetylobenzylowy, alkohol pięciometylobenzylowy, alkohol 3,4-trójmetylenobenzylowy, alkohol 3,4-czterometylenobenzylowy, alkohol 2-metylo-3,4-czterometylenobenzylowy, alkohol 2-metylo-4,5-trójmetylenobenzylowy, alkohol 4-allylobenzylowy, alkohol 2-metylo-4-allylobenzylowy, 2,6-dwumetylo-4-allylobenzylowy, alkohol 2,3,5,6-czterometylo-4-allylobenzylowy, alkohol 4-krotylobenzylowy, alkohol 4-(2'-metallilo)-benzylowy, alkohol 2,6-dwumetylo-4-(2'-metallilo)-benzylowy, alkohol 4-benzylbenzylowy, alkohol 4-(3'-metylobenzyl)-benzylowy, alkohol 4-(4'-metylobenzyl)-benzylowy, alkohol 4-(2'-metylobenzyl)-benzylowy, 4-(2',4'-dwumetylobenzyl)-benzylowy, 4-(2',4',6'-trójmetylobenzyl)-benzylowy, alkohol 4-(2'-furfurylo)-benzylowy, alkohol 4-(2'-tienylo)-benzylowy, alkohol 2,6-dwuchlorobenzylowy, alkohol 2,3,6-trójchlorobenzylowy, alkohol 2,3,5,6-czterochlorobenzylowy, alkohol pięciochlorobenzylowy, alkohol 2-benzyl-4-furfurylowy, alkohol 2-(2',4'-dwumetylobenzyl)-4-furfurylowy, alkohole 2-benzyl-5-furfurylowe, alkohol 4-benzyl-5-metylo-2-furfurylowy, alkohol 5-benzyl-2-metylo-3-furfurylowy, alkohol 2-metylo-3-furfurylowy, alkohol 5-metylo-3-furfurylowy, alkohol 2,5-dwumetylo-3-furfurylowy, alkohol 5-allylo-2-furfurylowy, alkohol 5-allylo-3-furfurylowy, alkohol 5-furfurylo-2-furfurylowy, alkohol 5-furfurylo-3-furfurylowy, alkohol 2-metylo-4,5-czterometyleno-3-furfurylowy, alkohol 3-metylo-4,5-benzo-2-furfurylowy, alkohol 4,5-benzo-2-furfurylowy i 4,5-benzo-3-furfurylowy.

Przykłady kwasów cyklopropanokarboksylowych o wzorze 2 są następujące: kwas 2,3,3-trójmetylocyklopropanokarboksylowy-1, kwas 2,2,3,3-czterometylocyklopropanokarboksylowy-1, kwas 2,3,3-trójmetylo-2-etylocyklopropanokarboksylowy-1, kwas 2,3,3-trójmetylo-2-cyklopropanokarboksylowy-1, kwas 2,3,3-trójmetylo-2-fenilocyklopropanokarboksylowy-1, 2,3,3-trójmetylo-2-(4'-metylofenylo)-cyklopropanokarboksylowy-1, kwas 2,3,3-trójmetylo-2-

-(4'-metoksyfenilo)-cyklopropanokarboksylowy - 1, kwas 2,3,3-trójmetrylo-2-(2',4'-dwumetylofenilo)-cyklopropanokarboksylowy-1, 2,2-dwumetylo-3,3-dwumetylocyklopropanokarboksylowy-1, kwas 2,2-dwumetylo-3-etylo-3-fenylcyklopropanokarboksylowy - 1, kwas 2,2,3-trójmetrylocyklopropanokarboksylowy-1, kwas 2,2,3,3-czterometrylocyklopropanokarboksylowy-1, kwas 2,2,3-trójmetrylo-3-etylocyklopropanokarboksylowy-1, 2,2-dwumetylo-3,3-dwumetylocyklopropanokarboksylowy-1, kwas 2,2,3,3-czterometrylocyklopropanokarboksylowy-1, 2,2,3-trójmetrylo-3-fenylcyklopropanokarboksylowy, 2,2-dwumetylo-3-fenylcyklopropanokarboksylowy, 2,2,3-trójmetrylo-3-(p-tolilo)-cyklopropanokarboksylowy i 2,2,3-trójmetrylo-3-(p-anizylo)-cyklopropanokarboksylowy.

Estry kwasów cyklopropanokarboksylowych o wzorze 1 występują w postaci stereoizomerów. Przykładami związków o wzorze 1 stosowanych zgodnie z wynalazkiem są następujące związki: ester 2,4-dwumetylobenzylowy kwasu 2,2,3,3-czterometrylocyklopropanokarboksylowego-1 o wzorze 7, ester 3,4-czterometrylenobenzylowy kwasu 2,2,3,3-czterometrylocyklopropanokarboksylowego-1 o wzorze 8, ester 4-benzylbenzylowy kwasu 2,2,3,3-czterometrylocyklopropanokarboksylowego-1 o wzorze 9, ester 2,3,6-trójchlorobenzylowy kwasu 2,2,3,3-czterometrylocyklopropanokarboksylowego-1 o wzorze 10, ester 5-benzyl-3-furylometylowy kwasu 2,2,3,3-czterometrylocyklopropanokarboksylowego-1 o wzorze 11, ester 4,5-benzo-2-furylowy kwasu 2,2,3,3-czterometrylocyklopropanokarboksylowego o wzorze 12, ester 4-allilobenzylowy kwasu 2,2,3,3-czterometrylocyklopropanokarboksylowego-1 o wzorze 13, ester 4-(4'-metylobenzyl)-benzylowy kwasu 2,2,3,3-czterometrylocyklopropanokarboksylowego-1 o wzorze 14, ester 2,6-dwumetylo-4-allilobenzylowy kwasu 2,2,3,3-czterometrylocyklopropanokarboksylowego-1 o wzorze 15, ester 4-(2'-metyloallilo)-benzylowy kwasu 2,2,3,3-czterometrylocyklopropanokarboksylowego-1 o wzorze 16, ester 2,5-dwumetylo-4-allilobenzylowy kwasu 2,2,3,3-czterometrylocyklopropanokarboksylowego-1 o wzorze 17, ester 3-metylo-2-furfurylowy kwasu 2,2,3,3-czterometrylocyklopropanokarboksylowego-1 o wzorze 18, ester 2-metylo-4-benzyl-3-furylometylowy kwasu 2,2,3,3-czterometrylocyklopropanokarboksylowego-1 o wzorze 19, ester 4-allilobenzylowy kwasu 2,3,3-trójmetrylo-2-fenylcyklopropanokarboksylowego-1 o wzorze 20, ester 3,4-czterometrylenobenzylowy kwasu 2,3,3-trójmetrylo-2-fenylowego-1 o wzorze 21, ester 3,4-czterometrylenobenzylowy kwasu 2,3,3-trójmetrylocyklopropanokarboksylowego-1 o wzorze 22, ester 3,4-czterometrylenobenzylowy kwasu 2,3,3-trójmetrylo-2-etylocyklopropanokarboksylowego o wzorze 23, ester 5-benzyl-3-furylometylowy kwasu 2,3,3-trójmetrylo-2-etylocyklopropanokarboksylowego-1 o wzorze 24, ester 3,4-czterometrylenobenzylowy kwasu 2,2,3-trójmetrylo-3-(p-tolilo)-cyklopropanokarboksylowego-1 o wzorze 25, ester 2,4,6-trójmetrylobenzylowy kwasu 2,2,3,3-czterometrylocyklopropanokarboksylowego-1 o wzorze 26, ester 3,4-trójmetrylenobenzylowy kwasu 2,2,3,3-czterometrylocyklopropanokarboksylowego-1 o wzorze 27, ester 5-(2'-tienylo)-3-furylometylowy kwasu 2,2,3,3-czterometrylocyklopropanokarboksylowego-1 o wzorze 28, ester 5-alli-

lo-2-furfurylowy kwasu 2,2,3,3-czterometrylocyklopropanokarboksylowego-1 o wzorze 29, ester 5-allilo-3-furylometylowy kwasu 2,2,3,3-czterometrylocyklopropanokarboksylowego-1 o wzorze 30, ester 5-(2'-furfurylo)-2-furylometylowy kwasu 2,2,3,3-czterometrylocyklopropanokarboksylowego-1 o wzorze 31, ester 5-(2'-furfurylo)-3-furylometylowy kwasu 2,2,3,3-czterometrylocyklopropanokarboksylowego-1 o wzorze 32, ester 4-(2'-furfurylo)-benzylowy kwasu 2,2,3,3-czterometrylocyklopropanokarboksylowego-1 o wzorze 33, ester 5-(2',4'-dwumetylobenzyl)-3-furylometylowy kwasu 2,2,3,3-czterometrylocyklopropanokarboksylowego-1 o wzorze 34, ester 2,3,4,5,6-pięciochlorobenzylowy kwasu 2,2,3,3-czterometrylocyklopropanokarboksylowego-1 o wzorze 35, ester 2,3-dwuchlorobenzylowy kwasu 2,2,3,3-czterometrylocyklopropanokarboksylowego-1 o wzorze 36, ester 2,6-dwuchlorobenzylowy kwasu 2,2,3,3-czterometrylocyklopropanokarboksylowego-1 o wzorze 37, ester 2,6-dwumetylo-4-allilobenzylowy kwasu 2,2,3,3-czterometrylocyklopropanokarboksylowego-1 o wzorze 38, ester 4-allilobenzylowy kwasu 2,3,3-trójmetrylo-2-etylocyklopropanokarboksylowego-1 o wzorze 39, ester 4-(2'-tionylo)-benzylowy kwasu 2,2,3,3-czterometrylocyklopropanokarboksylowego-1 o wzorze 40, ester 5-benzyl-3-furylometylowy kwasu 2,2,3,3-trójmetrylocyklopropanokarboksylowego-1 o wzorze 41, ester 5-benzyl-3-furylometylowy kwasu 2,2,3,3-czterometrylocyklopropanokarboksylowego-1 o wzorze 42, ester 5-benzyl-3-furylometylowy kwasu 2,3,3-trójmetrylo-2-fenylcyklopropanokarboksylowego-1 o wzorze 43, ester 2,5-dwumetylo-3-furylometylowy kwasu 2,2,3,3-czterometrylocyklopropanokarboksylowego-1 o wzorze 44.

Do wytwarzania postaci użytkowych środków owadobójczych według wynalazku stosuje się rozcieńczalniki powszechnie używane do wytwarzania znanych środków zawierających piretryny. Preparaty olejowe, pyliste, aerozole, emulsje, proszki zwilżalne, granulki, sznurki dymiące przeciw komarom oraz inne preparaty fumigacyjne wytwarza się znanymi metodami. Środki według wynalazku mogą być też stosowane w innych postaciach, takich jak pyły trujące i preparaty stałe zmieszane ze środkami nęcącymi szkodliwe owady. Środki te stosuje się tak samo jak znane preparaty zawierające piretryny.

Związki o wzorze 1 mogą być mieszane po dwa lub więcej, a działanie owadobójcze preparatów według wynalazku może być zwiększone przez dodatek synergetyków dla piretryn, takich jak α -[2-(2-butoksyetoksy)-etoksy]-4,5-metylenodwuoksy-2-propylotoluen dalej zwany butoksydem piperonyiu, lub 1,2-metylenodwuoksy-4-[2-oktylosulfinylo]-propylo-benzen, dalej zwany sulfoksydem. Przy wytwarzaniu sznurów dymiących przeciw komarom efekt owadobójczy omawianych związków może być zwiększony przez dodatek kwasu 3,4-metylenodwuoksybenzoesowego, 2,6-dwu-III-rz.butylo-4-metylofenolu, kwasu parabenzenodwukarboksylowego, kwasu meta-benzenodwukarboksylowego, kwasu p-III-rz.butylbenzoesowego, 1-metylo-2-karboksy-4-izopropylcykloheksanonu-3, kwasu 3-metoksy-4-hydroksybenzoesowego albo 2-izopropyl-4-acetylobutanokarboksylowego.

Do środka według wynalazku, w zależności od jego przeznaczenia, można wprowadzać szereg innych, znanych składników czynnych, takich, jak insektycydy typu piretryn, owadobójcze związki fosforoorganiczne, takie jak 0,0-dwumetylo-0-(3-metylo-4-nitrofenylo)-tiofosforan, zwany dalej „Sumithonem”, 0,0-dwumetylo-2,2-dwuchlorowinylofosforan, zwany dalej DDVP, 0,0-dwumetylo-0-(2-izopropyl-4-metylo-6-pyrimidynylo)-fosforotioanian, zwany dalej „Diazinonem” lub 0,0-dwumetylo-0-4-metylo-10-tio-m-tolilotiofosforan, zwany dalej „Baytexem”, insektycydy będące pochodnymi chlorowcowymi węglowodorów, takie, jak 1,1,1-trójkloro-2,-bis-(p-chlorofenylo)-etan zwany dalej „DDT” lub 1,2,3,4,5,6-sześcioklorocykloheksan zwany dalej „BHC”, a także insektycydy typu karbaminianów. Środki według wynalazku mogą również zawierać co najmniej jedną substancję sterylizującą i/lub przynajmniej jeden związek nicienobójczy i/lub przynajmniej jeden rodzaj nawozu sztucznego.

W przykładach I, II, III i XLIV-L podano wyniki prób badań właściwości owadobójczych związków o wzorze 1, a w pozostałych przykładach omówiono środki według wynalazku. Części podane w przykładach, o ile nie zaznaczono inaczej, oznaczają części wagowe.

Przykład I. Związki o wzorach 7-44 oraz substancje wzorcowe wymienione w tablicy 1 rozpuszcza się pojedynczo w nafcie, w celu uzyskania preparatów olejowych o stężeniach substancji czynnych przedstawionych w tablicy 1. 5 ml każdego z preparatów rozpyla się pojedynczo w czasie 10 sekund w aparacie Campbella, opisanym w Soap and Sanitary Chemicals, tom. 14, nr 6 na stronie 119, (1938). Po upływie 20 sekund od chwili zakończenia rozpylania otwiera się zastawki i wpuszcza do komory około 100 sztuk dorosłych much domowych, które pozostają pod wpływem preparatu w ciągu 10 minut. Następnie przenosi się muchy do komory obserwacyjnej i oblicza ilość porażonych owadów. Po upływie około 24 godzin ustala się liczbę żywych i martwych osobników w celu wyliczenia stosunku porażenia i stosunku śmiertelności. Wyniki przedstawia tablica 1. Związek określony w tablicy nazwą „ftalatryna” jest estrem N-metylo-3,4,5,6-czterohydroftalimidowym kwasu chryzantemowego.

Tablica 1

Związek czynny	Stężenie substancji aktywnej w %	Stosunek porażenia po upływie 10 minut w %	Stosunek śmiertelności po upływie 24 godzin w %
1	2	3	4
wzór 7	0,2	0	53
wzór 8	0,5	0	89
wzór 9	0,5	0	75
wzór 10	0,2	30	86
wzór 11	0,05	100	100
wzór 12	0,5	0	43
wzór 13	0,2	0	100
wzór 14	0,5	0	77

dalszy ciąg tablicy 1

	1	2	3	4
5	wzór 15	0,2	0	100
	wzór 16	0,5	0	94
	wzór 17	0,5	0	100
	wzór 18	0,5	0	75
	wzór 19	0,2	50	92
	wzór 20	0,2	0	95
10	wzór 21	0,5	0	80
	wzór 22	1,0	0	78
	wzór 23	0,5	0	51
	wzór 24	0,1	100	100
	wzór 25	0,5	0	77
15	wzór 26	0,5	0	42
	wzór 27	0,5	0	85
	wzór 28	0,2	100	100
	wzór 29	0,1	50	92
	wzór 30	0,15	80	98
20	wzór 31	0,05	80	95
	wzór 32	0,1	100	100
	wzór 33	0,5	0	65
	wzór 34	0,2	100	100
	wzór 35	0,2	100	98
25	wzór 36	0,5	0	47
	wzór 37	0,5	70	72
	wzór 38	0,2	0	90
	wzór 39	0,5	0	100
	wzór 40	0,5	0	55
30	wzór 41	0,2	100	100
	wzór 42	0,2	100	100
	wzór 43	0,2	100	100
	wzór 44	0,5	0	60
35	piretryna	0,2	100	90
	alletryna	0,2	100	65
	ftalatryna	0,2	100	85

Przykład II. Związki o wzorach 10, 11, 13 i 15 oraz odpowiadające im estry monokarboksylowych kwasów chryzantemowych, a mianowicie ester 2,3,6-trójklorobenzylowy kwasu chryzantemowego, ester 5-benzyl-3-furylometylowy kwasu chryzantemowego, ester 4-allylobenzylowy kwasu chryzantemowego i ester 2,6-dwumetylo-4-allylobenzylowy kwasu chryzantemowego przeprowadza się w preparaty olejowe. Preparaty te stosuje się według przepisu podanego w przykładzie I w celu wyliczenia stosunków śmiertelności much przy 3 stosowanych koncentracjach preparatów. Opierając się na otrzymanych wynikach wylicza się efekt owadobójczy dla poszczególnych związków i przedstawia go w postaci LC 50, to jest stężenia, przy którym następuje śmierć 50% owadów. Wyniki przedstawia tablica 2.

Tablica 2

Związek	LC 50 (%)	Stosunek skuteczny
1	2	3
związek o wzorze 10	0,085	1,5
ester 2,3,6-trójklorobenzylowy kwasu chryzantemowego	0,12	1,0

1	2	3
związek o wzorze 11	0,0035	1,4
ester 5-benzylo-3-furylo-metylowy kwasu chryzantemowego	0,005	1,0
związek o wzorze 13	0,043	1,3
ester 4-allylobenzylo-wy kwasu chryzantemowego	0,055	1,0
związek o wzorze 15	0,029	1,3
ester 2,6-dwumetylo-4-allylobenzylowy kwasu chryzantemowego	0,037	1,0

Przykład III. Związek o wzorze 11 i odpowiadający mu ester monokarboksylowego kwasu chryzantemowego, to jest ester 5-benzylo-3-furylo-metylowy kwasu chryzantemowego, rozpuszcza się oddzielnie w odwonionej nafcie, w celu otrzymania 0,20% preparatów olejowych. Do komory szklanej o wymiarach 700×700×700 mm wpuszcza się około 20 dorosłych okazów muchy domowej, po czym rozpyla się w komorze 0,7 ml preparatu przy pomocy szklanego rozpylacza pracującego pod ciśnieniem 1,3 atm. Ustala się liczbę porażonych owadów w czasie, a wyniki przedstawia tablica 3, w której KT50 oznacza czas potrzebny do porażenia 50% owadów. Czas podany jest w tablicy 3 w minutach i sekundach.

Przykład IV. 0,4 części związku o wzorze 7 rozpuszcza się w nafcie dopełniając do 100 części, w celu otrzymania 0,40% preparatu olejowego.

Przykład V. 0,4 części związku o wzorze 8 rozpuszcza się w nafcie dopełniając do 100 części otrzymując 0,40% preparat olejowy.

Przykład VI. 10 części związku o wzorze 8, 10 części preparatu Sorpol SM-200 i 80 części ksyleny miesza się aż do otrzymania koncentratu emulgującego.

Przykład VII. 5 części związku o wzorze 8, 5 części Sumithionu, 20 części Sorpolu SM-200 i 70 części ksyleny miesza się aż do uzyskania jednorodnego koncentratu emulgującego.

Przykład VIII. 0,3 części związku o wzorze 9 i 1,5 części butoksydu piperonylu rozpuszcza się

w nafcie i uzupełnia objętość do 100 części, otrzymując preparat olejowy.

Przykład IX. 10 części związku o wzorze 10, 20 części preparatu Sorpol 2020 i 70 części ksyleny miesza się do rozpuszczenia, otrzymując koncentrat dający się emulgować.

Przykład X. 0,2 części związku o wzorze 10 i 0,5 części Sumithionu rozpuszcza się w nafcie i dopełnia nią do 100 części, otrzymując preparat olejowy.

Przykład XI. 0,1 części związku o wzorze 11 rozpuszcza się w nafcie i dopełnia naftą do 100 części, otrzymując olejowy preparat o zawartości 0,10% substancji czynnej.

Przykład XII. 0,4 części związku o wzorze 11, 6 części ksyleny i 8,6 części odwonionej nafty miesza się i ładuje do bombki aerosolowej. Po dołączeniu do niej części zaworowej ładuje się do bombki pod ciśnieniem 85 części cieczy niskowrzącej, takiej jak freon, monomer chlorku winylu lub skroplone frakcje gazowe naftowe. Otrzymuje się preparat aerosolowy.

Przykład XIII. 0,6 g związku o wzorze 11 rozpuszcza się w 20 ml metanolu, po czym roztwór miesza się i homogenizuje z nośnikiem dla sznurków dymiących przeciw komarom, składających się z 5 części proszku tabu, 3 części pulpy pyretum i 1 części mączki drzewnej. Po wyparowaniu metanolu proszek zarabia się wodą i ugniata a następnie formuje sznurki dymiące i suszy.

Przykład XIV. 1 część związku o wzorze 11 rozpuszcza się w 20 częściach acetonu. Roztwór miesza się z 99 częściami ziemi okrzemkowej przesianej przez sito o 300 oczkach na cm², uciera starannie w moździerzu i odparowuje aceton, otrzymując preparat do opylania.

Przykład XV. 10 części związku o wzorze 11, 10 części preparatu Sorpol SM-200 i 80 części ksyleny miesza się aż do rozpuszczenia, otrzymując koncentrat dający się emulgować.

Przykład XVI. 0,02 części związku o wzorze 11 i 0,15 części naturalnego piretrum rozpuszcza się w nafcie i dopełnia naftą do 100 części, otrzymując preparat olejowy.

Przykład XVII. 0,02 części związku o wzorze 8 i 0,2 części ftalotryny rozpuszcza się w nafcie i dopełnia naftą do 100 części, otrzymując preparat olejowy.

Tablica 3

Związek	38"	53"	1'15"	1'45"	2'30"	3'30"	5'	7'	10'	KT50
związek o wzorze 11	3,0	7,0	16,9	35,7	71,3	86,2	93,2	94,1	100	120
ester 5-benzylo-3-furylo-metylowy kwasu chryzantemowego	0	1,0	4,0	10,0	32,0	63,0	79,0	93,1	99,0	190

Przykład XVIII. 0,04 części związku o wzorze 11, 0,36 części ftalatriyny, 6 części ksyleny i 8,9 części odwonionej nafty miesza się aż do rozpuszczenia i ładuje do bombki aerozolowej. Po dołączeniu do niej części zaworowej ładuje się do bombki pod ciśnieniem 85 części cieczy niskowrzącej, takiej jak freon, monomer chlorku winylu lub skroplone naftowe frakcje gazowe. Otrzymuje się preparat aerozolowy.

Przykład XIX. 0,1 części związku o wzorze 11 i 0,5 części butoksydu piperonylu rozpuszcza się w nafcie i dopełnia naftą do 100 części, otrzymując preparat olejowy.

Przykład XX. 0,4 części związku o wzorze 11, 13,6 części odwonionej nafty i 1 część preparatu Atmosemulator miesza się i mieszaninę emulguje z 50 częściami wody. Zemulgowaną mieszaninę ładuje się do bombki aerozolowej wraz z 35 częściami mieszaniny odwonionego butanu i odwonionego propanu w stosunku 3:1, otrzymując wodny preparat aerozolowy.

Przykład XXI. 0,2 części związku o wzorze 11 rozpuszcza się w odpowiedniej ilości chloroformu i otrzymany roztwór nakłada równomiernie na powierzchnię płytki azbestowej o wymiarach $2,5 \times 1,5 \times 0,3$ cm, po czym odparowuje się chloroform. Na tak przygotowaną płytkę nakłada się inną płytkę azbestową o tych samych wymiarach, otrzymując owadobójczą płytkę fumigacyjną do nagrzewania na kuchence elektrycznej. Jako nośnika włóknistego można używać, poza azbestem, sprasowany materiał ognioodporny o równej efektywności jak azbest.

Przykład XXII. 5 części związku o wzorze 11, 5 części Toyoligninu CT i 90 części GSM Clay miesza się i uciera w móżdżerzu. Następnie dodaje się 10% wody, miesza i granuluje w granulatore, po czym suszy na powietrzu, otrzymując preparat w postaci granulek.

Przykład XXIII. 0,2 części związku o wzorze 13 rozpuszcza się w nafcie i dopełnia naftą do 100 części, otrzymując preparat olejowy o 0,2% zawartości substancji czynnej.

Przykład XXIV. 1 g związku o wzorze 13 rozpuszcza się w 20 ml metanolu. Roztwór miesza się i homogenizuje z 99 g nośnika dla sznurków dymiących przeciw komarom, składającego się z 5 części proszku tabu, 3 części pulpy pyretrum i 1 części mączki drzewnej. Po odparowaniu metanolu mieszaninę miesza się z 150 ml wody i ugniata, a następnie formuje sznurki dymiące i suszy je na powietrzu.

Przykład XXV. 5 części związku o wzorze 13, 5 części BHC, 20 części Sorpolu 2020 i 10 części ksyleny miesza się w celu otrzymania koncentratu emulgującego.

Przykład XXVI. 0,2 części związku o wzorze 13, 0,2 części DDVP rozpuszcza się w nafcie i dopełnia naftą do 100 części, otrzymując preparat olejowy.

Przykład XXVII. 0,2 części związku o wzorze 15 rozpuszcza się w nafcie i dopełnia naftą do 100 części, otrzymując preparat olejowy o 0,2% zawartości substancji czynnej.

Przykład XXVIII. 10 części związku o wzorze 20, 20 części Sorpolu 2020 i 70 części ksyleny miesza się aż do otrzymania jednorodnego koncentratu emulgującego.

5 Przykład XXIX. 0,3 części związku o wzorze 24 rozpuszcza się w nafcie i dopełnia naftą do 100 części, otrzymując preparat olejowy.

Przykład XXX. 0,2 części związku o wzorze 28 rozpuszcza się w nafcie i dopełnia naftą do 100 części, otrzymując preparat olejowy.

Przykład XXXI. 0,4 części związku o wzorze 29 rozpuszcza się w nafcie i dopełnia naftą do 100 części, otrzymując preparat olejowy.

10 Przykład XXXII. 0,5 g związku o wzorze 30 rozpuszcza się w 20 ml metanolu i otrzymany roztwór dodaje do 99,5 g nośnika dla sznurków dymiących, składającego się z 5 części proszku tabu, 3 części pulpy pyretrum i 1 części mączki drzewnej, po czym miesza się starannie. Po odparowaniu metanolu pozostałość miesza się z 150 ml wody, ugniata, formuje sznurki dymiące i suszy na powietrzu.

Przykład XXXIII. 15 części związku o wzorze 31, 10 części Sorpolu SM-200 i 75 części ksyleny miesza się do rozpuszczenia składników, otrzymując koncentrat dający się emulgować.

Przykład XXXIV. 20 części związku o wzorze 32 i 5 części Sorpolu SM-200 miesza się starannie i do mieszaniny dodaje 75 części talku przesianego przez sito o 300 oczkach na cm^2 , po czym całość uciera w móżdżerzu. Otrzymuje się preparat w postaci proszku dającego się zwilżać.

Przykład XXXV. 0,2 części związku o wzorze 34 rozpuszcza się w nafcie i dopełnia naftą do 100 części, otrzymując preparat olejowy.

Przykład XXXVI. 0,5 części związku o wzorze 37 rozpuszcza się w nafcie i dopełnia naftą do 100 części, otrzymując preparat olejowy.

Przykład XXXVII. 20 części związku o wzorze 37, 20 części Sorpolu SM-200 i 60 części ksyleny rozpuszcza się miesząc. Otrzymuje się koncentrat dający się emulgować.

Przykład XXXVIII. 0,3 części związku o wzorze 39 i 1,5 części butoksydu piperonylu rozpuszcza się w nafcie i dopełnia naftą do 100 części. Otrzymuje się preparat olejowy.

Przykład XXXIX. 0,2 części związku o wzorze 41 rozpuszcza się w nafcie i dopełnia naftą do 100 części, otrzymując preparat olejowy.

50 Przykład XL. 5 części związku o wzorze 43, 20 części Sorpolu 2020 i 75 części ksyleny miesza się i rozpuszcza, otrzymując jednorodny koncentrat dający się emulgować.

Przykład XLI. 0,5 części związku o wzorze 33 rozpuszcza się w nafcie i dopełnia naftą do 100 części, otrzymując preparat olejowy.

Przykład XLII. 25 części związku o wzorze 42 i 5 części Sorpolu SM-200 miesza się starannie. Mieszaninę uciera się z 70 częściami talku przesianego przez sito o 300 oczkach na cm^2 , a po dalszym ucieraniu otrzymuje się proszek dający się zwilżać.

Przykład XLIII. Po 0,5 części związków o wzorach 12, 13, 18, 22, 25, 32 lub 40 miesza się z 2,0 częściami butoksydu piperonylu i otrzymane

mieszaniny rozpuszcza się w nafcie w ilości dopełniającej do 100 części. Otrzymuje się preparaty olejowe poszczególnych wymienionych związków.

Przykład XLIV. Po 25 części związku o wzorze 16, 17, 19, 21, 23, 26, 27, 31, 34 i 36 miesza się z 15 częściami Sorpolu SM-200 i 60 częściami ksylenu, otrzymując koncentraty dające się emulgować

Przykład XLV. Do komory szklanej o wymiarach 70×70×70 cm wpuszcza się około 20 okazów dorosłych północnych komarów domowych. 1 g każdego ze sznurków przeciw komarom otrzymanych w sposób podany w przykładach XIII, XXIV i XXXII zapala się z obu końców i umieszcza w środku komory. Następnie obserwuje się i liczy porażone komary w czasie w celu wyliczenia KT 50, to jest czasu w jakim poraża się 50% okazów. Wyniki przedstawione są w tablicy 4.

Tablica 4

Preparat owadobójczy	KT 50 min' sek"
Sznurek przeciw komarom z przykładu XXXVIII	12'00"
Sznurek przeciw komarom z przykładu XLIX	13'30"
Sznurek przeciw komarom z przykładu LVII	15'00"
Sznurek z zawartością 0,5% alletriny	11'30"

Przykład XLVI. Do komory szklanej o wymiarach 70×70×70 cm wpuszczono około 20 dorosłych północnych komarów domowych. Za pomocą szklanego rozpylacza do komory wtryskiwano pod ciśnieniem 1,3 atm 0,7 ml preparatów otrzymanych w sposób podany w przykładach XI, XXIX, XXXI i XXXVIII. Następnie obliczano ilość komarów porażonych w czasie w celu obliczenia wartości KT 50. Wyniki przedstawiono w tablicy 5.

Tablica 5

Preparat owadobójczy	KT50 (sekund)
Według przykładu XI	280
Według przykładu XXIV	260
Według przykładu XXXI	220
Według przykładu XXXVIII	300
Preparat olejowy zawierający 0,2% alletriny	145

Przykład XLVII. Działanie owadobójcze na dorosłych osobnikach muchy domowej sprawdzono stosując aerozole otrzymane w sposób opisany w przykładach XII, XVIII i XX w komorze Peet-Grady'ego, opisanej w Soap and Chemical Specialties Blue Book, 1965. Wyniki są przedstawione w tablicy 6.

Tablica 6

Preparat owadobójczy	Ilość rozpylona w mg/170 litrów	% porażonych owadów w czasie			Śmiertelność owadów w %
		5 minut	10 minut	15 minut	
Aerazol według przykładu XII	650	3,0	27,0	80,0	80,0
Aerazol według przykładu XVIII	650	9,2	44,9	75,6	63,3
Aerazol według przykładu XX (na bazie wodnej)	625	6,7	40,7	82,0	82,0
Preparat OTA	650	20,7	41,3	75,0	43,7

Przykład XLVIII. Koncentrat emulgujący lub proszek zwilżalny otrzymany według przepisów w przykładach: VII, IX, XV, XXV, XXVIII, XXXIII, XXXIV, XXXVII i XL dopełniano wodą do żądanej koncentracji przedstawionej w tablicy 7 w postaci części na milion w przeliczeniu na składnik czynny. 200 ml każdego z badanych środków owadobójczych wlewano do zlewek na 300 ml i do każdej wpuszczano 30 dorosłych larw domowego komara północnego. Po upływie doby obserwowano larwy i określano liczbę martwych i żywych sztuk w celu wyliczenia wielkości LC 50, to jest stężenia, przy którym następuje śmiertelne porażenie 50% owadów. Wyniki przedstawia tablica 7,

Tablica 7

Preparat owadobójczy	LC 50 (części na milion)
Według przykładu VII	0,012
Według przykładu IX	0,008
Według przykładu XV	0,012
Według przykładu XXV	0,08
Według przykładu XXVIII	0,16
Według przykładu XXXIII	0,18
Proszek zwilżalny według przykładu XXXIV	0,12
Koncentrat według przykładu XXXVII	0,02
Koncentrat według przykładu XL	0,20
Preparat Sumithion dający się emulgować	0,01
Alletryna	0,105

Przykład XLVIII. Preparat olejowy otrzymany w sposób podany w przykładach: X, XVI, XVII i XXVI rozpryskiwano równomiernie na po-

wierzchni sklejkę drewnianej stosując 50 ml preparatu na 1 m² sklejkę i suszono w powietrzu. Na powierzchni sklejkę po stronie natryskanej ustawiono pierścień szklany pokryty po wewnętrznej stronie masłem. Do przestrzeni ograniczonej pierścieniem wpuszczono 10 okazów dorosłych karaczana prusaka i pozostawiono na 24 godziny. Po upływie tego czasu liczono porażone i śmiertelnie porażone owady. Wyniki przedstawia tablica 8.

Tablica 8

Preparat owadobójczy według przykładu	% porażonych owadów
X	100
XVI	100
XVII	90
XXVI	100

Przykład XLIX. W naczyniu Wagnera 1:50.000 wysadzano pędy ryżowe po upływie 45 dni od ich zasiania. Pędy opylano preparatem otrzymanym w sposób podany w przykładzie XIV w ilości 300 mg na naczynie, po czym przykrywano płytkę siatką. Pod siatkę wpuszczono 30 dorosłych okazów zielonego skoczka ryżowego. Po upływie 24 godzin liczono żywe i martwe sztuki. Wyniki przedstawiono w tablicy 9.

Tablica 9

Preparat owadobójczy	% zabitych owadów
Preparat pylisty według przykładu XIV	100
Preparat pylisty zawierający 1,5% Malathionu	100

Przykład L. W naczyniu Wagnera 1:50.000 wysadzono pędy ryżowe po upływie 45 dni od zasiania. Pędy opryskiwano emulsjami otrzymanymi przez odpowiednie rozcieńczenie wodą koncentratów emulgujących otrzymanych według przykładów VII, IX, XV, XXVIII i XXXVII, stosując 10 ml emulsji na naczynie. Naczynia przykryto siatką, a pod siatkę wpuszczono 30 dorosłych okazów zielonego skoczka ryżowego. Po upływie 24 godzin liczono żywe i martwe sztuki. Wyniki przedstawia tablica 10.

Tablica 10

Preparat owadobójczy	% zabitych owadów
1	2
Koncentrat dający się emulgować według przykładu VII	100
Koncentrat dający się emulgować według przykładu IX	90
Koncentrat dający się emulgować według przykładu XV	100

	1	2
5	Koncentrat dający się emulgować według przykładu XXVIII	100
	Koncentrat dający się emulgować według przykładu XXXVII	100
10	50% koncentrat emulgujący Malathionu rozcieńczony 2000 razy	100

Koncentraty wymienione w tablicy 10 na 4 pierwszych pozycjach stosowano w rozcieńczeniu 400-krotnym, a koncentrat według przykładu XXXVII w rozcieńczeniu 800-krotnym.

Zastrzeżenia patentowe

1. Środek owadobójczy, **znamienny tym**, że jako substancję czynną zawiera co najmniej jeden ester kwasu cyklopropanokarboksylowego o ogólnym wzorze 1, w którym R₁ oznacza atom wodoru, niższy rodnik alkilowy lub rodnik fenyłowy, ewentualnie podstawiony niższym rodnikiem alkilowym lub grupą alkoksylową, R₂, R₃ i R₄ oznaczają niższe rodniki alkilowe, R₅ oznacza rodnik fenyłowy, furyłowy lub benzofuryłowy, przy czym rodnik fenyłowy i furyłowy może być podstawiony niższym rodnikiem alkilowym, atomem chlorowca, rodnikiem alkenylowym, alkilenowym, benzylowym, rodnikiem benzylowym podstawionym niższym rodnikiem alkilowym, grupą tienylową lub furfurylową, a grupa benzofurylowa może być podstawiona niższym rodnikiem alkilowym.

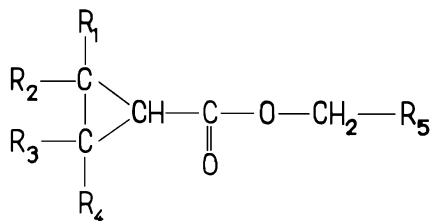
2. Środek według zastrz. 1, **znamienny tym**, że zawiera dodatek znanej substancji stanowiącej synergetyk dla piretrynu, takiej jak α-[2-(2-butoksyetoxy)-etoksy]-4,5-metylenodwuoxy-4-[2 - (oktylo-sulfinylo)-propylo]-benzen.

3. Środek według zastrz. 1, **znamienny tym**, że stosowany w postaci sznura dymiącego przeciwko komarom, oprócz co najmniej jednego związku o wzorze ogólnym 1, w którym wszystkie symbole mają znaczenie podane w zastrz. 1, zawiera przynajmniej jeden związek taki jak kwas 3,4-metylenodwuoxybenzoesowy, 2,6-dwu-III-rz.butylo-4-metylofenol, kwas para-benzenodwukarboksylowy, kwas meta-benzenodwukarboksylowy, kwas para-III-rz.butylbenzoesowy, 1-metylo-2-karboksy-4-izopropylcykloheksanon-(3), kwas 3-metoksy-4-hydroksybenzoesowy, kwas 2-izopropyl-4-acetylo-walerianowy.

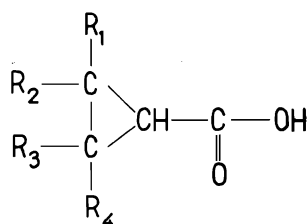
4. Środek według zastrz. 1, **znamienny tym**, że zawiera dodatek co najmniej jednego ze związków z grupy środków owadobójczych typu piretrynu i/lub przynajmniej jednego ze składników z grupy insektycydów fosforoorganicznych obejmującej 0,0-dwumetylo-0-(3-metylo-4-nitrofenylo)tiofosforan, 0,0-dwumetylo-0-(4-metylotio-m-tolilo)tiofosforan, 0,0-dwumetylo-2,2-dwuchlorowinylofosforan i 0,0-dwuetylo-0-(2-izopropyl-4-metylo-6-pirydylo)fosforotioian i/lub przynajmniej jednego ze środków owadobójczych pochodnych chlorowcowych węglowodorów takich jak 1,1,1-trójkloro-2,2-bis-parachlorofenylo etan lub 1,2,3,4,5,6-sześcioklorocykloheksan i/lub przynajmniej jednego insektycy-

du typu karbaminianów i/lub przynajmniej jedną substancję sterylizującą i/lub przynajmniej jeden

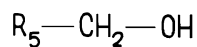
związek nicieniobójczy i/lub przynajmniej jeden rodzaj sztucznego nawozu.



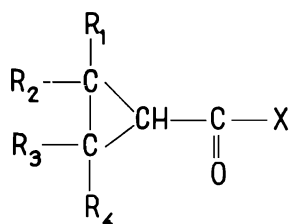
Wzór 1



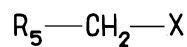
Wzór 2



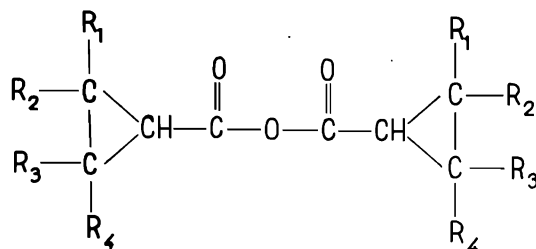
Wzór 3



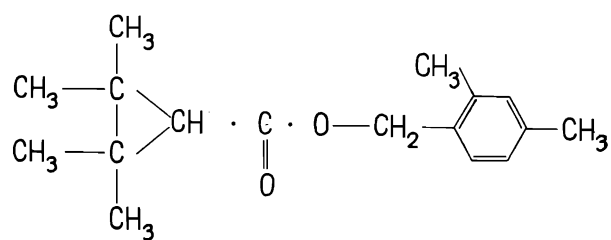
Wzór 4



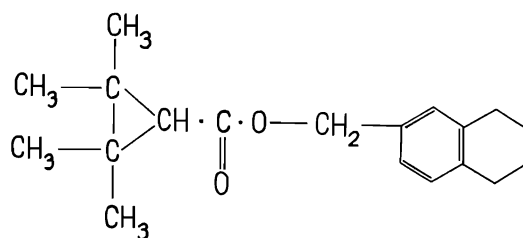
Wzór 5



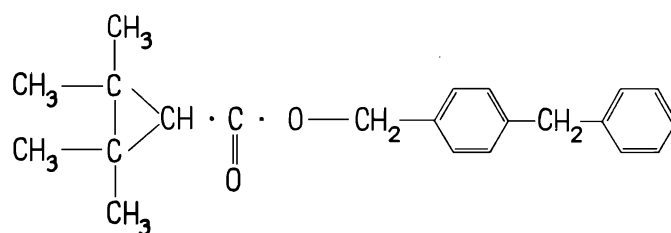
Wzór 6



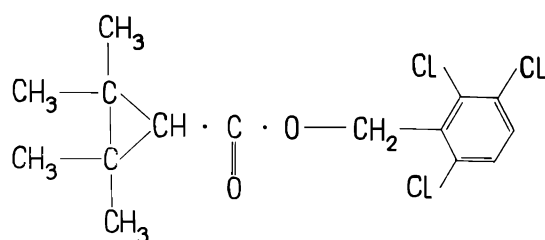
Wzór 7



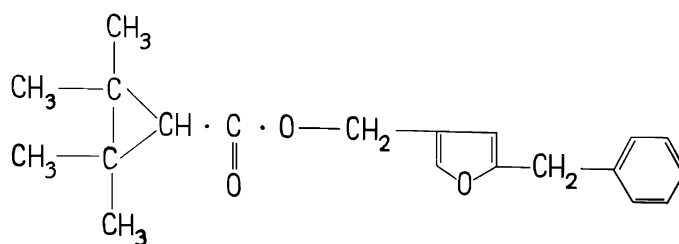
Wzór 8



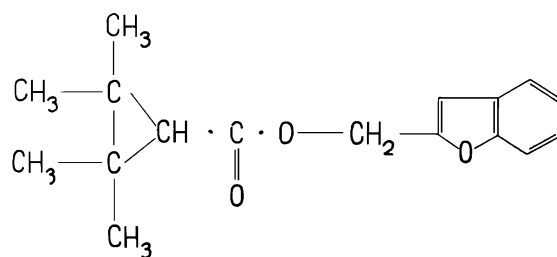
Wzór 9



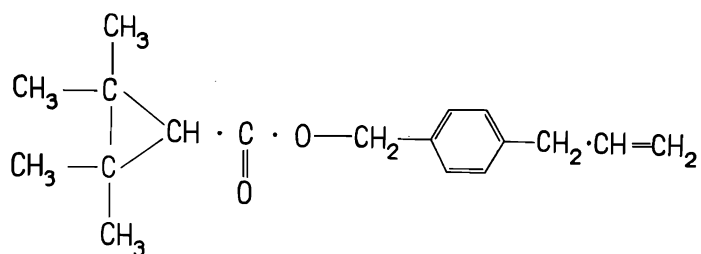
Wzór 10



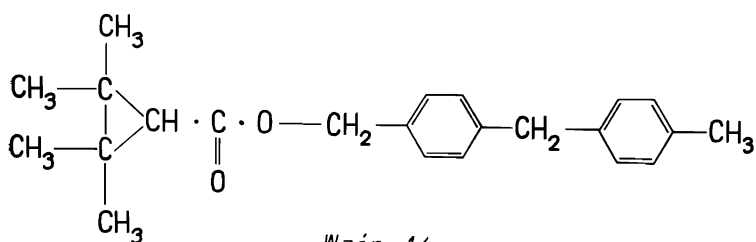
Wzór 11



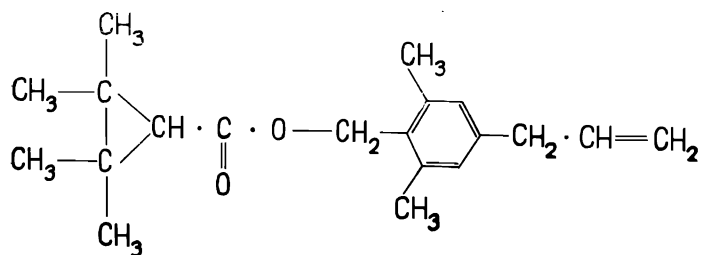
Wzór 12



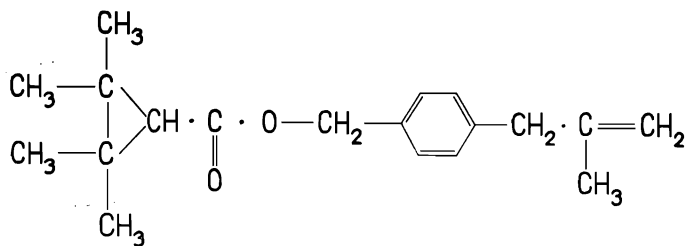
Wzór 13



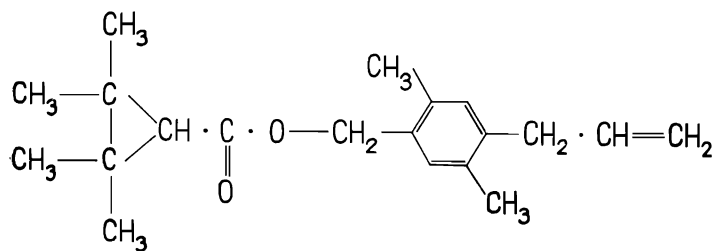
Wzór 14



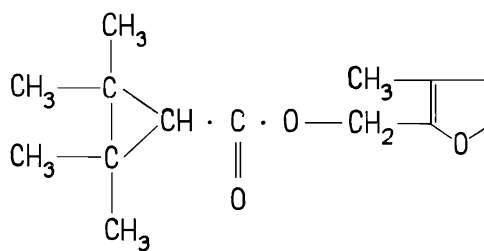
Wzór 15



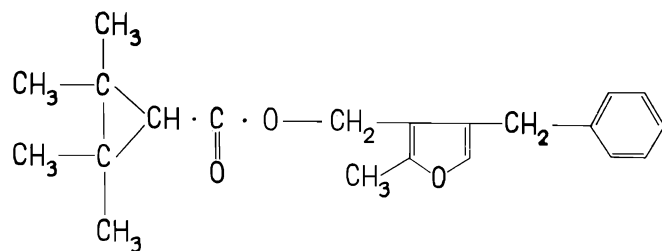
Wzór 16



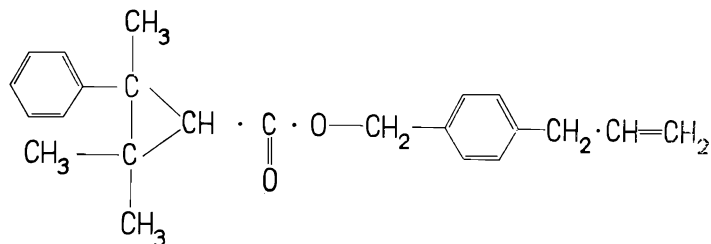
Wzór 17



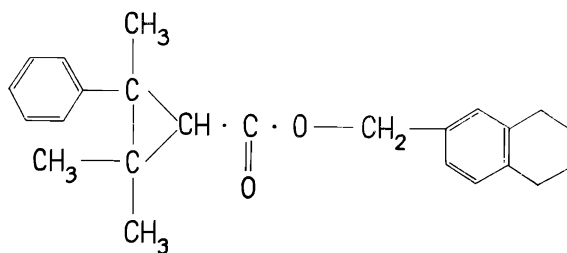
Wzór 18



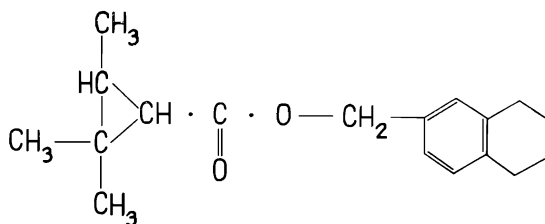
Wzór 19



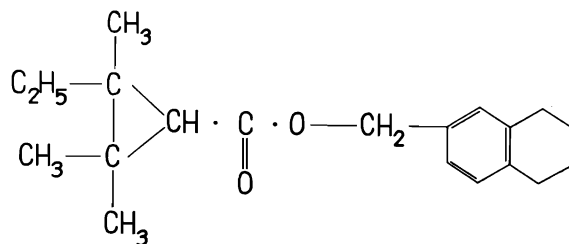
Wzór 20



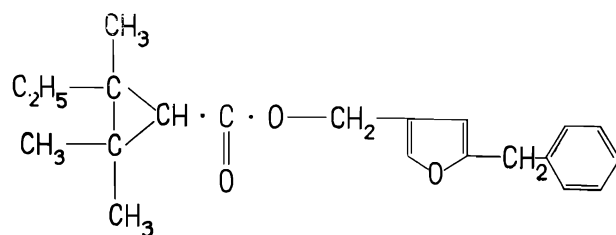
Wzór 21



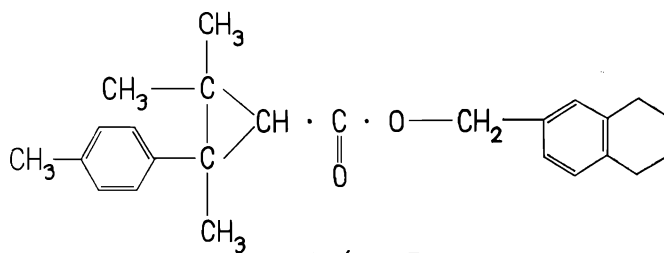
Wzór 22



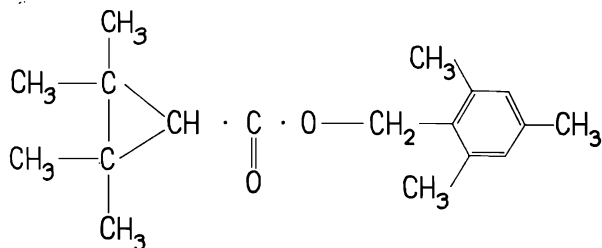
Wzór 23



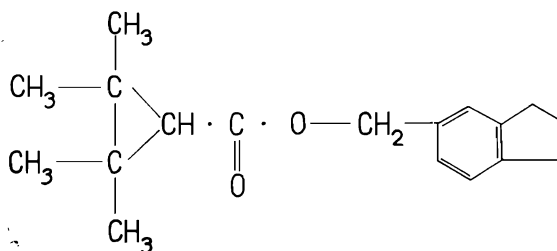
Wzór 24



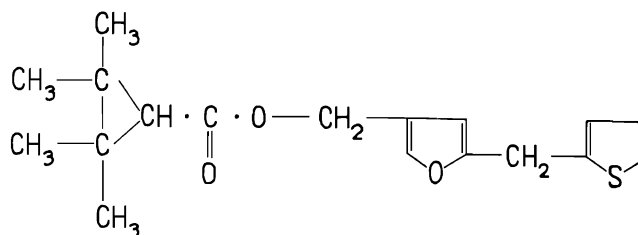
Wzór 25



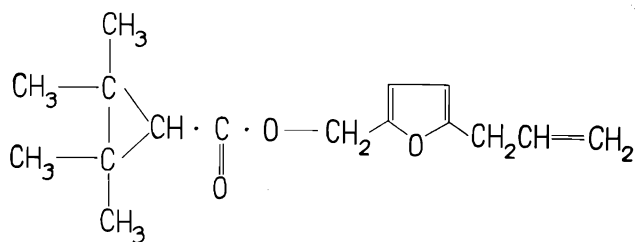
Wzór 26



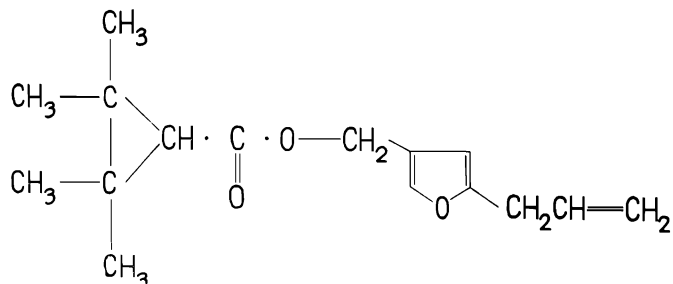
Wzór 27



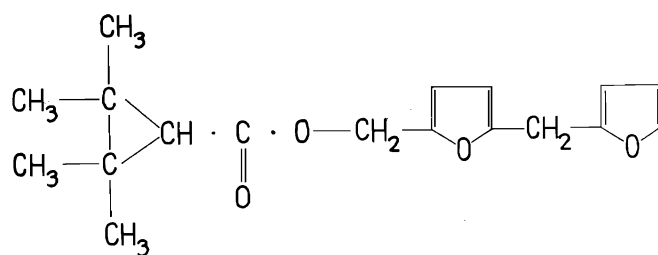
Wzór 28



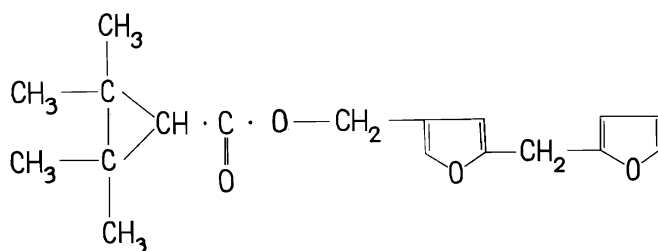
Wzór 29



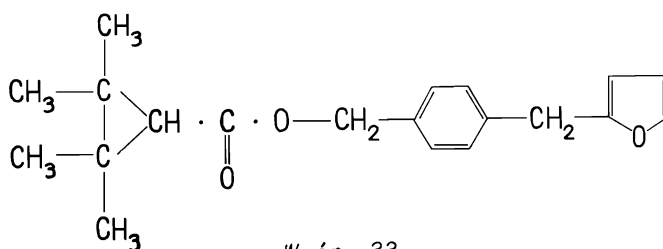
Wzór 30



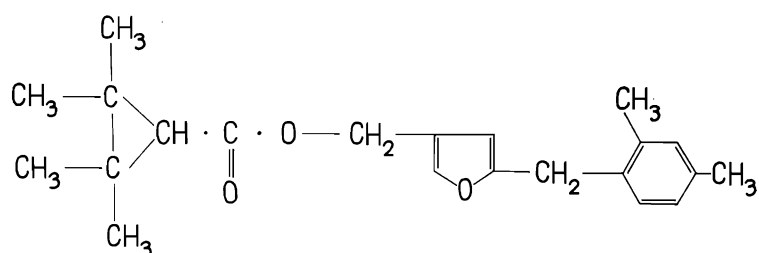
Wzór 31



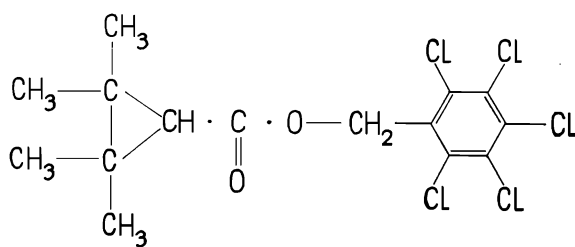
Wzór 32



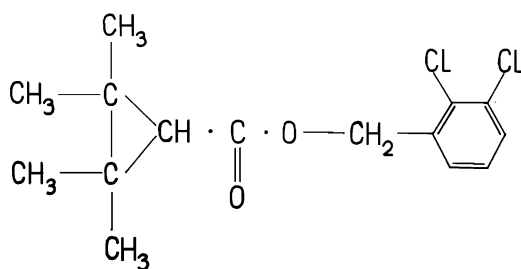
Wzór 33



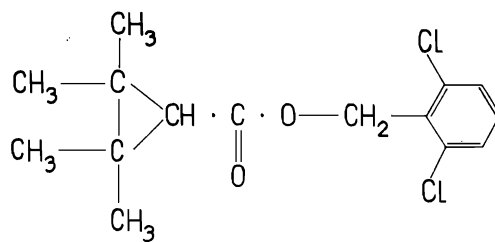
Wzór 34



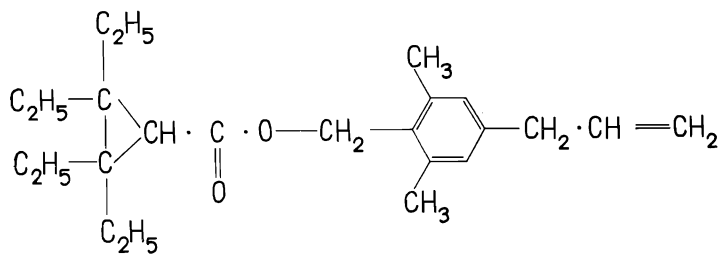
Wzór 35



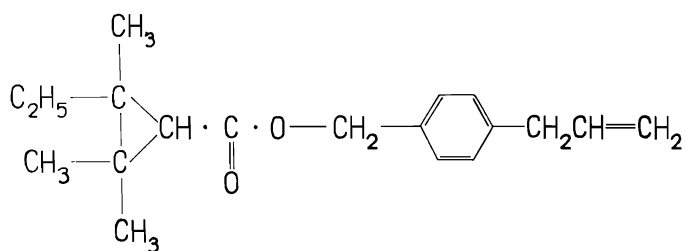
Wzór 36



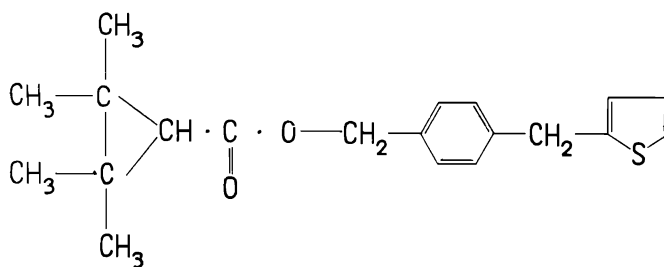
Wzór 37



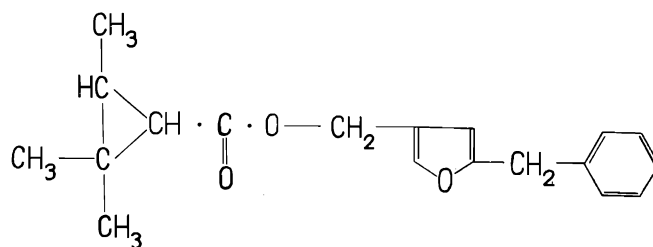
Wzór 38



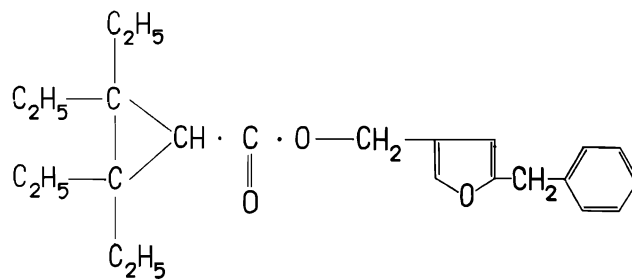
Wzór 39



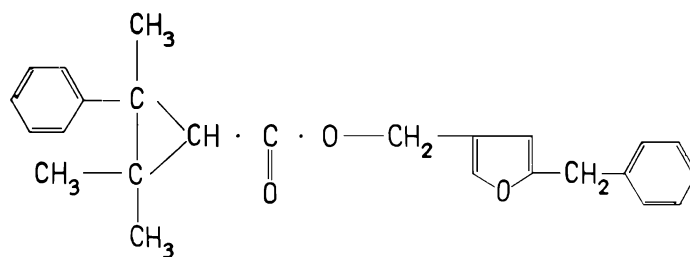
Wzór 40



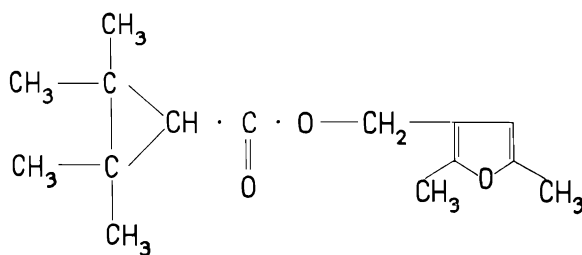
Wzór 41



Wzór 42



Wzór 43



Wzór 44