[19]中华人民共和国专利局

[51]Int.Cl[6]
C08L 27/06
C08K 5/49 C08J 5/00

[12] 发明专利申请公开说明书

[21] 申请号 96110640.9

[43]公开日 1997 年 8 月 27 日

[11] 公开号 CN 1157837A

[22]申请日 96.7.9

[30]优先权

[32]95.7.10 [33]JP[31]173411/95

[71]申请人 住友化学工业株式会社

地址 日本大阪

[72]发明人 永松龙弘 中田博纪
久米孝典 樱井雅

[74]专利代理机构 中国国际贸易促进委员会专利商标事务所

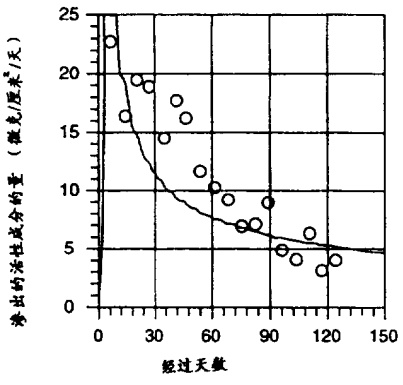
代理人 任宗华

权利要求书 2 页 说明书 19 页 附图页数 1 页

[54]发明名称 树脂组合物及其模制品

[57]摘要

所提供的是通过控制可挥发性低的活性化合物的渗移使活性化合物的利用得到改进的树脂组合物，以及由此树脂组合物得到的模制品。该树脂组合物含有 100 重量份的树脂，0.01—200 重量份的活性化合物,和 0.1—100 重量份的在 20℃的蒸汽压力为 0.001 毫米汞柱或更高的可挥发的增塑剂。可挥发的增塑剂在 20℃的蒸汽压（P1）和活性化合物在 20℃的蒸汽压（P2）满足公式：P1/P2>2。



权 利 要 求 书

1.一种树脂组合物，它含有 100 重量份的树脂，0.01 - 200 重量份的活性化合物和 0.1 - 100 重量份的可挥发的增塑剂，可挥发的增塑剂在 20 ℃的蒸汽压为 0.001 毫米汞柱或更高，可挥发的增塑剂在 20 ℃的蒸汽压（P1）和活性化合物在 20 ℃的蒸汽压（P2）满足公式：P1/P2≥2 。

2.权利要求 1 的树脂组合物，其中，可挥发的增塑剂是一种在室温（23 ℃）下为液体的酯。

3.权利要求 1 的树脂组合物，其中，活性化合物在 20 ℃的蒸汽压低于 0.01 毫米汞柱。

4.权利要求 3 的树脂组合物，其中，活性化合物至少是下列试剂之一：杀虫剂、杀螨剂、拒斥剂、杀菌剂、杀霉剂、防污剂、除草剂、植物生长调节剂、真皮治疗剂、防锈剂、润滑剂、抗粘剂、表面活性剂和抗静电剂。

5.权利要求 3 的树脂组合物，其中，活性化合物至少是下列试剂之一：杀虫剂、杀螨剂、拒斥剂、杀菌剂、杀霉剂和防污剂。

6.权利要求 4 的树脂组合物，其中，活性化合物至少是下列之一的杀虫活性化合物：拟除虫菊酯化合物、有机磷化合物、氨基甲酸酯化合物和保幼激素化合物。

7.权利要求 5 的树脂组合物，其中，杀虫活性化合物是拟除虫菊酯化合物和/或保幼激素化合物。

8.权利要求 5 的树脂组合物，其中，杀虫活性化合物是氨基甲酸酯化合物和/或保幼激素化合物。

9.权利要求 1 的树脂组合物，其中，树脂是聚氯乙烯树脂。

10.权利要求 7 的树脂组合物，其中，还含有 0.1 - 200 重量份的在 20 ℃的蒸汽压低于 0.0001 毫米汞柱的增塑剂。

11.权利要求 1 或 8 的树脂组合物，其中，还含有 0.1-100 重量份的渗移加速剂。

12.权利要求 10 的树脂组合物，其中，可挥发的增塑剂在 20

℃的蒸汽压（P1）和活性化合物在20℃的蒸汽压（P2）满足公式:P1/P2≥5。

13.权利要求9的树脂组合物，其中，渗移加速剂是羧酸。

14.由权利要求1－8和10－12中任何一种树脂组合物制得的模制品。

15.模制权利要求5的树脂组合物获得的动物颈圈。

16.模制权利要求5的树脂组合物获得的动物耳塞。

17.模制权利要求5的树脂组合物获得的动物奖牌。

18.用由模制权利要求1的树脂组合物获得的模制品控制活性化合物渗移的方法。

19.用权利要求12的模制品控制栖居于动物身体表面的害虫的应用。

说　　明　　书

树脂组合物及其模制品

李发明涉及可提供模制品的树脂组合物，在其中，具有低挥发性的活性化合物从模制品中释出的速率受到控制，从而含于其中的活性化合物的利用得到改进。本发明还涉及由树脂组合物得到的模制品。更具体地说，本发明涉及提供模制品的树脂组合物，模制品在封闭条件下可牢固保持其中的活性化合物，在开放条件下释出适量的活性化合物，从而改进了活性化合物的利用。本发明还涉及由树脂组合物得到的模制品。

在树脂中含有活性化合物的树脂组合物和由此组合物制得的模制品是已知的，并由于可以相当廉价地得到各种形状的模制品，所以在广泛领域得到应用。按照这些已知的技术，活性化合物由于蒸发或渗到模制品表面（即所谓渗移）而缓慢释出，从而显示了其效果。

在活性化合物挥发性低的情况下，活性化合物几乎不会由于蒸发而释出，而主要由渗移而释出。当保持在模制品中的活性化合物的量超过其在模制品中的饱和溶解量（超饱和量）时就会出现渗移。这种现象是超饱和部分（＝所加的活性化合物量－活性化合物在模制品中的饱和溶解量）随时间而迁移到模制品的表面，直到超饱和部分都到达表面。因此，在由含有活性化合物的树脂组合物制成的模制品情况下，活性化合物含量超过饱和溶解量时，随着时间，活性化合物渗移到模制品的表面，但由于活性化合物在树脂中的饱和溶解量是固定的，所以一般难于控制活性化合物从模制品的渗移速度或渗移的开始时间。此外，由于在活性化合物低于饱和溶解量时，活性化合物可相当牢固地保持在树脂中，所以在超饱和部分渗移后，基本上就不会有活性化合物从模制品中释出。

而且，在由含超过饱和溶解量的活性化合物的树脂组合物制得

的模制品情况下，在模制品贮存和保管期间，超饱和部分的活性化合物也会随时间而释出，这会引起渗移到模制品的表面，或沾污在贮存或保管期间同模制品接触的其它材料的表面。这不是希望的。而且，如果超饱和部分的活性化合物在贮存或保管期间释出，则活性化合物在发挥其原有的效果之前就沾到非目标的材料上（例如模制品的包装，在开始应用时装置模制品的人的手），结果，模制品释出活性化合物的时期就会短于所希望的时间，或者，在需要时，活性化合物却不再从模制品中释出。这样，就可能引起活性化合物用途的降低。

经广泛研究，本发明人发现，在由树脂中含有活性化合物和可挥发的增塑剂的树脂组合物制得的模制品中，挥发性低的活性化合物的渗移开始时间和渗移速度得到控制。从而，实现了本发明。

本发明提供的树脂组合物，含有 100 重量份的树脂，0.01 - 200 重量份的活性化合物，和 0.1 - 100 重量份的可挥发的增塑剂，后者在 20 ℃的蒸汽压为 0.001 毫米汞柱或更高。可挥发的增塑到在 20 ℃的蒸汽压（P1）和活性化合物在 20 ℃的蒸汽压（P2）满足公式：$P1/P2 \geq 2$。本发明还提供由此树脂组合物制得的模制品。

本发明涉及制得模制品的树脂组合物，特征在于，活性化合物渗移的开始时间或活性化合物的渗移速度得到控制。

图 1 和图 2 显示了实施例 12 中活性成分渗移量随时间的变化。

在本发明中，可挥发的增塑剂具有将活性化合物牢固保留在树脂组合物中的作用，结果活性化合物在树脂组合物中的饱和溶解量比其在树脂中的饱和溶解量就有了增加。另外，在开放条件下，可挥发的增塑剂从得到的模制品中蒸发，随着模制品中可挥发增塑剂量的减少，活性化合物在模制品中的饱和溶解量也随之降低。

也就是说，在本发明中，活性化合物在树脂组合物中的饱和溶解量由于可挥发的增塑剂的作用而增加，在封闭条件下，活性化合物从由树脂组合物制得的模制品中渗移受到抑制。另一方面，在开放条件下，随着可挥发的增塑剂的蒸发，活性化合物在模制品中的

饱和溶解量随之降低。结果，可以实现活性化合物在超饱和态从模制品中渗移的独特的释放性能。此处所说的封闭条件是指在此条件下可挥发的增塑剂从模制品中蒸发的环境受到抑制，这种封闭条件可以通过用阻气材料将模制品密封而实现。

用于本发明的可挥发的增塑剂是在 20 ℃下蒸汽压至少为 0.001 毫米汞柱的有机化合物。从进一步加速活性化合物从模制品渗移的角度出发，更为优选的是具有蒸汽压 0.01 毫米汞柱或更高的有机化合物。最优选的是蒸汽压达 0.1 毫米汞柱或更高的有机化合物。可挥发的增塑剂的蒸汽压的上限是不严格的，但从可加工性的观点看，一般来说，增塑剂的沸点应高于树脂组合物的熔融模制温度。从这一观点来说，可挥发的增塑剂的蒸汽压上限一般为 100 毫米汞柱，从加工性的角度来说，10 毫米汞柱或更低是优选的，1 毫米汞柱或更低是特别优选的。然而，从前面提到的使活性化合物更牢固地保持在树脂组合物中的角度来说，更优选的是增塑剂同树脂和活性化合物应有良好的混溶性。

混溶性还可以溶解度或可混性表示，它是确定（饱和）溶解度的重要因子。混溶度或（饱和）溶解度可由溶解度参数或介电常数推测，但众所周知的下列测量方法可以提及。在聚氯乙烯中的溶解度可以通过用含有树脂、可挥发的增塑剂和活性化合物的试验板在可挥发的增塑剂不蒸发的条件下重复渗移试验加以测定（参考文献：“ Polyvinyl Chloride － The Basis and the Application －”，356 － 357 页（1988），编辑为 Kinki Kagaku Kyokai, Vinyl Bukai, 出版商为 Nikkan Kogyo Shinbunsha）。在聚烯烃和其它树脂中的溶解度也可以通过相似的方法测定。

可挥发的增塑剂可选自在室温（23 ℃）下为液体的酯（以后有时仅称为“液体）”。液体醇、液体酮、香料、动植物香精油等。作为液体酯的实例，特别应提到邻苯二甲酸酯、直链二元酸酯、磷酸酯等。用于本发明的适宜的可挥发的增塑剂的实例是己二酸二甲酯、戊二酸二甲酯、琥珀酸二甲酯、邻苯二甲酸二甲酯、邻苯二甲酸二乙酯、磷酸三乙酯、磷酸三丁酯、马来酸二甲酯、琥珀酸二甲

酯等。

从更牢固地保持活性化合物在树脂组合物中的角度以及使增塑剂可更牢固地保持在树脂组合物中的角度出发，每100重量份的树脂中可挥发的增塑剂用量是0.1－100重量份，更优选的为1－50重量份，进一步优选为5－30重量份。

用于本发明的活性化合物是一种有机化合物，它具有控制昆虫和杀虫、杀螨、拒斥、杀菌和杀霉、防污、除草、植物生长调节、真皮治疗、防锈、润滑、抗粘、表面活性、抗静电等作用。此化合物可单独使用或两种以上混合使用。用于本发明的活性化合物的蒸汽压是未加限制的，只要它满足在下文中提到的同可挥发增塑剂的蒸汽压的关系即可。但是为了防止由于在树脂组合物（熔融）加工阶段的蒸发而出现活性化合物的消失，则在20℃的蒸汽压优选应低于0.01毫米汞柱，更为优选的应低于0.001毫米汞柱，进一步优选的为蒸汽压低于0.0001毫米汞柱的低挥发性的有机化合物。

当控制昆虫或杀虫活性化合物用作活性化合物时，控制昆虫或杀虫活性化合物的实例是各种杀虫活性化合物、昆虫生长调节活性化合物等。具有提高控制昆虫化合物的效果作用的那些化合物（增效剂）可以共用。

作为这些杀虫活性化合物，至少一种化合物选自通常所用的杀虫剂，如拟除虫菊酯、苯基吡唑化合物、有机磷化合物、氨基甲酸酯化合物、保幼激素化合物等。拟除虫菊酯化合物的具体实例是苄氯菊酯丙烯除虫菊酯，d－丙烯除虫菊酯，dd－丙烯除虫菊酯，Parallethrin，Cyphenothrin，Fenothrin，d-Fenothrin，d-Resmethrin，Empenthrin，Fenvalerate，Fenpropathrin，Cyhalothrin，Cyfluthrin，Etofenprox，Tralomethrin，Esbiothrin，Transfluthrin，Terallethrin 等。有机磷化合物的具体实例是杀螟松，二溴磷，倍硫磷，杀螟腈，Chlorpyrifos，二嗪农，Calclofos，杀抗松等。氨基甲酸酯化合物的具体实例是methoxadiazon，残杀威、西维因，Fenobcarb等。昆虫生长调节化合物的具体实例是蒙五一五，Hydroprene，Diflubenzuron，Cyromazine，Fenoxycarb，

Lugenwron 等。增效剂的具体实例是增效醚， Sainepirin 、八氯二丙醚等。

作为杀螨活性化合物的实例，可提及如三氟甲磺酰苯胺化合物、拟除虫菊酯化合物等杀螨剂。

拒斥活性化合物是具有拒斥昆虫等作用的化合物，实例是拒斥剂，如 N， N－二乙基－间－三酰胺，菖烷－3， 4－二醇等。

作为杀菌、杀霉和防污活性化合物可以提到杀菌剂、杀真菌剂和防污剂，例如异噻唑啉化合物，如 N－苯基苯并异硫吡咯酮－3、吡啶基嘧啶化合物，如 4， 6－二甲基－2－（6－苯基吡啶－2－基）嘧啶、1， 4， 5， 6－四氢－4， 6－二氧1， 3， 5三嗪－2－羧酸和 Vinyzine。

作为具有除草作用，植物生长调节、真皮治疗、防锈、润滑、抗粘、表面活性、抗静电作用的活性化合物，可以提及市场上可购得的除草剂、植物生长调节剂、防锈剂、润滑剂、抗粘剂、表面活性剂、抗静电剂等。

用于本发明的可挥发增塑剂和活性化合物的混合物满足公式： P1/P2≥2 （其中 P1 代表在 20 ℃时可挥发增塑剂的蒸汽压， P2 代表在 20 ℃时活性化合物的蒸汽压）。如果 P1/P2<2，则由于可挥发的增塑剂的蒸汽压与活性化合物蒸汽压之差很小，活性化合物从模制品独特的释出性能，即上面提到的在开放条件下活性化合物的渗移也就变小。为了进一步提高独特的释出性能的效果， P1 和 P2 比值更优选应为 P1/P2≥5 ，进一步优选应为 P1/P2≥10 。P1/P2 的上限是不严格的，但一般为 10^{10}。

可挥发的增塑剂的量和活性化合物的量的比值可根据所要求的渗移特性和使用目的任意确定。例如，为了实现调节活性化合物渗移开始的时间，可用下述方法确定用量。即，为了使活性化合物的渗移刚好在使用开始后启动，应使可挥发的增塑剂量与活性化合物量的比值低至只有在可挥发的增塑剂稍加蒸发，树脂组合物中活性化合物的浓度就成为超饱和。又如，为了使活性化合物的渗移在开始使用一定时间后才启动，可挥发的增塑剂量与活性化合物量的

比值应高至，除非一定量的可挥发的增塑剂蒸发掉，否则活性化合物在树脂组合物中的浓度不会成为超饱和。活性化合物在树脂中的饱和溶解度可以用上述的测定可挥发的增塑剂的饱和溶解度的相同方法来测定。通过以前测定在模制品中可挥发的增塑剂剩余量随时间的变化，即可得到由蒸发引起的可挥发的增塑剂的递减量（蒸发量）。

除了上面提到的改变可挥发的增塑剂量与活性化合物量的比值的方法外，也可以通过改变可挥发的增塑剂的蒸汽压以调节活性化合物渗移的开始时间。即，为了早些开始活性化合物的渗移，可以使用具有较高蒸汽压的可挥发的增塑剂，为了晚些开始渗移，应使用较低蒸汽压的可挥发的增塑剂。而且，活性化合物开始渗移的时间也可以通过在下文提到的渗移加速剂的量来加以调节。用这些方法也可以达到渗移速率的调节。

如果利用 Higuchi 等人的准固定的假定（参考文献：Higuchi et al, “J. Pharm. Sci.”, Vol 50, 874 （1961））, 本发明的活性化合物的渗移速度正比于模制品的表面积、活性化合物和活性化合物超饱和部分的扩散系数的平方根。利用这种信息，当要控制活性化合物的渗移速度时，例如，如要增加渗色速度，可以增加活性化合物的超饱和部分。又如，还可以利用高蒸发速率的可蒸发的增塑剂提高渗移速度，例如，利用具有高蒸汽压力的可蒸发的增塑剂。

作为用于本发明的树脂，可以使用适于所用的活性化合物和适用于用途目的的那些树脂。具体的实例是聚烯烃，如聚乙烯 ，聚丙烯 ，乙烯同具有烯属不饱和键的有机羧酸衍生物的共聚物，如乙烯－醋酸乙烯酯共聚物和乙烯－甲基丙烯酸甲酯共聚物，热塑性树脂，如聚氯乙烯、聚乙烯醇、聚碳酸酯、聚酯、聚苯乙烯和聚甲基丙烯酸甲酯，热固性树脂，如聚氨基甲酸酯和环氧树脂，合成橡胶，如 SBR 和 EPDM 等。

从增加渗移速度角度来看，在这些树脂中较优选的是那些分子链活动性高、同活性化合物不会发生化学反应和玻璃化转变温度低

的树脂。尤其是，热塑性树脂在可成形性和经济效率方面是卓越的。此外，通过适当的选择热塑性树脂和添加剂可以在大范围内控制活性化合物的溶解度和扩散性。这样，作为控制活性化合物的渗移，热塑性树脂是较优选的。又如，在本发明的树脂组合物模制时为了抑制活性化合物或可挥发的增塑剂由于分解、蒸发到环境中和溶于冷水中造成的损失，应该选用能够在低于活性化合物和可挥发的增塑剂的沸点或分解温度下模制的热塑性树脂。

本发明的树脂组合物必要时还可含有渗移加速剂、除上面提到的可挥发的增塑剂以外的增塑剂（有时仅称为“增塑剂”）、稳定剂、填料、着色剂等。其中，渗移加速剂和增塑剂可适宜地用于通过改善活性化合物的渗移性能或改善渗移的活性化合物的散布效果而更有效地获得活性。渗移加速剂可用于改善活性化合物的可渗移性，如果活性化合物在树脂组合物中的扩散能力低的话，渗移加速剂可适宜于用于提高活性化合物的扩散能力。

作为渗移加速剂，优选的是那些在树脂组合物中扩散能力高而溶解度低，在可挥发的增塑剂中溶解度高的化合物。特别是，羧酸作为渗移加速剂是优选的，其典型的实例是脂肪酸，如月桂酸、十四烷酸、十六烷酸和硬脂酸，芳香族羧酸，如苯甲酸，二元羧酸，如酒石酸、富马酸和苹果酸，以及三元羧酸，如柠檬酸。另外的实例是硅氧烷化合物，如聚二甲基硅氧烷和聚甲基苯基硅氧烷，含氟的表面活性剂和磷酸酯，如在 JP－A5－194102 中公开的磷酸三苯酯。

渗移加速剂的用量可按照活性化合物渗移开始的时间任选地设定，但一般为每 100 重量份树脂用量 0.1－100 重量份，更优选为 1－50 重量份，进一步优选为 5－20 重量份。

如果用诸如聚氯乙烯，聚酯和聚乙烯醇作为本发明的树脂组合物的树脂，通常用于给予柔韧性和可加工性的增塑剂可以加到树脂组合物中。又如，当用诸如对活性化合物具有高可溶性的聚氯乙烯等树脂时，特别优选的是使用蒸汽压低于 0.0001 毫米汞柱并与树脂混溶性低的增塑剂。使用这种与树脂混溶性低的增塑剂，预期可

以降低活性化合物在树脂组合物中的饱和溶解度，进一步增加活性化合物的渗移性。作为这些增塑剂可以提到的是，例如己二酸二异壬酯、己二酸二异癸酯、壬二酸二－2－乙基己酯、癸二酸2－乙基己酯、环氧化豆油、脂肪族聚酯等，这些都是众所周知的同聚氯乙烯树脂混溶性低的增塑剂。

对每100重量份树脂这些增塑剂用量一般为0.1－200重量份，优选为5－100重量份，更优选为20－60重量份。

向树脂中加入活性化合物、可挥发的增塑剂等的方法未加限制。例如，可以使用混合机械，如班伯里混炼机、超混炼机和挤压机进行混合以得到粉或粒状的树脂组合物。

此外，通过后文提到的方法先模制既不含活性化合物也不含可挥发的增塑剂的模制品，并将得到的模制品浸入含活性化合物和可挥发的增塑剂的液体中，或用此液体涂敷模制品，以将活性化合物和可挥发的增塑剂吸收到模制品中，这样，活性化合物和可挥发的增塑剂被加到模制品中。

本发明的模制品的形状和模制方法不受限制，只要它是由上述的树脂组合物制得。根据使用条件、目的和用途，例如，作为动物颈圈、耳塞、奖牌等或网、纤维、无纺布片、薄膜等，此组合物被加工成各种形状，如棒、板、网、环、球、三角等。此处的耳塞是插到家畜的耳中的控制昆虫的制品，它能控制飞向动物的害虫，从而使动物处于健康状态。模制方法包括已知的方法，如注塑、挤压成形和压模。而且，根据目的，如改进使用的机械性能，增加模制品表面部件的活性化合物浓度以及改进加工性能，可以使用用于热塑性树脂的各种已知方法加工树脂组合物，如多层挤压成形、多色活塑、复合纺丝和挤压层压模制。

本发明的模制品的应用和应用方法不受限制，它特别适用于低可挥发性的活性化合物难于释出的用途和环境中。例如，根据活性化合物的活性或模制品的应用目的，模制品可用于获得控制昆虫和杀虫活性、杀霉和杀螨活性、防污活性、除草活性、植物生长调节活性、真皮治疗活性、防锈活性、润滑活性、抗粘活性、表面活性、

抗静电活性等。例如，可以用于含表面活性剂的抗粘薄膜、含抗静电剂的抗静电薄膜、含控制昆虫的活性成分（如动物的控制昆虫颈圈、动物的控制昆虫的耳塞等）的动物的控制昆虫设备等。

尤其是，因为本发明的模制品能够适当调节控制昆虫活性成分从模制品渗出的时间，所以，控制昆虫活性成分的应用是很多的，将控制昆虫的颈圈，控制昆虫的耳塞、控制昆虫的奖牌等（这些都是通过模制本发明的树脂组合物而制得的）加到动物身上可获得更高的控制昆虫的作用。

本发明更适宜用于低挥发性的活性化合物。此外，根据本发明，独特的释出行为可以如下实现，即在封闭条件下，活性化合物牢固地保持在树脂组合物中，在应用时，在开放条件下，活性化合物随可挥发的增塑剂蒸发而渗移。这样，活性化合物的利用能够得到改进，可稳定地长期得到卓越的活性。而且，可以调节活性化合物开始渗移的时间。

如上所述，本发明实现了由于渗移活性化合物从模制品的控制释放。控制释放的最终目的是在所希望的时间以所希望的量向所希望之处释放活性化合物以进一步增加活性化合物的作用。已经提出许多方法以实现控制释放，但根据本发明，可以使用一种由均匀分散有活性化合物和可挥发的增塑剂的树脂组合物制得的模制品来实现控制释放。本发明可以提供一简单而经济的卓越的控制释放方法。

下列的非限制性实施例将详细地解释本发明。

实施例 1

将原料加到约 30 ℃的超混炼机中，逐步加热到 130 ℃，并冷至约 80 ℃，得到粉状树脂组合物，此组合物的配方示于表 1。然后，用一热至 160 ℃的滚筒将组合物捏和 5 分钟，得到一块板。用一板式造粒机将板造粒。将得到的粒子在模温 180 ℃进行压模，得到长 8 厘米，宽 5.2 厘米，厚 3 毫米（表面积约 91 平方厘米）的板。将板在开放条件下悬挂在 35 ℃的循环炉中 3 天，然后，渗移到表面的成分用纸（由 Jujo Kimbury Co., Ltd, 制造的 KimwiPe）擦

去，并用天平精确称重，以得到在开放条件下的成分的渗移量。

同时，以用铝箔密封的状态将板在35℃下放置3天，然后用和上面相同的方法将渗移到表面的成分和粘到铝箔的成分擦去，并在封闭条件下精确称重，以测定渗移量。此外，为了知道在高温下贮存时的外观，用肉眼观察在贮存于封闭状态下50℃3天后板的外观。

将这些试验结果列于表3。与开放条件下对比实施例1的结果比较，可看到大量的渗移。而在封闭条件下，仅看到少量渗移。并且，贮存在封闭状态下板的外观是良好的。

实施例2

除了配方示于表1外，方法与实施例1相同。在开放条件和封闭条件下在35℃进行老化3天后，测定了渗移量。此外，用肉眼观察了在封闭状态于50℃贮存3天的板的外观。结果列于表3。在开放条件下与对比实施例2和3的结果比较，渗移量大，而在封闭条件下，仅有少量渗移，贮存于封闭状态下的外观良好。

对比实施例1－3

除了示于表1中的配方不同外，方法和实施例1相同。在开放条件和封闭条件下在35℃进行3天老化后测定了渗移量。此外，还肉眼观察了在封闭状态在50℃贮存3天的板的外观。结果列于表3。在开放条件下看到渗移，在开放条件下还观察到渗移量几乎相同。贮存在封闭状态下板的外观不好，大量成分粘在用作包装材料的铝箔上。

对比实施例4

除了用DOA（己二酸二辛酯）代替DIDA（己二酸二异癸酯）外，方法和对比实施例3相同。DOA是混溶性高于DIDA的增塑剂。在开放和封闭条件下在35℃下进行3天的老化后，测定了渗移量。此外，用肉眼观察了在封闭状态贮存于50℃下3天的板的外观。结果列于表3。在开放和封闭条件下基本上都未见到渗移。

实施例3－8

用一超混炼机得到表2中配方的粉末状树脂组合物。然后，在

模温180℃下将粉末注射模塑，得到动物颈圈形式的模制品，颈圈长35厘米，宽1厘米，厚3毫米（表面积约91平方厘米）。用和实施例1相同的方法，使得到的模制品在开放和封闭条件下在35℃进行老化3天，并测定渗移量。此外，用肉眼观察了在封闭状态在50℃贮存3天的模制品的外观。结果列于表3。观察到在开放条件下有大量渗移，而在封闭条件下仅有少量渗移，在封闭状态贮存的模制品的外观良好。

对比实施例5

除了示出于表2中的配方不同外，方法和实施例3相同。在开放和封闭条件下于35℃进行3天的老化后，测定了渗移量。此外，用肉眼观察了在封闭状态于50℃下贮存3天的板的外观。结果列于表3。在开放条件下有渗色。在开放条件下还发现渗移量几乎相同。在封闭状态下贮存的板的外观不佳。

实施例9

将在实施例6所用的模制品在23℃和35℃进行老化28天，在这期间，每7天测定一次渗移量。结果列于表4。当重复地擦去渗出的成分时与对比实施例5比较，在开放条件下观察到大量渗移，而在封闭条件下仅有少量渗移。用气体色谱法对在开放条件下老化14天后渗出的成分的组成进行分析后发现，在23℃ SUM为32%、DIDA56%，异硬脂酸12%，在35℃时SUM30%，DIDA58%，异硬脂酸12%。

对比实施例6

将用于对比实施例5的模制品在23℃和35℃老化28天，在此期间，每隔7天测定一次渗移量。结果列于表5。当重复地擦去渗出的成分时，在开放条件下有渗移，但在封闭条件下观察到几乎相同的渗移量。贮存在封闭状态的板的外观不佳，大量成分粘在用作包装材料的铝箔上。当成分重复被擦去时，渗移量常减少。用气体色谱法对在开放条件下老化14天后渗出的成分的组成进行分析后发现，在23℃下SUM31%，DIDA69%，35℃ SUM36%，DIDA64%。

表 1

		实施例 1	对比实施例 1	实施例 2	对比实施例 2	对比实施例 3	对比实施例 4
树脂	树脂 A	100	100	100	100	100	100
活性化合物	EXM	47	47	32	32	32	32
可挥发的增塑剂	DBAM	55	0	0	0	0	0
	TEP	0	0	20	0	0	0
增塑剂	DIPA	0	0	55	55	55	
	DOA						55
渗移加速剂	硬脂酸	5	5	10	10	0	0
稳定剂	0-130P	5	5	5	5	5	5
	LBZ-793L	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5
	硬脂酸钡	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4
颜料	氧化钛	1.14	1.14	1.14	1.14	1.14	1.14

表 2

		实施例 3	对比实施例 5	实施例 4	实施例 5	实施例 6	实施例 7	实施例 8
树脂	树脂 A	90	90	90	90	90	90	90
树脂	树脂 B	10	10	10	10	10	10	10
活性化合物	EXM	0	0	0	0	0	0	28.9
	SUM	32	32	32	32	32	28.9	0
	SLV	0	0	0	0	0	4.6	4.6
可挥发的增塑剂	TEP	20	0	20	20	20	19	19
增塑剂渗移	DIDA	55	55	55	55	55	55	55
渗移加速剂	硬脂酸	10	0	0	0	0	0	0
	十四烷酸	0	0	10	0	0	0	0
	十六烷酸	0	0	0	10	0	0	0
	异硬脂酸	0	0	0	0	10	10	10
稳定剂	0-130P	5	5	5	5	5	5	5
	LBZ-793L	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5
	硬脂酸钡	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4

表 3

	在 35 ℃ 3 天后的渗移量（毫克/91 厘米^2）		比值：（开放条件下的渗移量/封闭条件下的渗移量）	在封闭状态于 50 ℃ 贮存 3 天后的外观
	开放条件	封闭条件		
实施例 1	54.6	0.1	426	良好
对比实施例 1	28.1	30.0	1	不佳
实施 2	129.0	1.7	79	良好
对比实施例 2	101.9	108.5	1	不佳
对比实施例 3	21.2	36.1	1	不佳
对比实施例 4	2.1	1.8	1	良好
实施例 3	33.0	3.0	11	良好
对比实施例 5	26.0	31.0	1	不佳
实施例 4	156.0	12.0	13	良好
实施例 5	33.1	1.2	28	良好
实施例 6	34.0	0.9	38	良好
实施例 7	117.3	1.0	117	良好
实施例 8	124.3	1.3	96	良好

表 4　实施例 9 中渗移量的变化

擦去次数	经过天数	在 23 ℃放置			在 35 ℃放置		
		开放条件	封闭条件	比值	开放条件	封闭条件	比值
1	7	25.2	1.1	23	63.6	2.3	28
2	14	27.7	2.8	10	64.8	2.6	25
3	21	27.0	2.6	10	75.3	2.5	30
4	28	31.4	4.7	7	77.8	2.8	28
总计		111.3	11.2	10	281.5	10.2	28

表 5　对比实施例 6 中渗移量的变化

擦去次数	经过天数	在 23 ℃放置			在 35 ℃放置		
		开放条件	封闭条件	比值	开放条件	封闭条件	比值
1	7	6.6	6.3	1	42.5	42.5	1
2	14	4.6	4.8	1	37.6	33.6	1
3	21	4.0	4.3	1	31.6	30.8	1
4	28	4.0	3.8	1	30.2	34.1	1
总计		19.2	19.2	1	141.9	141.2	1

实施例 10

除了异硬脂酸是 8 份以外，用和实施例 8 相同的方法。在 35 ℃每 3 天测量一次渗移量（毫克/厘米^2）。结果列于表 6。

实施例 11

除了异硬脂酸是 4 份外，重复实施例 10，结果示于表 6。

表 6　在 35 ℃渗移量的变化（毫克/91 厘米^2）

擦去次数	经过天数	开放条件		封闭条件	
		实施例 10	实施例 11	实施例 10	实施例 11
1	3	101	3	1.5	1.4
2	6	124	65	0.8	0.3
3	9	88	71	1.1	0.6

在实施例 10 中，在开放条件下经 3 天后已见到渗移。而在实施例 11 中，3 天后未发现渗移，6 天后发现渗移。由实施例 10 和实施例 11 比较可看出，通过降低渗移加速剂用量可以实现控制释放。

实施例 12

除了异硬脂酸是 6 份外，用和实施例 8 相同方法获得本发明的树脂模制品。

此模制品作为动物的颈圈显示卓越的效果。

此外，将此模制品悬挂在保持于 35 ℃的循环型恒温室中，约每一周用纸（由 Jujo Kimbury Co., Ltd.制造的 Kimwipe）擦试样的两边。然后用甲醇提取纸，将提出物稀释并用液体色谱进行活性成分的定量分析以测定重复擦抹时的渗移量。渗出到项圈表面的 Sumithlin 和 Sumilav 量随时间的变化示于图 1 和图 2。将液体色谱测定的量除以表面积（91厘米^2)和从上一次擦抹经过的天数(原则为 7 天）计算渗移量。

因为连续约 4 个月看到活性成分的渗移，所以可以认为，模制品作为昆虫控制制品，如动物的颈圈、耳塞和奖牌，长达 4 月以上是有效的。

在实施例和对比实施例中所用的主要材料如下：

<树脂>

树脂A：聚氯乙烯〔由Sumitomo Chemical Co., Ltd.制造的Sumilit（平均聚合度：1300；悬浮聚合产品）〕。

树脂B：聚氯乙烯〔由Sumitomo Chemical Co., Ltd.制造的"Sumilit"（平均聚合度：1100；乳液聚合产品）〕。

<活性化合物>

Permethrin：〔由Sumitomo Chemical Co., Ltd.制造的"Exmine"（EXM），在20℃的蒸汽压为5.5×10^{-7}毫米汞柱〕。

d-Fenothrin：〔由Sumitomo Chemical Co., Ltd.制造的"Sumithrin"（SUM），20℃的蒸汽压为1.2×10^{-6}毫米汞柱〕。

Pyriproxyfen：〔由Sumitomo Chemical Co., Ltd.制造的"Sumilav"（SLV），在20℃的蒸汽压为2.2×10^{-6}毫米汞柱〕。

<可挥发的增塑剂>

琥珀酸、戊二酸和己二酸的混合甲酯(由Sanken Kako Co., Ltd.制造，缩写为DBAM；20℃的蒸汽压为0.1毫米汞柱）。

磷酸三乙酯（由Kurogane Kasei Co., Ltd.制造的"TEP"，在20℃时的蒸汽压为0.3毫米汞柱）。

<增塑剂>

己二酸二异癸酯（缩写为DIDA；由Sanken Kako Co.,Ltd.制造，在20℃的蒸汽压为1×10^{-7}毫米汞柱）。

己二酸二－2－乙基己酯(缩写为DOA；由Sanken Kako Co., Ltd.制造，在20℃的蒸汽压为7×10^{-7}毫米汞柱）。

<稳定剂>

O－130p：由Asahi Denka Kogyo k.k.制造的环氧化豆油，也用作第二增塑剂。

LPZ－793L：液体钡－锌为基的稳定剂，由Sakai Kagaku Co.,

Ltd.制造。

实施例 13

用一超混炼机获得配方如表 7 的粉末状树脂组合物。然后，将粉末在 150 ℃模温下注射模塑，得到长 35 厘米、宽 1 厘米、厚 3 毫米（表面积约 91 厘米^2）动物颈圈形式的模制品。以和实施例 1 相同的方法，使模制品在开放和封闭条件下在 35 ℃老化 3 天，测定渗移量。进一步用肉眼观察在封闭状态于 50 ℃下贮存 3 天的模制品的外观。结果表示于表 8。在开放条件下发现大量的渗移而在封闭条件下仅有少量渗移，在封闭状态贮存的板的外观良好。

表 7

		实施例 13
树脂	树脂 C	90
	树脂 B	10
活性化合物	BAK	28.2
	SLV	4.5
可挥发的增塑剂	TEP	20
渗移加速剂	异硬脂酸	18
稳定剂	NF90	0.5
	NF915	0.5
	Nx - 803A	0.2
	909	1.0
加工助剂	Lub	0.3

表 8

	在 35 ℃下 3 天后的渗移量（毫克/91 厘米^2）		比值:(开放条件下渗移量/封闭条件下渗移量	在封闭状态下 50 ℃贮存 3 天后的外观
	开放条件	封闭条件		
实施例 13	44.2	0.5	88	良好

<树脂>

树脂C：聚氯乙烯〔由Sumitomo Chemical Co., Ltd.制造的Sumilit（平均聚合度：800；悬浮聚合产品）〕。

<活性化合物>

Fenocarb：〔由Sumitomo Chemical Co., Ltd.制造的Osbac（BAK），在20℃的蒸汽压为3.6×10^{-4}毫米汞柱，一种氨基甲酸酯化合物〕。

<稳定剂>

癸二酸双（2，2，6，6－四甲基－4－哌啶基）酯：（由Nissan Ferro Co., Ltd.制造的NF90）

亚磷酸4，4'－异亚丙基二henol烷基（C_{12}－C_{15}）酯：（由Nissan Ferro Co., Ltd.制造的NF915）

癸二酸双（2，2，6，6－四甲基－4－哌啶基）酯和丙酸正十八烷基－β－（4'－羟基3'，5'－叔－丁基苯基）酯的混合物：（Nissan Ferro Co., Ltd.制造的Nx-803A）。

双酚A二环氧甘油醚：（Nissan Ferro Co., Ltd.制造的909）

<加工助剂>

低分子量聚乙烯：（Nissan Ferro Co., Ltd.制造的Lub）

说　明　书　附　图

图.1

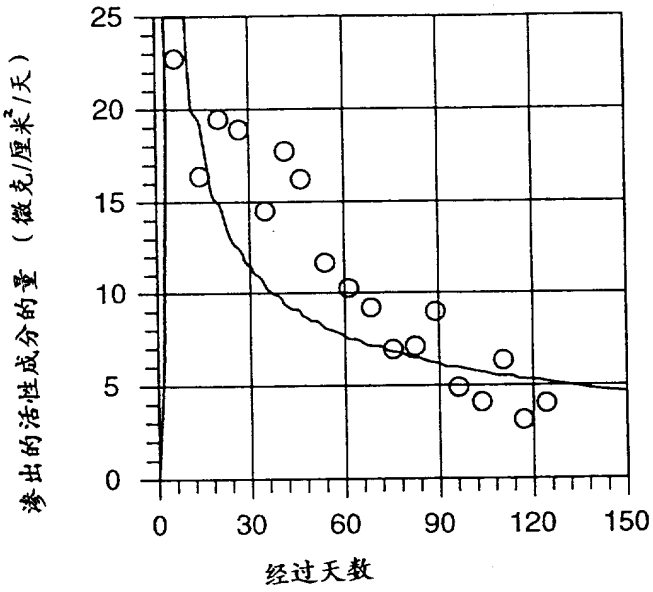
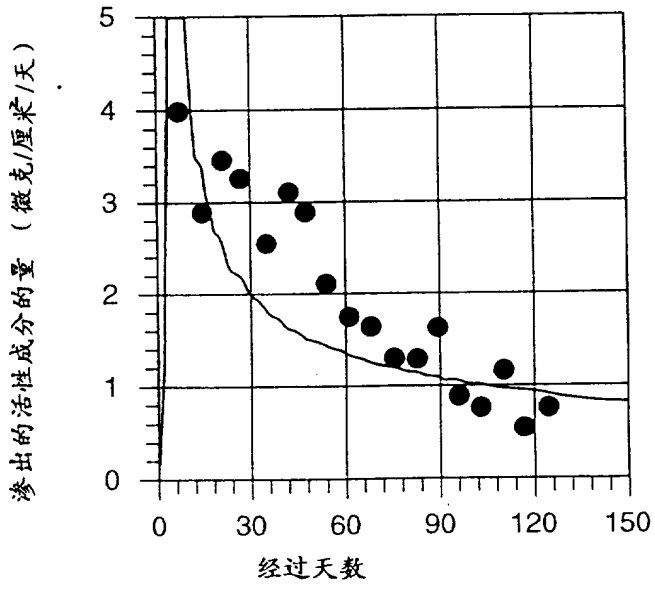

渗出的活性成分的量（微克/厘米²/天）
25
20
15
10
5
0
0
30
60
90
120
150
经过天数

图.2


渗出的活性成分的量（微克/厘米²/天）
5
4
3
2
1
0
0
30
60
90
120
150
经过天数