

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES
PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum
Internationales Büro



(43) Internationales Veröffentlichungsdatum
20. Oktober 2011 (20.10.2011)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 2011/128380 A1

(51) Internationale Patentklassifikation:

A01N 53/00 (2006.01) A01N 25/34 (2006.01)
A01N 25/10 (2006.01) A01P 7/04 (2006.01)
A01N 25/22 (2006.01)

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP2011/055838

(22) Internationales Anmeldedatum:

13. April 2011 (13.04.2011)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:

61/324,556 15. April 2010 (15.04.2010) US
10159994.2 15. April 2010 (15.04.2010) EP

(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme
von US): **BAYER CROPSCIENCE AG** [DE/DE]; Al-
fred-Nobel-Str. 50, 40789 Monheim (DE).

(72) Erfinder; und

(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): **HEINEMANN, Ma-
ren** [DE/DE]; Leuchter Gemark 2, 51467 Bergisch Glad-
bach (DE). **BÖCKER, Thomas** [DE/DE]; Im Rottfeld
14, 42799 Leichlingen (DE). **HORN, Karin** [DE/DE];
Parkstr.30, 42697 Solingen (DE). **NENTWIG, Guenther**
[DE/DE]; Schöffeweg 5, 51381 Leverkusen (DE).
SONNECK, Rainer [DE/DE]; Ottweilerstr.12, 51375
Leverkusen (DE). **KÖNIG, Thomas** [DE/DE];
Haydnstr.15, 51375 Leverkusen (DE).

(74) Gemeinsamer Vertreter: **BAYER CROPSCIENCE
AG**; Business Planning and Administration, Law and Pa-
tents, Patents and Licensing, Alfred-Nobel-Str. 50, Buil-
ding 6100, 40789 Monheim (DE).

(81) Bestimmungsstaaten (soweit nicht anders angegeben, für
jede verfügbare nationale Schutzrechtsart): AE, AG, AL,
AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BR, BW, BY,
BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM,
DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM,
GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN,
KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA,
MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG,
NI, NO, NZ, OM, PE, PG, PH, PL, PT, RO, RS, RU, SC,
SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN,
TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

(84) Bestimmungsstaaten (soweit nicht anders angegeben, für
jede verfügbare regionale Schutzrechtsart): ARIPO (BW,
GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ,
UG, ZM, ZW), eurasisches (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD,
RU, TJ, TM), europäisches (AL, AT, BE, BG, CH, CY,
CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS,
IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO,
RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI,
CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Veröffentlicht:

— mit internationalem Recherchenbericht (Artikel 21 Absatz
3)

(54) Title: INSECTICIDE-COMPRISING POLYMER MATERIAL

(54) Bezeichnung : INSEKTIZIDHALTIGES POLYMER MATERIAL

(57) Abstract: The present invention relates to an insecticide-comprising polymer material which comprises at least one embed-
ded insecticidal active substance in the polymer matrix and which has outstanding biological activity, and to the product prepared
from this polymer and their use for protecting humans, animals and plants against arthropods, in particular for controlling insects.

(57) Zusammenfassung: Die vorliegende Erfindung betrifft ein insektizidhaltiges Polymermaterial, das wenigstens einen einge-
betteten insektiziden Wirkstoff in der Polymermatrix enthält und über eine ausgezeichnete biologische Wirksamkeit verfügt, sowie
die aus diesem Polymer hergestellten Produkte und deren Verwendung zum Schutz von Mensch, Tier und Pflanzen gegen Arthro-
poden, besonders zur Bekämpfung von Insekten.



WO 2011/128380 A1

Insektizidhaltiges Polymermaterial

Die vorliegende Erfindung betrifft ein insektizidhaltiges Polymermaterial, das wenigstens einen eingebetteten insektiziden Wirkstoff in der Polymermatrix enthält und über eine ausgezeichnete biologische Wirksamkeit verfügt, sowie die aus diesem Polymer hergestellten Produkte und deren
5 Verwendung zum Schutz von Mensch, Tier und Pflanzen gegen Arthropoden, besonders zur Bekämpfung von Insekten.

Es ist bereits lange bekannt, dass Menschen durch mit Insektizid beschichtete Bettnetze im Schlaf vor Stichen von Arthropoden geschützt werden können. Dies ist besonders wichtig in Ländern, in denen die Arthropoden Krankheiten übertragen (beispielsweise Malaria). Beschichtete Gewebe
10 können auch als Vorhänge vor Fenstern oder Türen benutzt werden, um in die Wohnungen eindringende Arthropoden zu bekämpfen. Auch das Abdecken von Gemüse oder Obst mit beschichteten Geweben zum Schutz vor Arthropoden ist bekannt. Auf diese Weise kann die Kontamination der später gegessenen Pflanzenteile mit Insektiziden minimiert werden.

Aus dem Stand der Technik sind thermoplastische Materialien, die insektizide Wirkstoffe enthalten
15 bekannt.

Die bekannten Materialien für Netze sind im wesentlichen Polyester, vor allem Polyethylenterephthalat und Polyethylen, die allerdings nur eine begrenzte Haltbarkeit aufweisen (vor allem Polyester) und teils bei Berührung als unangenehm spröde empfundene Oberflächen (vor allem Polyethylen) aufweisen. Es wäre daher wünschenswert, Materialien basierend auf anderen, länger haltbaren,
20 mechanisch stärker beanspruchbaren Polymeren zu entwickeln.

In der WO-A2 2008/004711 werden beispielsweise netzartige insektizidhaltige Materialien auf Basis von Polyolefinen wie Polyethylen und/oder Polypropylen offenbart. Als geeignete insektizide Wirkstoffe werden Pyrethroide genannt. Die Herstellung des insektiziden Materials erfolgt durch Schmelzcompoundierung des thermoplastischen Polymers mit dem Insektizid und anschließender
25 Extrusion des Materials.

Die WO-A 2008/032844 beschreibt ebenfalls ein Insekten-abweisendes Material, welches durch Schmelz-Spinnen einer Mischung aus Insektizid und Polyethylen erhalten wird. Als mögliche Insektizide werden Pyrethroide genannt.

Die Benutzung von Polypropylen ist auch bekannt von insektiziden Verdampferplättchen (z.B. WO
30 97/29634, WO 99/01030, WO 05/044001). Dabei wird ein insektizider Wirkstoff in eine Polypropylenmatrix eingebettet und durch Erhitzen auf über 100 °C in kurzer Zeit freigesetzt, um z.B.

einen Raum zu behandeln. Eine Benutzung bei Raumtemperatur und die Nutzung in lang wirkenden Materialien wird dort nicht beschrieben, ebenso wenig die Kombination mit Additiven.

Nachteilig an den aus dem Stand der Technik bekannten Materialien ist jedoch, dass diese die Kriterien der WHOPES-Richtlinie (siehe "Guidelines for laboratory and field testing of long-lasting insecticidal mosquito nets", 2005, <http://www.who.int/whopes/guidelines/en/>) für insektizidhaltige, lang wirkende Moskitonetze nur bis 20 Waschungen erfüllen, was bedeutet dass solche Materialien beim Waschen stark an aktivem Wirkstoff und somit schon nach ca. 20 Waschzyklen ihre biologische Wirksamkeit verlieren.

Der Verlust von Wirkstoff aus einem mit Wirkstoff ausgerüstetem textilen Flächengebilde, beispielsweise aus einem mit Insektizid ausgerüsteten Netz, lässt sich anhand eines Retentionsindices beschreiben (siehe: „Report of the Eleventh WHOPES Working Group Meeting“, WHO, HQ, Geneva, 10-13 December 2007, Annex 1). Dabei wird das polymere Material wiederholt einer in der WHOPES-Richtlinie definierten Behandlung unterzogen.

Entsprechend der WHOPES-Richtlinie nach Phase I müssen die getesteten Textilien nach der Durchführung von 20 Waschungen noch eine bestimmte biologische Wirksamkeit aufweisen. So muss entweder der Knock-down nach 60 Minuten zwischen 95% und 100% oder die Mortalität nach 24 Stunden zwischen 80% und 100% betragen. Der Eintritt des sogenannten Knock-down nach der Anwendung von Insektiziden auf Moskitos gilt als der erste sichtbare Beweis ihrer Wirksamkeit: die Moskitos können sich nicht mehr koordiniert bewegen, nicht mehr fliegen oder laufen und fallen meist auf den Rücken, ohne jedoch schon tot zu sein.

Vor der Behandlung und im Anschluss an die Behandlung wird der Wirkstoffgehalt der Polymer-Wirkstoff-Mischung bestimmt. Der Retentionsindex nach n Behandlungen wird berechnet aus der n-ten Wurzel des Quotienten aus dem Wirkstoffgehalt nach n Behandlung geteilt durch den Wirkstoffgehalt vor der Behandlung.

Für textile Flächengebilde, die für die Vektorkontrolle eingesetzt werden, ist es wünschenswert, dass der Retentionsindex über 95% liegt, damit auch nach 35 Waschzyklen eine ausreichende biologische Wirksamkeit besteht. Die aus dem Stand der Technik bekannten polymeren insektizidhaltigen Materialien weisen bei der Bestimmung des Retentionsindex zu geringe Werte (zwischen 50 und 90% nach 5 Waschungen) auf, die eine Wirksamkeit des Materials nur für eine geringere Anzahl an Waschungen und somit einer geringeren Nutzungsdauer gewährleisten.

Ein weiteres Problem ist, dass bei Einsatz des Wirkstoffs Deltamethrin während einer Lagerung des insektizidhaltigen Polymermaterials oder der daraus hergestellten Netze von 2 Wochen bei 54°C eine Umwandlung vom gewünschten S- α -Isomer in das unerwünschte R- α -Isomer stattfindet.

Der vorliegenden Erfindung lag daher die Aufgabe zugrunde, neue polymere, insektizidhaltige Materialien, insbesondere auf Basis von Polypropylen, zur Verfügung zu stellen, die auch nach einer Lagerung, bevorzugt von 2 Wochen bei 54 °C, eine ausreichende Stabilität des Wirkstoffs aufweisen, so dass eine ausreichende Wirksamkeit des Materials gewährleistet ist. Ebenfalls Aufgabe der vorliegenden Erfindung bestand in der Bereitstellung eines insektizidhaltigen, netzartigen polymeren Flächengebilde, welches die Anforderungen der oben genannten WHOPES-Richtlinie erfüllt. Darüber hinaus sollte die Menge der einzusetzenden Wirkstoffkomponente so gering wie möglich gehalten werden, ohne dass die insektizide Wirkung beeinträchtigt ist. Wünschenswert sind weiterhin eine schnell einsetzende insektizide Wirkung, eine gleichmäßige Wirkstoff-Freisetzung sowie eine möglichst einfache und kostengünstige Herstellung.

Diese Aufgaben werden durch das erfindungsgemäße polymere insektizidhaltige Material sowie die daraus hergestellten insektizidhaltigen netzartigen, polymeren Flächengebilde gelöst.

Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist somit ein insektizidhaltiges Polymermaterial, enthaltend Deltamethrin sowie einen UV-Stabilisator, dadurch gekennzeichnet, dass das Material einen Anteil an R- α -Isomer des Deltamethrins von weniger als 10%, bevorzugt weniger als 8%, besonders bevorzugt weniger als 6% aufweist. Ganz besonders bevorzugt liegt der Anteil des R- α -Isomers zwischen 0 und 5%.

Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist ebenfalls ein netzartiges Flächengebilde auf Basis des erfindungsgemäßen insektizidhaltigen Polymermaterials.

Ein solches netzartiges Flächengebilde, enthaltend das erfindungsgemäße Polymermaterial, weist bevorzugt gemäß WHOPES-Richtlinie (Phase I) nach der Durchführung von mindestens 25, vorzugsweise mindestens 30 und noch bevorzugter mindestens 35 Waschungen einen Knock-down nach 60 Minuten zwischen 95% und 100% oder eine Mortalität nach 24 Stunden zwischen 80% und 100% auf.

Darüber hinaus zeigen die netzartigen Flächengebilde, enthaltend das erfindungsgemäße Polymermaterial, nach mindestens 5 Waschungen gemäß des WHOPES-Reports einen Retentionsindex r der Formel (I)

$$r = n \sqrt{(t_n / t_0)} \quad (I)$$

in welcher

t_n = Gesamtgehalt Wirkstoff nach n Waschungen (g/kg),

t_0 = Gesamtgehalt Wirkstoff nach 0 Waschungen (g/kg) und

n = Anzahl der Waschungen bedeutet,

5 von mindestens 95%.

Das netzartige Flächengebilde, enthaltend das erfindungsgemäße Polymermaterial, verfügt bevorzugt über eine Regenerationszeit von weniger als 24, bevorzugt von weniger als 8, besonders bevorzugt von weniger als 2 Stunden (getestet nach WHOPES-Richtlinie (Phase I).

10 Erfindungsgemäß wird unter der „WHOPES-Richtlinie“ die Richtlinie “Guidelines for laboratory and field testing of long-lasting insecticidal mosquito nets”, 2005) verstanden. Diese ist abrufbar unter folgender Internetadresse: <http://www.who.int/whopes/guidelines/en/>.

15 Gemäß WHOPES-Richtlinie ist eine „Waschung“ folgendermaßen definiert: ein netzartiges Flächengebilde (25 cm x 25 cm) wird in einem 1 Liter Becher mit 0,5 Liter deionisiertem Wasser und 2 g/l „Savon de Marseille“ Seife (pH 10-11), die kurz vor der Zugabe des netzartigen Flächengebildes vollständig im deionisierten Wasser aufgelöst wird. Nach Zugabe des netzartigen Flächengebildes wird der Becher sofort in ein 30°C warmes Wasserbad eingebracht und 10 Minuten mit 155 Bewegungen pro Minute geschüttelt. Die netzartigen Flächengebilde werden dann aus dem Becher genommen und zweimal jeweils für 10 Minuten mit reinem, deionisiertem Wasser abgespült bei gleichen Schüttelbewegungen wie vorher erwähnt. Danach werden die netzartigen Flächengebilde bei Raumtemperatur getrocknet und zwischen den Waschungen bei 30°C in der Dunkelheit gelagert.

Erfindungsgemäß bezeichnet der Begriff „Knock-down“ einen Zustand eines Tieres in Rücken- oder Seitenlage, das noch zu unkoordinierter Bewegung bis hin zu kurzem Auffliegen fähig ist.

25 Erfindungsgemäß bezeichnet der Begriff „Mortalität“ einen unbeweglichen Zustand eines Tier in Rücken- oder Seitenlage.

Erfindungsgemäß bezeichnet der Begriff „Regenerationszeit“ die Zeit, die vergeht, bis die ursprüngliche Wirksamkeit wieder erreicht wird.

Erfindungsgemäß einzusetzende polymere Materialien sind Polypropylen sowie Polypropylen-copolymere. Bevorzugt eingesetzt wird Polypropylen. Aus dem Stand der Technik sind eine Vielzahl

von Polypropylenen bekannt. Grundsätzlich lassen sich die Polypropylene nach der Art der Synthese unterscheiden. Der Hauptteil der Polypropylene wird in Gegenwart von Ziegler-Natta-Katalysatoren im Suspensionsverfahren oder insbesondere im sogenannten Gasphasenverfahren hergestellt (vgl. Kaiser „Kunststoffchemie für Ingenieure“, Seite 246 bis 254). Bei der Herstellung
5 im Gasphasenverfahren können auch spezielle Katalysatoren wie Metallocene eingesetzt werden. Die mit Metallocenen als Katalysator hergestellten Polymere sind als Polymermatrix für das erfindungsgemäße insektizidhaltige Polymermaterial besonders geeignet. Die Schmelzpunkte der mit Metallocen-katalysatoren hergestellten Polypropylene liegen zumeist deutlich unter denen der mit konventionellen heterogenen Katalysatorsystemen verfügbaren Polypropylenen. Die statistisch
10 über die Polymerkette verteilten Fehlstellen verringern das Kristallisationsvermögen der Metallocen-Polypropylene, die in der Regel Schmelzpunkte zwischen 135 und 150°C aufweisen. Die Verwendung von Metallocenen als Katalysatoren für die Synthese von Polypropylene ermöglicht auch eine bessere stereospezifische Polymerisation, dass heißt die Taktizität der Polypropylene und damit die Eigenschaften lassen sich besser steuern. Die unter Verwendung von Metallocenen katalysierten Polypropylene weisen eine engere Molmassenverteilung auf, d.h. sie enthalten so gut wie
15 keine in Heptan löslichen Anteile mehr.

Neben der Art des bei der Synthese verwendeten Katalysators lassen sich Polypropylene auch entsprechend der räumlichen Anordnung der Seitengruppen der Kohlenstoffhauptkette unterscheiden. Unterschieden wird in isotaktisches, ataktisches und syndiotaktisches Polypropylen, wobei diese
20 Formen auch in Mischungen auftreten können. Für das erfindungsgemäße insektizidhaltige Polyolefinmaterial wird bevorzugt Polypropylen mit einer überwiegend isotaktischen Struktur eingesetzt.

Eine weitere Unterscheidung von Polypropylenen kann anhand der jeweiligen Anwendungsgebiete erfolgen. So werden die Eigenschaften der Polymere u. a. speziell für die Anforderungen im Spritzguss, in der Extrusion, im Blasformen, beim Pressen, beim Kalandrieren und beim Schmelzspinnen angepasst. Für das erfindungsgemäße insektizidhaltige Polymermaterial werden bevorzugt Polypropylene eingesetzt, die für den Schmelzspinnprozess zur Herstellung von Filamenten, Fasern und Spinnvliesen vorgesehen sind. Besonders bevorzugt werden Polypropylene eingesetzt, die für die Herstellung von Multifilamentfasern mit einem geringen Denier von 50 bis 150 Denier verwendet werden können. Dies sind z.B. Polymere mit dem Markennamen Metocene® und Moplen® (Fa. LyondellBasell, Niederlande), Repol® (Reliance Industries Limited, Indien), Yuplen® (SK corporation Südkorea), Seetec® (LG Chemical, Südkorea) und Achieve® (ExxonMobile Chemical Company, USA) Ganz besonders bevorzugt werden Metallocen-katalysierte Polypropylene eingesetzt, wie z.B. Metocene® HM562S, Schmelztemperatur 145°C (Fa. LyondellBasell, Niederlande) und Achieve® 3845 (ExxonMobile Chemical Company, USA).

Bei der Herstellung der eingesetzten Polymermaterialien können Additive zugegeben werden, die zur Stabilisierung oder Verbesserung der Verarbeitungseigenschaften in das Polymer eingearbeitet werden. Geeignete Additive sind beispielsweise alkylierte Monophenole, Alkylthiomethylphenole, Hydrochinone, Tocopherole, hydroxylierte Thiodiphenylether, Alkylidenbisphenole, O-, N- und S-Benzylverbindungen, hydroxybenzylierte Malonate, aromatische Hydroxybenzylverbindungen, Triazinverbindungen, Acylaminophenole, Ester von β -(3,5-Di-tert-butyl-4-hydroxyphenyl)propionsäure mit ein- oder mehrwertigen Alkoholen, Ester von β -(5-tert-Butyl-4-hydroxy-3-methylphenyl)propionsäure mit ein- oder mehrwertigen Alkoholen, Ester von β -(3,5-Dicyclohexyl-4-hydroxyphenyl)propionsäure mit ein- oder mehrwertigen Alkoholen, Ester von 3,5-Di-tert-butyl-4-hydroxyphenylelessigsäure mit ein- oder mehrwertigen Alkoholen, Amide der β -(3,5-Di-tert-butyl-4-hydroxyphenyl)propionsäure, Ascorbinsäure (Vitamin C) und aminische Antioxidantien. Ebenfalls eingesetzt werden können Thiosynergisten, sekundäre Antioxidantien, Phosphite und Phosphonite.

Ebenfalls können bei der Herstellung der eingesetzten Polymermaterialien Metalldesaktivatoren, Peroxidfänger, basische Costabilisatoren, Keimbildner, Weichmacher, Gleitmittel, Emulgatoren, Pigmente, Viskositätsmodifikatoren, Katalysatoren, Verlaufmittel, optische Aufheller, Flamm-
schutzmittel, antistatische Mittel und Treibmittel, Benzofuranone und Indolinone, fluoreszierende Weichmacher, Formtrennmittel, flammhemmende Additive, antistatische Mittel wie Sulfonatsalze, Pigmente sowie organische und anorganische Farbstoffe sowie Verbindungen, die Epoxygruppen oder Anhydridgruppen enthalten, verwendet werden.

Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist ein Verfahren zur Herstellung des erfindungsgemäßen insektizidhaltigen Polymermaterials, dadurch gekennzeichnet, dass zunächst das einzusetzende Polymer, bevorzugt Polypropylen, Deltamethrin sowie ein UV-Stabilisator und gegebenenfalls weitere Insektizide oder Additive zusammen oder getrennt bei Temperaturen zwischen 120 und 250°C, bevorzugt 150 und 230°C aufgeschmolzen werden und anschließend die Abkühlung und Erstarrung der polymeren Mischung erfolgt sowie deren Zerteilung in Granulate.

Neben den Insektiziden können UV-Stabilisatoren (d.h. UV-Absorber und/oder Lichtstabilisatoren) vorzugsweise in einer Menge von 0,01 bis 15 Gew.-%, bevorzugt 0,03 bis 8 Gew.-%, bezogen auf die Gesamtmasse der Zusammensetzung des insektizidhaltigen Polymermaterials eingesetzt werden. Für die Durchführung des Verfahrens geeignete UV-Absorber und Lichtstabilisatoren sind beispielsweise 2-(2'-Hydroxyphenyl)benzotriazole, 2-Hydroxybenzophenone, Ester von substituierten und unsubstituierten Benzoessäuren, Acrylate, Nickelverbindungen, sterisch gehinderte Amine, Oxamide, 2-(2-Hydroxyphenyl)-1,3,5-triazine sowie Gemische der genannten Verbindungen. Bevorzugt werden keine sterisch ungehinderte Amine als UV-Stabilisatoren eingesetzt, sondern 2-(2'-

Hydroxyphenyl)benzotriazole, 2-Hydroxybenzophenone, Ester von substituierten und unsubstituierten Benzoessäuren, Acrylate, Nickelverbindungen, Oxamide, 2-(2-Hydroxyphenyl)-1,3,5-triazine sowie Gemische der genannten Verbindungen. Besonders bevorzugt sind Triazinverbindungen und Butrimezol. Ganz besonders bevorzugt sind Phenol, 2-(2H-benzotriazol-2-yl)-6-dodecyl-4-methyl-,
5 branched and linear (CAS 125304-04-3) und 2-(5-chloro-2H-benzotriazole-2-yl)-6-(1,1-dimethylethyl)-4-methyl-phenol (CAS 3896-11-5).

Das Aufschmelzen des einzusetzenden Polymaterials erfolgt beispielsweise in einem Einschneckenextruder, einem Doppelschneckenextruder, einem Mehrschneckenextruder oder einem Co-Kneter.

10 Als Einschneckenextruder können beispielsweise Glatt- oder Nutbuchsentruder oder ein Transfermix eingesetzt werden. Bevorzugt wird ein Nutbuchsentruder.

Doppelschneckenextruder können entweder gleich- oder gegenläufig ausgeführt werden. Die Doppelschneckenextruder können weiterhin dicht kämmend oder tangierend ausgeführt werden. Bevorzugt wird eine dicht kämmende, gleichläufige Ausführung.

15 Mehrschneckenextruder verfügen über mindestens drei Wellen, bevorzugt vier bis zwölf. Die Wellen können jeweils paarweise dicht kämmend angeordnet sein, wobei jeweils die Wellenpaare tangential und gegenläufig zueinander angeordnet sind. Weiterhin können die Wellen eines Mehrschneckenextruders alle gleichläufig angeordnet sein, wobei jede Welle in je zwei Nachbarwellen eingreift. Eine Sonderform des Mehrschneckenextruders ist der Planetwalzenextruder, bei
20 dem eine angetriebene Zentralspindel frei umlaufende Planetspindeln antreibt, die wiederum in einem festen Gehäuse umlaufen. Zentralspindel, Planetenspindeln und Gehäuse haben dabei eine Zahnrad-Verzahnung.

Besonders bevorzugt wird für das erfindungsgemäße Verfahren ein dicht kämmender, gleichläufiger Doppelschneckenextruder eingesetzt.

25 Der Aufbau der Extruderschnecke wird dem jeweiligen Anwendungsfall angepasst.

Bei Raumtemperatur feste Insektizide, UV-Stabilisatoren und weitere Additive werden bevorzugt gemeinsam mit dem Ausgangs-Polymer-Granulat in den Einzug des Extruders dosiert. In einer anderen bevorzugten Ausführung werden bei Raumtemperatur feste Insektizide, UV-Stabilisatoren und andere Additive aufgeschmolzen und flüssig dosiert. Die Extrudergehäuse sind auf 4 bis 250°C
30 temperiert. Das Extrudergehäuse am Einzug des Extruders ist bevorzugt auf 4 bis 50°C gekühlt. Die übrigen Extrudergehäuse sind bevorzugt auf 100 bis 250°C und besonders bevorzugt auf 140 bis 250°C temperiert. Im Extruder werden das Polymer und je nach Schmelzpunkt auch das Insek-

tizid sowie der UV-Stabilisator geschmolzen und vermischt. Das Gemisch wird durch eine dem Fachmann allgemein bekannte Lochdüse extrudiert und granuliert. Die Additive können auch weitere anorganische oder organische Füllstoffe wie beispielsweise organische Pigmente, Titandioxid, Ruß oder Talkum umfassen.

- 5 Die Verweilzeiten beim Aufschmelzen und Mischen, in denen das Polymer flüssig ist, betragen zwischen 3 und 300 Sekunden, bevorzugt zwischen 5 und 120 Sekunden und besonders bevorzugt zwischen 8 und 30 Sekunden.

Dabei können die Mischung des Insektizids und des UV-Stabilisators sowie weitere Additive mit dem geschmolzenen Polymer in demselben Apparat erfolgen, in dem auch das Aufschmelzen des
10 Polymers erfolgt, oder in einem weiteren Apparat. Für die Mischung eignen sich alle oben genannten Extruder. Eine weitere Möglichkeit ist es, das Insektizid und gegebenenfalls die Additive in einem statischen Mischer mit dem Polymer zu vermischen. Bevorzugt wird die Mischung mit einem statischen Mischer durchgeführt.

Wird das Insektizid oder die Additive in flüssiger Form zugegeben, so wird es in der Regel aufgeschmolzen und in einem Vorlagebehälter zwischengespeichert, von dem es dann in den Mischapparat gefördert wird. Die Förderung kann beispielsweise über eine Pumpe oder über einen erhöhten Vordruck erfolgen. Die Temperatur des Vorlagebehälters wird so gewählt, dass das Insektizid stabil ist und die Viskosität des Insektizids hinreichend klein ist, um gut pumpbar zu sein. Vorteilhaft ist in diesem Fall die Beheizung des Vorlagebehälters, der Pumpe und aller Leitungen. Die Dosie-
15 rung in den Mischapparat geschieht bevorzugt über ein Nadelventil. Die dosierte Menge an Insektizid wird bevorzugt durch einen geeigneten Massendurchflussmesser, z.B. nach dem Coriolis-Prinzip oder nach dem Hitzdraht-Prinzip, gemessen und über die Pumpe oder ein Ventil auf geringe Abweichungen geregelt.

Bei Raumtemperatur flüssige Insektizide werden zu dem bereits geschmolzenen Polymer in einer
25 Verfahrenszone des Extruders über ein Nadelventil zugegeben. Je nach Viskosität und Schmelzpunkt des Insektizids werden die Insektizide, UV-Stabilisatoren und andere Additive oder ihre Mischung dazu erhitzt.

Im Anschluss an das Mischen erfolgt in einer bevorzugten Ausführung eine Abkühlung und Erstarrung der Polymermaterialien sowie die Zerteilung in Granulate. Dies kann beispielsweise nach dem
30 geläufigen Stranggranulationsverfahren geschehen, bei dem an einer oder mehrere Düsen Endlosstränge ausgeformt werden, die dann an Luft oder Wasser gekühlt, zum Erstarren gebracht und anschließend in einem Granulator auf die gewünschte Größe zerkleinert werden. Geeignete Düsen sind dem Fachmann bekannt. Eine weitere Methode ist eine Unterwassergranulation, bei der die

Schmelze aus der Düse unter Wasser austritt, dort von einem umlaufenden Messer geschnitten und anschließend im Wasser gekühlt, danach abgesiebt und getrocknet wird. Eine weitere Methode ist die Wasserringgranulation, in der das Polymer an Luft in schmelze-flüssigem Zustand geschnitten wird und danach durch Zentrifugalkräfte zur Kühlung in einen rotierenden Wasserring geschleudert wird. Besonders bevorzugt sind die Methode der Unterwassergranulation und das Stranggranulationsverfahren.

Gegenstand der vorliegenden Erfindung sind ebenfalls Granulate enthaltend das erfindungsgemäße insektizidhaltige Polymermaterial.

In einer Ausführung des erfindungsgemäßen Verfahrens wird nur durch den Mischprozess hergestelltes Polymermaterial einem anschließenden Verarbeitungsprozess zugeführt. Die Menge an Insektizid im einfachen Mischprozess beträgt 0,05 bis 15 Gew.-%, bevorzugt 0,2 bis 10 Gew.-%, besonders bevorzugt 0,4 bis 8 Gew.-%, bezogen auf die Gesamtmasse.

In einer weiteren Ausführung wird ein Polymermaterial mit einer erhöhten Konzentration an insektizidem Wirkstoff in Granulatform hergestellt (ein sogenannter Masterbatch) und einem anschließenden Verarbeitungsprozess in einer Mischung mit unbehandeltem Polymer zugeführt. In diesem Fall ist die Konzentration an Insektizid in dem erfindungsgemäßen Masterbatch-Polymermaterial erhöht, bevorzugt auf eine Konzentration zwischen 3 bis 20 Gew.-%, besonders bevorzugt 5 bis 15 Gew.-% bezogen auf die Gesamtmasse.

In einer weiteren Ausführung wird in einem ersten Schritt das erfindungsgemäße Polymermaterial als Masterbatch hergestellt, der im Anschluss durch Aufschmelzen und Mischen mit unbehandeltem Polymer und eventuell weiteren Additiven wiederum zu einem erfindungsgemäßen Polymermaterial weiterverarbeitet wird, das in Form von Granulaten anfällt.

Der anschließende Verarbeitungsprozess kann beispielsweise darin bestehen, dass die so erhaltenen Granulate des erfindungsgemäßen Polymermaterials in einem Verarbeitungsschritt zu Formteilen wie z.B. Folien, Luftpolsterfolien, Filme, Profile, Blätter, Drähte, Fäden, Bänder, Kabel- und Rohrverkleidungen, Gehäuse für elektrische Geräte (z.B. in Schaltkästen, Flugzeugen, Kühlschränken etc.) verarbeitet werden. Bevorzugt werden in einem Extrusionsprozess Folien hergestellt. Diese Folien können ein- oder mehrlagig hergestellt werden. Dem Fachmann sind Methoden bekannt, mit denen mehrlagige Folien hergestellt werden können. Hierzu zählen beispielsweise die Coextrusion oder das Kaschieren. Bevorzugt wird eine mehrlagige Folie, die aus einer Schicht erfindungsgemäßen Materials besteht sowie aus einer oder mehreren Schichten anderen Materials. Diese anderen Materialien können beispielsweise Polyethylen (HDPE, LDPE, LLDPE) oder Polyethylen-Copolymere, Polypropylen, Haftermittler wie beispielsweise Ethylen-Vinylacetat-Copolymer, Po-

lyamid, Polycarbonat, Polyvinylchlorid, Polystyrol, Polyester wie beispielsweise Polyethylenterephthalat oder Polybutylenterephthalat, Cellophan, Polylactid, Celluloseacetat, oder Blends dieser Polymere sein. Diese Polymere können in reiner Form oder als Blends vorliegen und können Additive und weitere anorganische oder organische Füllstoffe wie beispielsweise organische Pigmente, Titandioxid, Ruß oder Talkum enthalten.

Besonders bevorzugt besteht der anschließende Verarbeitungsprozess darin, dass das insektizidhaltige Polymermaterial in einem anschließenden Spinnprozess zu Fasern, Garnen, Filamenten oder Fäden weiterverarbeitet wird.

Bevorzugt wird für das erfindungsgemäße Polymermaterial Deltamethrin als insektizider Wirkstoff eingesetzt. Es ist jedoch auch möglich, dass weitere insektizide Wirkstoffe zugemischt werden. Geeignete zusätzliche Insektizide sind solche aus den Klassen der Organophosphate, Pyrethroide, Neonikotinoide und Carbamate.

Zu den Organophosphaten zählen z.B. Acephate, Azamethiphos, Azinphos (-methyl, -ethyl), Bromphos-ethyl, Bromfenvinfos (-methyl), Butathiofos, Cadusafos, Carbophenothion, Chlorethoxyfos, Chlorfenvinphos, Chlormephos, Chlorpyrifos(-methyl/-ethyl), Coumaphos, Cyanofenphos, Cyanophos, Chlorfenvinphos, Demeton-S-methyl, Demeton-S-methylsulphon, Dialifos, Diazinon, Dichlofenthion, Dichlorvos/DDVP, Dicrotophos, Dimethoate, Dimethylvinphos, Dioxabenzofos, Disulfoton, EPN, Ethion, Ethoprophos, Etrimfos, Famphur, Fenamiphos, Fenitrothion, Fensulfothion, Fenthion, Flupyrazofos, Fonofos, Formothion, Fosmethilan, Fosthiazate, Heptenophos, Iodofenphos, Iprobenfos, Isazofos, Isofenphos, Isopropyl O-salicylate, Isoxathion, Malathion, Mecarbam, Methacrifos, Methamidophos, Methidathion, Mevinphos, Monocrotophos, Naled, Ome thoate, Oxydemeton-methyl, Parathion (-methyl/ -ethyl), Phenthoate, Phorate, Phosalone, Phosmet, Phosphamidon, Phosphocarb, Phoxim, Pirimiphos (-methyl/-ethyl), Profenofos, Propaphos, Prope tamphos, Prothiofos, Prothoate, Pyraclofos, Pyridaphenthion, Pyridathion, Quinalphos, Sebufos, Sulfotep, Sulprofos, Tebupirimfos, Temephos, Terbufos, Tetrachlorvinphos, Thiometon, Triazophos, Triclorfon, Vamidothion.

Zu den Pyrethroiden zählen z.B. Acrinathrin, Allethrin (d-cis-trans, d-trans), Beta-Cyfluthrin, Bifenthrin, Bioallethrin, Bioallethrin-S-cyclopentyl-isomer, Bioethanomethrin, Biopermethrin, Bioresmethrin, Chlovaporthrin, Cis-Cypermethrin, Cis-Resmethrin, Cis-Permethrin, Clocythrin, Cycloprothrin, Cyfluthrin, Cyhalothrin, Cypermethrin (alpha-, beta-, theta-, zeta-), Cyphenothrin, Deltamethrin, Empenthrin (1R-isomer), Esfenvalerate, Etofenprox, Fenfluthrin, Fenpropathrin, Fenpyrithrin, Fenvalerate, Flubrocycythrinate, Flucythrinate, Flufenprox, Flumethrin, Fluvalinate, Fubfenprox, Gamma-Cyhalothrin, Imiprothrin, Kadethrin, Lambda-Cyhalothrin, Metofluthrin, Permethrin (cis-, trans-), Phenothrin (1R-trans isomer), Prallethrin, Profluthrin, Protrifenbute, Pyres-

methrin, Resmethrin, RU 15525, Silafluofen, Tau-Fluvalinate, Tefluthrin, Terallethrin, Tetramethrin (-1R- isomer), Tralomethrin, Transfluthrin, ZXI 8901 und Pyrethrin (Pyrethrum). Erfindungsgemäß bevorzugt sind Beta-Cyfluthrin, Bifenthrin, Cyfluthrin, Deltamethrin und Transfluthrin. Erfindungsgemäß besonders bevorzugt sind Beta-Cyfluthrin, Cyfluthrin, Deltamethrin, Permethrin (cis-, trans-) und Transfluthrin.

Zu den Neonikotinoiden zählen z.B. Acetamiprid, Clothianidin, Dinotefuran, Imidacloprid, Nitenpyram, Nithiazine, Thiacloprid und Thiamethoxam. Erfindungsgemäß bevorzugt sind Imidacloprid und Clothianidin.

Zu den Carbamaten zählen z.B. Alanycarb, Aldicarb, Aldoxycarb, Allyxycarb, Aminocarb, Bendiocarb, Benfuracarb, Bufencarb, Butacarb, Butocarboxim, Butoxycarboxim, Carbaryl, Carbofuran, Carbosulfan, Cloethocarb, Dimetilan, Ethiofencarb, Fenobucarb, Fenothiocarb, Formetanate, Furathiocarb, Isoprocarb, Metam-sodium, Methiocarb, Methomyl, Metolcarb, Oxamyl, Pirimicarb, Promecarb, Propoxur, Thiodicarb, Thiofanox, Trimethacarb, XMC, Xyllycarb und Triazamate. Erfindungsgemäß bevorzugt sind Bendiocarb und Carbaryl.

Weitere insektizide Wirkstoffe sind z.B. DDT, Indoxacarb, Nicotine, Bensultap, Cartap, Spinosad, Camphechlor, Chlordane, Endosulfan, Gamma-HCH, HCH, Heptachlor, Lindane, Methoxychlor, Acetoprole, Ethiprole, Fipronil, Pyrafluprole, Pyriprole, Vaniliprole, Avermectin, Emamectin, Emamectin-benzoate, Ivermectin, Milbemycin, Diofenolan, Epofenonane, Fenoxycarb, Hydroprene, Kinoprene, Methoprene, Pyriproxifen, Triprene, Chromafenozide, Halofenozide, Methoxyfenozide, Tebufenozide, Bistrifluron, Chlofluazuron, Diflubenzuron, Fluazuron, Flucycloxuron, Flufenoxuron, Hexaflumuron, Lufenuron, Novaluron, Noviflumuron, Penfluron, Teflubenzuron, Triflurmuron, Buprofezin, Cyromazine, Diafenthiuron, Azocyclotin, Cyhexatin, Fenbutatin-oxide, Chlorfenapyr, Binapacyrl, Dinobuton, Dinocap, DNOC, Fenazaquin, Fenpyroximate, Pyrimidifen, Pyridaben, Tebufenpyrad, Tolfenpyrad, Hydramethylnon, Dicofol, Rotenone, Acequinocyl, Fluacrypyrim, *Bacillus thuringiensis*-Stämme, Spirodiclofen, Spiromesifen, Spirotetramat, 3-(2,5-Dimethylphenyl)-8-methoxy-2-oxo-1-azaspiro[4.5]dec-3-en-4-yl ethyl carbonate (alias: Carbonic acid, 3-(2,5-dimethylphenyl)-8-methoxy-2-oxo-1-azaspiro[4.5]dec-3-en-4-yl ethyl ester, CAS-Reg.-No.: 382608-10-8), Flonicamid, Amitraz, Propargite, Flubendiamide, Rynoxapyr, Chloranthraniliprol, Thiocyclam hydrogen oxalate, Thiosultap-sodium, Azadirachtin, *Bacillus spec.*, *Beauveria spec.*, Codlemone, *Metarrhizium spec.*, *Paecilomyces spec.*, Thuringiensin, *Verticillium spec.*, Aluminium phosphid, Methylbromide, Sulfurylfluorid, Cryolite, Flonicamid, Pymetrozine, Clofentezine, Etoxazole, Hexythiazox, Amidoflumet, Benclothiaz, Benzoximate, Bifenazate, Bromopropylate, Buprofezin, Chinomethionat, Chlordimeform, Chlorobenzilate, Chloropicrin, Clothiazoben, Cycloprene, Cyflumetofen, Dicyclanil, Fenoxacrim, Fentrifanil, Flubenzimine, Flufenerim, Flutenzin,

Gossypure, Hydramethylnone, Japonilure, Metoxadiazon, Petroleum, Piperonylbutoxid, Kaliumoleat, Pyridalyl, Sulfluramid, Tetradifon, Tetrasul, Triarathene und Verbutin.

Die genannten Insektizide können einzeln oder in Mischungen eingesetzt werden.

5 Bevorzugte Insektizide sind Beta-Cyfluthrin, Permethrin (cis-, trans-), Transfluthrin, Bendiocarb, Clothianidin, Imidacloprid, Thiacloprid, Ethiprol, Fipronil, Rynoxapyr, Chlorpyrifos-Methyl, Chlorfenapyr. Besonders bevorzugt sind Beta-Cyfluthrin, Transfluthrin, Bendiocarb, Clothianidin, Ethiprol und Rynoxapyr.

10 Die Konzentration der insektiziden Wirkstoffe kann in dem Polymermaterial in einem relativ breiten Konzentrationsbereich von z.B. 0,05 bis 15 Gew.-%, bevorzugt 0,2 bis 10 Gew.-%, besonders bevorzugt 0,4 bis 8 Gew.-% variiert werden. Die Konzentration sollte dabei je nach Anwendungsgebiet so gewählt werden, dass den Anforderungen bezüglich insektizider Wirksamkeit, Haltbarkeit und Toxizität genügt wird. Eine Anpassung der Eigenschaften des Materials kann auch durch die Mischung von Insektiziden in dem Polymermaterial, durch die Verblendung von erfindungsgemäßen Materialien, die unterschiedliche Insektizide enthalten, geschehen oder durch die Verwendung
15 von erfindungsgemäßen Materialien, die unterschiedliche Insektizide enthalten, die in Kombination miteinander verwendet werden, z.B. als Mosaik-Netze. Auf diese Weise können maßgeschneiderte textile Flächengebilde erhalten werden.

Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist ein Verfahren zur Herstellung von Filamenten, Fasern, Fäden und Garnen, dadurch gekennzeichnet, dass das erfindungsgemäße insektizidhaltige Polymermaterial zunächst aufgeschmolzen, zu Spinnfäden geformt und abgekühlt wird, die entstandenen Spinnfäden über eine Streckanlage geführt und verstreckt werden und optional anschließend die Fixierung der Filamente, Fasern, Fäden und Garne erfolgt.
20

Bevorzugt wird bei diesem Verfahren während der Verspinnung eine Spinnpräparation eingesetzt.

25 Die Herstellung der Fäden oder Filamente erfolgt nach dem Mischprozess durch Schmelzespinnen wie z.B. beschrieben in der DE-A 41 36 694 (S. 2, Z. 27 - 38, S. 5, Z. 45 - S. 6, Z. 23) oder DE-A 10 2005 054 653 ([0002]). In diesem Verfahren wird das hergestellte insektizide Polymer in einem Einwellenextruder geschmolzen und mit Hilfe einer Zahnradpumpe durch eine Düsenplatte gedrückt. Der Düsenplatte ist ein Filterpaket vorgeschaltet. Die aus der Düsenplatte austretenden Polymerstränge werden mit hoher Geschwindigkeit verstreckt, mit einer Spinnpräparation (auch als
30 Spin finish bezeichnet) versehen und aufgewickelt.

Das Schmelzspinnverfahren umfasst die Schritte:

1. Herstellung der Spinnenschmelze
2. Schmelzspinnen
3. Kühlen
4. Aufbringen der Spinnpräparation
- 5 5. Verstrecken
6. Nachbehandlung

Die Herstellung der Fasern aus dem aufgeschmolzenen, erfindungsgemäßen Polymermaterial erfolgt nach den bekannten Schmelzspinnverfahren. Bevorzugt werden Verfahren zur Herstellung von Monofilamentfasern, Multifilamentfasern, Vliesen, Hohlfasern, Stapelfasern, Mehrkomponentenfasern und in eine Matrix eingebettete Feinstfasern. Besonders bevorzugt ist die Herstellung von Multifilamentfasern.

Im Schritt (1) wird das durch den Mischprozess hergestellte, erfindungsgemäße Polymermaterial bei Temperaturen von mindestens 10°C unterhalb der Zersetzungstemperatur und mindestens 5°C über dem Schmelzpunkt des Polymermaterials aufgeschmolzen und ohne Abkühlung zu dem Spinn Düsenpaket gefördert. Bevorzugt wird das Polymermaterial bei einer Temperatur unterhalb von 250°C, besonders bevorzugt unterhalb von 235°C aufgeschmolzen und versponnen.

Die Faserherstellung kann einstufig durchgeführt werden, indem das Polymermaterial unmittelbar nach dem Mischen in Schmelzform dem Spinnprozess zugeführt wird. In gleicher Weise ist eine zweistufige Verfahrensweise möglich, bei der das zuvor hergestellte Granulat aus dem zuvor beschriebenen Polymermaterial in einem Förderextruder oder einem beheizbaren Kolben aufgeschmolzen wird und zum Spinnpaket befördert wird.

In einer bevorzugten Ausführung wird das erfindungsgemäße insektizidhaltige Polymermaterial unmittelbar nach dem Mischen in Schmelzform dem Spinnprozess zugeführt.

Besonders bevorzugt wird das erfindungsgemäße insektizidhaltige Masterbatch-Polymermaterial mit einer erhöhten Insektizidkonzentration bei der Verspinnung mit reinem Polymermaterial vermischt. Bevorzugt wird als Polymermaterial nur Polypropylen eingesetzt, das mit Metallocenen als Katalysator hergestellt wurde. Diese Vermischung kann auf unterschiedliche Weise erfolgen. In einer Ausführung werden das insektizidhaltige Polymermaterial und das zusätzliche Polymermaterial über zwei separate Dosieraggregate dem Einwellenextruder, in dem die Materialien aufgeschmolzen werden, zugeführt. In einer weiteren Ausführung werden die beiden Polymermaterialien

vor der Zugabe in den Einwellenextruder vermischt und dann als Vormischung dem Extruder zugeführt. In einer weiteren Ausführung werden das insektizidhaltige Polymer und das unbeladenen Polymermaterial in zwei separaten Extrudern aufgeschmolzen und diese beiden Schmelzeströme werden anschließend miteinander vermischt.

- 5 Das Spinndüsenpaket besteht aus einem bekannten Aufbau. Die Spinndüsenplatte kann eine bis mehrere tausend Düsenbohrungen mit zur Faserherstellung üblichen Lochdurchmessern besitzen. Nach dem Spinndüsenpaket passieren die Spinnfäden eine Kühlstrecke, werden mit einer Spinnpräparation versehen und aufgespult oder in Kannen abgelegt. Als Kühlmedium werden Flüssigkeiten oder Gase verwendet. Als Flüssigkeit wird Wasser verwendet. Als trockene Kühlstrecken werden
10 den Blasschächte eingesetzt, in denen die Spinnfäden mit kalter Luft, Stickstoff oder Kohlendioxid als Kühlgas abgekühlt werden.

- Bei der Verspinnung wird eine Spinnpräparation auf die Fasern aufgetragen. Durch Auftragen der Spinnpräparation werden die Oberflächeneigenschaften der Fasern verändert. Die Spinnpräparation dient unter anderem zur Verringerung der Reibung zwischen Metall und Faden und zwischen den
15 Fäden untereinander, sowie zur Reduzierung der antistatischen Aufladung der Fasern. Das Auftragen einer Spinnpräparation ist für die Durchführung des Schmelzespinnprozesses notwendig. Ohne eine angepasste Spinnpräparation ist das Auf- und Abspulen und Weiterverarbeiten von Filamentgarnen nicht möglich. Dem Fachmann ist bekannt wie er eine Spinnpräparation zu diesem Zweck anpassen muss. Dem Fachmann sind auch Spinnpräparationen bekannt. Die Menge der aufgetragenen nichtwässrigen Bestandteile der Spinnpräparation beträgt 0,1 bis 2,0 Gew.-%, bevorzugt 0,5
20 bis 1,5% bezogen auf die Gesamtmasse der Faser.

Die Auftragung der Spinnpräparation kann im Ausgang oder Eingang der Faserstraße, der Spul-/Abzugsmaschine, der Umspulmaschiene und/oder des Blasschachts erfolgen.

- Die Spinnpräparation bzw. die Mischung aus Spinnpräparation und Wasser kann auf unterschiedliche
25 Weise auf die Faser aufgetragen werden. Grundsätzlich ist die Auftragung durch Sprühen, Tauschen, Walzen, Stäbe und Stifte möglich.

Die Spinnpräparation kann in einer oder zwei oder in mehreren Stufen zudosiert werden.

- Die aufgespulten oder abgelegten Spinnfäden können nun über eine Streckanlage geführt, verstreckt und als glattes Filament aufgespult oder gegebenenfalls gekräuselt, fixiert oder zu Stapelfasern geschnitten werden.
30

Bevorzugt werden der Spinn- und der Streckprozess in einer Anlage ohne zwischenzeitiges Aufspulen der unverstreckten Filamente durchgeführt. Geeignete Streckanlagen sind für glatte Multifila-

lamente Streckzwirn- oder Streckspulmaschinen oder Spinnstreckspulanlagen, für Monofilamente kompakte Monofil-Spinnstreckanlagen, für Stapelfasern Streckstraßen und Kompaktspinnstreckanlagen. Die Streckanlagen können ausgerüstet sein mit beheizbaren oder z. T. nicht beheizbaren Galetten oder Streckwerken, sowie Verlegerollen, des weiteren mit Dampf-, Heißluft- und Infrarotkanälen, Avivievorrichtungen, Kräuseleinheiten, Trocknern, Schneidanlagen u.a. Einheiten. Im Anschluss an den Streckprozess können alle bekannten Ausrüstungsmaßnahmen durchgeführt werden, wie z.B. das Aufbringen einer Spinnpräparation oder einer Avivage.

Das Fixieren der Filamente oder Fasern wird zumeist auf diesen Anlagen nach dem Streckvorgang durchgeführt.

Die schnellgesponnenen Multifilamente können auf hierfür bekannten Maschinen strecktexturiert, die verreckten Multifilamente texturiert werden.

Erfindungsgemäß bevorzugte Multifilamente sind solche mit 1 bis 100 Filamenten, bevorzugt 5 bis 75 Filamenten, besonders bevorzugt 10 bis 60 Filamenten.

Ebenfalls Gegenstand der vorliegenden Erfindung sind Fäden, Garne, Fasern oder Filamente enthaltend die erfindungsgemäßen insektizidhaltigen Polymermaterialien.

Erfindungsgemäß werden Fasern mit einem Denier von 1000 bis 10 Denier, bevorzugt 500 bis 20 Denier, besonders bevorzugt 200 bis 50 Denier verwendet.

Die so hergestellten Fäden, Garne, Fasern oder Filamente, enthaltend das erfindungsgemäße Polymermaterial, können anschließend in beliebige Produkte weiterverarbeitet werden wie beispielsweise textile Flächengebilde. Bevorzugt sind z.B. Gewebe, Geflechte, Maschenware, Filze oder Vliesstoffe. Besonders bevorzugt sind netzartige Flächengebilde wie z.B. Bettnetze.

Die Herstellung von Geweben und Geflechten erfolgt durch zwei rechtwinklig miteinander verkreuzte Fadensysteme (Kette und Schuss). Die Maschenware kann aus einem Faden hergestellt werden (Einfaden-Maschenware) oder aus mehreren Fäden (Kettfaden-Maschenware) nach der Kettfadentechnik aufgebaut sein. Diese Flächengebilde werden auf Wirk- oder Strickmaschinen hergestellt. Ferner können aus kurzen Fäden oder Fadenstücken Filze oder Vliesstoffe hergestellt werden.

Für die Herstellung von netzartigen Flächengebilden mittels Wirk- und Strickverfahren ist die Herstellung eines sogenannten Kettbaumes erforderlich. Dabei werden die Polymerfäden in gleicher Länge parallel auf eine Spule, den sogenannten Kettbaum aufgespult.

Um die Polymerfäden während der Verarbeitung zu einem textilen Flächengebilde gleitfähiger und strapazierfähiger zu machen, werden die Fäden häufig geschlichtet, d.h. es wird ein Schutzfilm aus Stärke oder synthetischen Schichten überzogen. Zum Schlichten kann ein Spulöl eingesetzt werden, das während der Kettbaumherstellung aufgetragen wird, um die Spuleigenschaften während
5 der Kettbaumherstellung zu verbessern und die Faden-Faden-Reibung sowie die Reibung zwischen Metall und Faden zu reduzieren. Die Reduzierung der Reibung ist sowohl für die Kettbaumherstellung als auch für den anschließenden Wirkprozess wichtig.

Vor der weiteren Behandlung (z.B. Bleichen und Färben) werden textile Flächengebilde aus Chemiefasern im Allgemeinen gewaschen, da die Chemiefasern geringe Mengen von Additiven an der
10 Faseroberfläche enthalten. Dabei handelt es sich insbesondere um die oben beschriebenen Spinnpräparationen, aber auch andere Additive wie evt. aufgebraachte Schichten werden dabei entfernt. Für diesen Waschprozess stehen verschiedene dem Fachmann allgemein bekannte Verfahren zur Verfügung. Bei einigen Verfahren wird die Waschflotte bewegt, bei anderen Fasern wird das textile Flächengebilde durch die ruhende Waschflotte bewegt. Mögliche Verfahren sind Impulswäscher,
15 Düsenwäscher, Waschen auf Siebtrommeln, Foulards sowie Vakuumverfahren. Im technischen Maßstab sind kontinuierliche Verfahren bevorzugt.

Für Polypropylen- und Polyethylenfasern wird dieser Vorgang nach den Verfahren des Standes der Technik nicht durchgeführt, da textile Flächengebilde aus diesen Polymeren nicht mit einem Färbebad gefärbt werden können. Dies gilt insbesondere für die Herstellung von Moskitonetzen, da in
20 diesem Fall keine weitere Veredlung des textilen Flächengebildes abgesehen von der thermischen Fixierung erfolgt.

Überraschend wurde jedoch gefunden, dass das Waschen des erfindungsgemäßen netzartigen Flächengebildes mit Wasser und einem Detergenz vor dem thermischen Fixiervorgang sich positiv auf den Verlust von Insektizid während des Waschens nach der WHOPES-Richtlinie auswirkt. Zwecks
25 dieses Waschvorgangs sind alle oben beschriebenen Wasch-Verfahren (d.h. Impulswäscher, Düsenwäscher, Waschen auf Siebtrommeln, Foulards sowie Vakuumverfahren) anwendbar.

Das so hergestellte Flächengebilde weist häufig sehr elastische Eigenschaften auf und ist nicht formstabil. Es ist in dieser Form insbesondere für die Herstellung von Moskitonetzen nicht geeignet, da für diese Anwendung spezielle Anforderungen an den Schrumpf gestellt werden, der nach
30 DIN EN ISO 5077 bestimmt wird. Aus diesem Grund ist die Durchführung einer thermischen Fixierung bevorzugt. Die thermische Fixierung kann mit Heißwasser, Sattedampf oder Heißluft durchgeführt werden oder in trockener Atmosphäre. Bevorzugt ist die Durchführung der Thermofixierung bei normaler Atmosphäre ohne Zusatz von Wasser oder Dampf. Für die Durchführung der thermischen Fixierung wird bevorzugt ein kontinuierliches Verfahren eingesetzt, in dem das textile

Flächengebilde auf einem Spannrahmen fixiert wird und durch einen Ofen geführt wird. Dieser Ofen ist bevorzugt in mehrere Heizzonen unterteilt, die einzeln temperiert werden können. Während der thermischen Behandlung kann das textile Flächengebilde gleichzeitig in unterschiedlichem Maße durch Strecken mechanisch belastet werden. Dies wird durchgeführt, in dem die beiden Seiten des Spannrahmens im Fixierofen auseinanderfahren, bis die gewünschte Breite des Gewirks erreicht wird.

Die Temperatur des thermischen Fixiervorganges für das netzartige Flächengebilde, enthaltend das erfindungsgemäße Polymermaterial, wird 20°C, bevorzugt 10°C unterhalb der Schmelztemperatur des Polymers gewählt. Überraschend wurde gefunden, dass das thermische Fixieren wenige Grad unterhalb der Schmelztemperatur des Polymers zu einer Verringerung des Verlustes des Insektizids während einer Waschung in Seifenlauge führt.

Neben dem oben genannten netzartigen Flächengebilden können auch Fäden, Garne, Fasern oder Filamente dem erfindungsgemäßen Waschvorgang und der erfindungsgemäßen Thermofixierung unterzogen werden. Auch diese Materialien zeigen danach die erfindungsgemäß beschriebenen technischen Effekte.

Neben der überraschend gefundenen Wirkung der Fixiertemperatur auf die Freisetzung des Insektizids aus dem erfindungsgemäßen Material während der Waschung gemäß WHOPES-Richtlinie in Seifenlauge, führen die Fixiertemperatur und die Zeitdauer des Fixiervorganges, die durch die Geschwindigkeit mit der das Gewirk durch den Fixierofen geführt bestimmt ist, zur Veränderung der Kristallstruktur im Polymer. Anhand von DSC-Messungen (DSC = Differential Scanning Calorimetry (Dynamische Differenzkalorimetrie) kann die Kristallstruktur bestimmt werden. Die Differential Scanning Calorimetry ist eine dem Fachmann bekannte Messmethode zur Bestimmung der Kristallinität von Polymeren. Mit dieser Methode wird die Wärmemenge bestimmt, die bei einer physikalischen oder chemischen Umwandlung eines Stoffes aufgebracht werden muss. Eine Beschreibung des Verfahrens findet sich u.a. in „Praxis der Thermischen Analyse von Kunststoffen“, Ehrenstein, Riedel, Trawiel, Carl Hanser Verlag, München 2003. Bei einer Messung mit einer Heizrate von 10 K/min weisen die erfindungsgemäßen Materialien nur einen geringen Anteil an Kristallstrukturen auf, die oberhalb der bevorzugten Fixiertemperatur während der DSC-Messung unter üblichen Bedingungen aufschmelzen.

Beispielsweise muss zur Herstellung des erfindungsgemäßen netzartigen Flächengebildes bestehend aus dem Polypropylen HM 562 S der Firma Basell die Zeitdauer so gewählt werden, dass während einer üblichen DSC-Messung mit einer Heizrate von 10 K/min die Menge der Kristallstrukturen im erfindungsgemäßen Material, die oberhalb von 140°C aufschmilzt, mehr als 62 J/g und bevorzugt mehr als 65 J/g beträgt.

Die erfindungsgemäßen insektizidhaltigen Polymermaterialien oder deren Folgeprodukte können mit gutem Erfolg zur Abtötung von schädlichen oder lästigen Gliederfüßern, insbesondere Spinnentiere und Insekten, verwendet werden. Die netzartigen Flächengebilde, enthaltend das erfindungsgemäße insektizidhaltige Material, werden bevorzugt zur Herstellung von Bettnetzen zum
5 Schutz vor Stechmücken verwendet.

Zu den Spinnentieren gehören Milben (z.B. *Sarcoptes scabiei*, *Dermatophagoides pteronyssinus*, *Dermatophagoides farinae*, *Dermanyssus gallinae*, *Acarus siro*) und Zecken (z.B. *Ixodes ricinus*, *Ixodes scapularis*, *Argas reflexus*, *Ornithodoros moubata*, *Boophilus microplus*, *Amblyomma hebraeum*, *Rhipicephalus sanguineus*).

10 Zu den saugenden Insekten gehören im wesentlichen die Stechmücken (z.B. *Aedes aegypti*, *Aedes albopictus*, *Aedes vexans*, *Culex quinquefasciatus*, *Culex tarsalis*, *Anopheles gambiae*, *Anopheles albimanus*, *Anopheles stephensi*, *Mansonia titillans*), Schmetterlingsmücken (z.B. *Phlebotomus papatasi*), Gnitzen (z.B. *Culicoides furens*), Kriebelmücken (z.B. *Simulium damnosum*), Stechfliegen (z.B. *Stomoxys calcitrans*), Tsetse-Fliegen (z.B. *Glossina morsitans morsitans*), Bremsen (z.B. *Tabanus nigrovittatus*, *Haematopota pluvialis*, *Chrysops caecutiens*), Echte Fliegen (z.B. *Musca domestica*, *Musca autumnalis*, *Musca vetustissima*, *Fannia canicularis*), Fleischfliegen (z.B. *Sarcophaga carnaria*), Myiasis erzeugende Fliegen (z.B. *Lucilia cuprina*, *Chrysomya chloropyga*, *Hypoderma bovis*, *Hypoderma lineatum*, *Dermatobia hominis*, *Oestrus ovis*, *Gasterophilus intestinalis*, *Cochliomyia hominivorax*), Wanzen (z.B. *Cimex lectularius*, *Rhodnius prolixus*, *Triatoma infestans*), Läuse (z.B. *Pediculus humanus*, *Haematopinus suis*, *Damalina ovis*), Flöhe (z.B. *Pulex irritans*, *Xenopsylla cheopis*, *Ctenocephalides canis*, *Ctenocephalides felis*) und Sandflöhe (*Tunga penetrans*).
15

Zu den beißenden Insekten gehören im wesentlichen Schaben (z.B. *Blattella germanica*, *Periplaneta americana*, *Blatta orientalis*, *Supella longipalpa*), Käfer (z.B. *Sitophilus granarius*, *Tenebrio molitor*, *Dermestes lardarius*, *Stegobium paniceum*, *Anobium punctatum*, *Hylotrupes bajulus*), Termiten (z.B. *Reticulitermes lucifugus*), Ameisen (z.B. *Lasius niger*, *Monomorium pharaonis*), Wespen (z.B. *Vespa germanica*) und Larven von Motten (z.B. *Ephestia elutella*, *Ephestia cautella*, *Plodia interpunctella*, *Hofmannophila pseudospretella*, *Tineola bisselliella*, *Tinea pellionella*, *Trichophaga tapetzella*).
25

30 Bevorzugt werden die erfindungsgemäßen Materialien gegen Insekten, vor allem der Ordnung Diptera und besonders bevorzugt gegen die Unterordnung Nematocera eingesetzt.

Ebenfalls Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist die Verwendung des erfindungsgemäßen insektizidhaltigen Materials zur Herstellung von textilen Flächengebilden wie Gewebe, Geflechte,

Maschenware, Filze, Vliesstoffe und/oder zur Herstellung von netzartigen Flächengebilden wie Bettnetze, Moskitonetze.

Ein weiterer Gegenstand der Erfindung bezieht sich auf Fäden, Garne, Fasern, Filamente; netzartige Flächengebilde wie Bettnetze, Moskitonetze; textile Flächengebilde wie Gewebe, Geflechte,
5 Maschenware, Filze, Vliesstoffe; extrudierte Bauteile wie Folien, Luftpolsterfolien, Filme, Profile, Blätter, Drähte, Fäden, Bänder, Kabel- und Rohrverkleidungen und Gehäuse für elektrische Geräte.

Ein weiterer Gegenstand der Erfindung betrifft ein insektizidhaltiges Polymermaterial, welches durch die oben beschriebenen Verfahren hergestellt werden kann.

In einer weiteren Ausführungsform der Erfindung sind auch Filamente, Fasern, Fäden und/oder
10 Garne geschützt, die durch die oben beschriebenen Verfahren hergestellt werden können.

Beispiele:**Testmethoden Biologie****Testinsekten**

Weibliche Malaria-Mücken (*Anopheles gambiae*, empfindlicher Stamm Kisumu), nur mit Zucker-
5 wasser gefüttert.

Drei-Minuten-Exposition (Kegel-Test)

Die Tests wurden unter Benutzung von WHO Standard-Kegeln mit einer Expositionszeit von 3 Minuten an Teilproben durchgeführt. Die Netzstücke hatten eine Größe von 30 x 30 cm. Es wurden jeweils fünf Mücken gleichzeitig unter einen Kegel gegeben und vier Kegel auf einer Teilprobe
10 verwendet. Dieselbe Probe wurde anschließend noch einmal mit vier und einmal mit zwei Kegeln getestet, d.h. 2,5 Wiederholungen mit insgesamt 50 Mücken.

Nach der Exposition wurden die Insekten in Plastikbecher zu je 10 Tieren überführt und nach 60 Minuten die Knock-down-Wirkung bestimmt. Diese bestimmt die ersten sichtbaren Anzeichen des Wirkungseintritts und ist dadurch gekennzeichnet dass die Tiere die Koordination ihrer Bewegun-
15 gen verlieren und nicht mehr fliegen oder laufen können. Danach wurde ebenfalls Zuckerwasser gegeben und nach 24 Stunden die Mortalität bestimmt. Nach den Tests wurden Mittelwerte berechnet.

Waschprozess nach WHOPES-Richtlinie

500 ml deionisiertes Wasser mit 0,2% (w/v) Waschmittel (Le Chat, Henkel, Frankreich) wurden
20 bei 30°C in eine 1-Liter-Glasflasche gegeben. Ein 30 x 30 cm großes Stück Netz bzw. drei 15 x 12 cm große Netzstücke wurden in die Flasche gegeben, welche in einem Wasserbad bei 30°C auf einem Horizontal-Schüttler (155 Bewegungen pro Minute) stand. Danach wurde das Wasser aus der Flasche gegossen und die Probe zweimal mit 500 ml Wasser jeweils 10 Minuten ebenfalls unter Schütteln gespült.

25 Die Netzproben wurden auf einer Leine hängend zwei Stunden und danach noch wenigstens 24 Stunden liegend auf Aluminiumfolie bei 27°C und 70-80% relativer Luftfeuchte getrocknet, bevor erneut gewaschen oder eine Evaluierung der biologischen Wirksamkeit durchgeführt wurde.

Analyse von Deltamethrin in Polypropylen**Teil A – Probenvorbereitung:**

Ca. 1 g Material einer repräsentativen Probe (Garn, Gewebe oder Granulat) wird in einen 250 ml Kolben gegeben; dann werden ungefähr 30 ml Xylol (PA Qualität) zugegeben. Das Probenmaterial
5 wird nun unter Rückfluss (wassergekühlte Kolonne, 20 cm) und Rühren (125 Umdrehungen pro Minute, Magnet-Rührer und Rührstäbchen) bei exakt 3 Minuten im Ölbad mit 190°C gelöst. Nach Entfernen des Ölbad werden circa 10 ml Isopropanol (PA Qualität) zugegeben und der Kolben zum Abkühlen für etwa 5 Minuten bei Raumtemperatur belassen, um das Polymer zu fällen. Danach wird der Extrakt mit 30 ml Acetonitril aufgefüllt.

10 Die Probe wird anschließend über eine Nutsche (Analysenfilter, 5 cm Durchmesser) abgesaugt und das Filtrat danach über eine Faltenfilter (MN 715, 240mm) gegeben. Beide Filtrationen erfolgen unter Waschung mit jeweils 10 – 20 ml Lösemittel (Acetonitril).

Abschließend wird das Filtrat quantitativ in eine 100 ml Messkolben überführt und bis zum Eichstrich mit Acetonitril aufgefüllt.

15 **Teil B – Quantitative Bestimmung durch HPLC mit externem Standard:**

Die Quantifizierung von Deltamethrin in Proben aus Polypropylen-Extrakten wird mittels HPLC auf einem Agilent 1100 Gerät mit binärem Pumpensystem durchgeführt. Zielmoleküle der Analyse sind Deltamethrin und das R-Alpha-Isomer. Als Referenzmaterialien werden zertifizierte Analysenstandards verwenden. Die Trennung erfolgt unter Normalphasenbedingungen auf einer Merck
20 Lichrosorb SI 60 Säule (5µ Partikel, Abmessungen 250 x 4 mm) bei 40°C Säulentemperatur.

Das Injektionsvolumen beträgt 10 µl (Probenvorbereitung siehe Teil A oben). Die Trennung erfolgt mittels einem Lösemittelgemisch von N-Heptan und Methyltertiärbutyläther (950+50, HPLC Qualität) bei einer Flussrate von 1 ml pro Minute. Die Laufzeit beträgt unter diesen Bedingungen 10 Minuten.

25 Für die UV Detektion bei einer Wellenlänge von 230 nm wird ein Diodenarray-Detektor verwendet. Die typische Retentionszeit beträgt unter den beschriebenen Bedingungen etwa 6,3 Minuten für das R-α-Isomer und 7,0 Minuten für das Deltamethrin.

Herstellung der Proben:

Die Herstellung der erfindungsgemäßen Polymermaterialien erfolgte mit einem gleichsinnig drehenden, dichtkämmenden Doppelschneckenextruder mit einem Schneekendurchmesser von 34 mm und einer Gehäuselänge von 1200 mm. Die Temperatur der Extrudergehäuse betrug in allen Schritten 200°C und die Extruderdrehzahl betrug 160 U/min. Die Einzugszone des Extruders wurde mit Wasser gekühlt. In dem Extruder wurde ein sogenannter Masterbatch mit einer hohen Konzentration des Deltamethrins hergestellt. Dazu wurden in dem Extruder 10 Gew.-% Deltamethrin technisch (BCS AG, Monheim DE), 2 Gew.-% Tinuvin® 326 FL (BASF (Ciba), Ludwigshafen, Deutschland) und 88 Gew.-% Polypropylen (Metocen® HM562S, LyondellBasell, Rotterdam, Niederlande) gemischt (TK10). Alle Materialien wurden der Einzugszone des Extruders in fester Form zugeführt. Die Mischung trat aus dem Extruder in Form von Strängen aus und die Stränge wurden in einem Wasserbad abgekühlt. Anschließend erfolgte eine Zerkleinerung der Stränge durch Granulierung. Das Granulat enthielt ca. 9,2 Gew.-% Deltamethrin.

In einem zweiten Schritt wurden Fäden hergestellt wobei ca. 1,1 Gew.-% des wie oben beschrieben hergestellten deltamethrinhaltigen Granulats mit 98,9 Gew.-% reinem Polypropylen (Metocen® HM562S oder Yuplen® H 893S (SK Corporation, Seoul, Korea) verdünnt wurden. Dazu wurden die Granulate jeweils in die Einzugszone eines Einschneckenextruders dosiert und aufgeschmolzen und die beiden Schmelzeströme anschließend vereinigt und gemischt. Bei der Verspinnung wurde ca. 1 Gew.-% der Spinnpräparation Stantex® 6051 (Pulcra Chemicals GmbH, Düsseldorf, Deutschland) auf die Fasern aufgetragen. Die Fasern wurden anschließend verstreckt und auf Spulen aufgewickelt. Die Dicke der Fasern betrug 210 dtex und die Fasern bestanden aus 25 Filamenten. Im zweiten Schritt erfolgte die Verstreckung der Fasern bis auf eine Dicke von 110 dtex. Für das Verstrecken der Fasern wurden drei Galettenpaare verwendet. Die Temperatur der Galettenpaare betrug 60, 80 und 120°C. Die durchschnittliche Festigkeit der Fasern betrug 4,3 cN/dtex und die Restdehnung der Fasern betrug 51%.

Die beiden für die Verdünnung verwendeten Polypropylene unterscheiden sich unter anderem in ihrer Herstellung. Das Polypropylen Metocen® HM 562S wurde unter Verwendung eines Metallocen-Katalysators hergestellt, während das PolypropylenYuplen® H 893S mit einem Ziegler-Natta Katalysator hergestellt wurde.

Aus den ersponnenen Polypropylenfasern wurden anschließend Gewirke hergestellt. Dazu wurde zunächst ein Kettbaum hergestellt, in dem die Polypropylenfasern von den Einzelspulen parallel auf eine Spule, den sogenannten Kettbaum, aufgespult wurden. Diese Kettbäume wurden anschließend in einem Kettenwirkautomaten für die Gewirkherstellung verwendet.

Ein Teil des unbehandelten Gewirks wurde anschließend einem Thermofixierprozess im Labormaßstab zugeführt. Dazu wurde ein Mathis Labor Dämpfer, Typ -Nr. DHe 61599 eingesetzt. Vor der Thermofixierung wurde ein Teil der Gewirkstücke einmal gewaschen. Für 1 bis 2 Netzstücke von ca. 35 cm x 35 cm Größe werden 300 ml Leitungswasser von 30°C mit 0,1% Tween® 20 (Sigma-Aldrich Chemie GmbH, München, Deutschland) versetzt und homogenisiert. Mit Hilfe eines Glasstabes werden die Netzstücke darin 5 min gerührt, anschließend ausgewrungen und 2 x 1 min mit 300 ml entmin Wasser von ca. 15 - 20°C (ebenfalls unter Rühren) nachgespült. Dann werden die Netzstücke mindestens 1 h zur Trocknung aufgehängt. Andere Gewirkstücke wurden dem Fixierprozess ungewaschen zugeführt. Der Fixierprozess wurde bei verschiedenen Temperaturen durchgeführt.

Ferner wurde die Atmosphäre, bei der die Thermofixierung durchgeführt wurde, variiert. Die Thermofixierung wurde in einer trockenen Atmosphäre durchgeführt oder in einer mit Wasserdampf gesättigten Atmosphäre.

Die Proben wurden bezüglich ihrer biologischen Wirksamkeit und ihres Verlustes von Deltamethrin evaluiert. Anschließend erfolgte die mehrmalige Durchführung der Waschprozedur nach dem WHOPES Protokoll und weitere Evaluierungen der biologischen Wirksamkeit und des Verlustes von Deltamethrin.

Ergebnisse

1. Beispiel: Einfluss des Abwaschens von Spinnpräparation auf die biologische Wirkung

In diesem Beispiel wurde für die Herstellung der Fasern ausschließlich das Polypropylen Metocen® HM 562S eingesetzt. D.h. die Verdünnung des Masterbatches während der Verspinnung erfolgte mit diesem Polymer. Der Schmelzpunkt des Polymers Metocen® HM 562S beträgt laut Datenblatt 145 °C. Anschließend wurde aus den Fäden entsprechend dem oben beschriebenen Prozess ein Gewirk hergestellt.

Die Gewirkstücke wurden in einer dampfhaltigen Atmosphäre bei unterschiedlichen Temperaturen für 90 Sekunden thermofixiert. Eine Hälfte der Gewirkstücke wurde vor der Thermofixierung entsprechend der oben beschriebenen Prozedur gewaschen, um die auf den Fasern vorhandene Spinnpräparation zu entfernen, die andere Hälfte der Gewirkstücke wurde vor der Thermofixierung nicht weiter behandelt. Auf den Fäden dieser Gewirkstücke war die Spinnpräparation noch vorhanden.

Die Gewirkstücke wurden zunächst entsprechend der oben beschriebenen Prozedur bezüglich ihrer biologischen Wirksamkeit getestet. Anschließend wurden die Gewirkstücke entsprechend dem

oben beschriebenen Waschprozess nach WHOPES-Richtlinie 5, 10, 15, 20, 25 und 30 Mal hintereinander gewaschen und jeweils danach bezüglich ihrer biologischen Wirksamkeit evaluiert.

Tabelle 1: Einfluss des Spinnpräparation auf die biologische Wirkung

Temperatur bei der Thermofixierung [°C]	Anzahl der Waschungen nach WHOPES Protokoll [-]	Knock down nach 60 min		Mortalität nach 24 h	
		Vor der Thermofixierung gewaschene Proben	Vor der Thermofixierung ungewaschene Proben	Vor der Thermofixierung gewaschene Proben	Vor der Thermofixierung ungewaschene Proben
110	0	100%	100%	100%	100%
120	0	100%	100%	100%	100%
130	0	100%	100%	100%	100%
140	0	100%	100%	100%	100%
110	5	100%	100%	100%	100%
120	5	100%	100%	100%	100%
130	5	100%	100%	100%	100%
140	5	100%	100%	100%	100%
110	10	100%	95%	95%	95%
120	10	97%	88%	97%	88%
130	10	98%	100%	100%	100%
140	10	100%	98%	100%	98%
110	15	98%	85%	94%	52%
120	15	96%	82%	96%	53%
130	15	100%	89%	95%	89%
140	15	100%	91%	100%	100%
110	20	100%	95%	97%	84%
120	20	98%	95%	100%	76%
130	20	100%	63%	100%	37%
140	20	100%	90%	100%	95%
110	25	100%	88%	100%	80%
120	25	95%	80%	95%	59%
130	25	98%	80%	93%	78%
140	25	100%	88%	98%	93%
110	30	95%	85%	100%	89%
120	30	96%	70%	96%	54%
130	30	100%	83%	100%	90%
140	30	100%	93%	95%	98%

- 5 Die Ergebnisse zeigen, dass durch das Abwaschen der Spinnpräparation vor der Thermofixierung eine wesentlich bessere biologische Wirkung nach 15 Waschungen nach WHOPES-Richtlinie erreicht wird.

Für die vor der Thermofixierung gewaschenen Proben zeigt sich ein klarer Zusammenhang zwischen der Temperatur, die bei der Thermofixierung gewählt wurde und der biologischen Wirksamkeit. Je näher die Temperatur am Schmelzpunkt des Polymers liegt, desto höher ist die biologische Wirkung.

- 5 Die Temperatur bei der Thermofixierung muss daher höchstens 20°C und bevorzugt höchstens 10°C unterhalb der Schmelztemperatur des Polymers liegen, damit eine maximale biologische Wirksamkeit erreicht wird.

2. Beispiel: Einfluss des Abwaschens von Spinnpräparation auf den Verlust von Deltamethrin

- 10 Für Beispiel 2 wurden die gleichen Gewirke verwendet, deren Herstellung in Beispiel 1 beschrieben wurde. Die Proben wurden nach oben beschriebener Prozedur bezüglich des Deltamethringehaltes untersucht.

Tabelle 2: Verlust Deltamethrin

Temperatur bei der Thermofixierung [°C]	Anzahl der Waschungen nach WHOPES Protokoll [-]	Deltamethringehalt		Retentionsindex	
		Vor der Thermofixierung gewaschene Proben	Vor der Thermofixierung ungewaschene Proben	Vor der Thermofixierung gewaschene Proben	Vor der Thermofixierung ungewaschene Proben
110	0	100%	100%		
120	0	100%	100%		
130	0	100%	100%		
140	0	100%	100%		
110	5	64%	32%	91,4%	79,4%
120	5	69%	38%	92,8%	82,3%
130	5	79%	51%	95,3%	87,4%
140	5	82%	34%	96,0%	80,4%
110	10	53%	26%	93,8%	87,2%
120	10	57%	30%	94,5%	88,7%
130	10	63%	39%	95,5%	91,1%
140	10	84%	54%	98,2%	94,0%
110	15	52%	22%	95,8%	90,4%
120	15	59%	30%	96,5%	92,3%
130	15	61%	34%	96,8%	93,0%
140	15	79%	50%	98,5%	95,4%
110	30	43%	23%	97,2%	95,2%
120	30	49%	23%	97,6%	95,2%
130	30	53%	28%	97,9%	95,8%

140	30	63%	39%	98,5%	96,9%
-----	----	-----	-----	-------	-------

Der Gehalt an Deltamethrin nach der Thermofixierung wurde zu 100% gesetzt und die Gewirkstücke wurden anschließend nach 5, 10, 15 und 30 Waschungen entsprechend des WHOPES-Protokolls bezüglich ihres Deltamethringehalts untersucht.

- 5 Die Ergebnisse zeigen, dass die Temperatur bei der Thermofixierung höchstens 20°C und bevorzugt höchstens 10°C unterhalb der Schmelztemperatur des Polymers liegen muss, damit der Verlust an Deltamethrin aus dem erfindungsgemäßen Gewirk möglichst gering ist.

3. Beispiel: Einfluss des Abwaschens von Spinnpräparation auf die Wirkstoffstabilität während der Lagerung

- 10 Für Beispiel 3 wurden die gleichen Gewirke verwendet, deren Herstellung in Beispiel 1 beschrieben wurde. Die Proben wurden direkt nach der Herstellung bezüglich der Wirkstoffstabilität nach einer Lagerung von 2 Wochen bei 54°C untersucht. Mit diesen Lagerbedingungen wird eine Mindesthaltbarkeit von 2 Jahren simuliert. Die Lagerung erfolgte in einem Trockenschrank Heraeus Thermo Scientifics Typ B620. Die Temperatur von 54°C wurde laufend überwacht. Die Netzproben wurden für die Lagerung 2 bis 4 lagig in Aluminiumfolie verpackt.

Die Proben wurden 2 Wochen bei 54°C gelagert und anschließend entsprechend der oben beschriebenen Methode bezüglich ihres Gehaltes an R- α -Isomer des Deltamethrins untersucht:

Tabelle 3: Anteil R- α -Isomer nach Lagerung

Temperatur bei der Thermofixierung [°C]	R- α -Isomer des Deltamethrins	
	Vor der Thermofixierung ungewaschene Proben	Vor der Thermofixierung gewaschene Proben
110	50,74%	5,07%
120	43,58%	5,68%
130	45,74%	4,66%
140	51,11%	5,42%

- 20 Die Ergebnisse zeigen, dass durch das Abwaschen der Spinnpräparation die Bildung von R- α -Isomer während der Lagerung auf unter 10% reduziert werden kann.

4. Beispiel: Einfluss der Atmosphäre

Für Beispiel 4 wurden die gleichen Gewirke verwendet, deren Herstellung in Beispiel 1 beschrieben wurde. Die folgende Tabelle zeigt den Einfluss der Atmosphäre bei der Thermofixierung auf den Verlust an Deltamethrin während der Durchführung von Waschungen nach der WHOPES-
5 Richtlinie. Die Gewirkstücke wurden alle bei 140°C für 90 Sekunden thermofixiert. Dabei wurde die Atmosphäre im Fixierofen variiert. Die eine Hälfte der Gewirkstücke wurde in einer normalen Atmosphäre ohne Wasser- oder Dampfzusatz (trockene Atmosphäre) thermofixiert und die anderen Gewirkstücke wurden bei normaler Atmosphäre in der Gegenwart von Dampf thermofixiert.

Tabelle 4: Einfluss der Atmosphäre bei der Thermofixierung

Atmosphäre [-]	Anzahl der Waschungen nach WHOPES Protokoll [-]	Deltamethringehalt [%]
Dampf	0	100%
trocken	0	100%
Dampf	5	82%
trocken	5	90%
Dampf	10	84%
trocken	10	86%
Dampf	15	79%
trocken	15	81%
Dampf	30	63%
trocken	30	69%

Die Ergebnisse zeigen, dass bei Einsatz einer trockenen Atmosphäre während der Thermofixierung der Verlust an Deltamethrin während der Waschungen nach WHOPES-Richtlinie geringer ausfällt.

5. Beispiel: Einfluss des Polypropylentyps auf die biologische Wirksamkeit

In diesem Beispiel wurde für die Herstellung der Fasern das Polypropylen Metocen[®] HM 562S und das Polypropylen Yuplen[®] H 893S eingesetzt, d.h. die Verdünnung des Masterbatches während der Verspinnung erfolgte jeweils mit einem dieser Polymere. Anschließend wurde aus den Fäden entsprechend dem oben beschriebenen Prozess ein Gewirk hergestellt.

- 10 Die Gewirkstücke wurden in einer trockenen Atmosphäre bei unterschiedlichen Temperaturen für 90 Sekunden thermofixiert. Die Gewirkstücke wurde vor der Thermofixierung entsprechend der oben beschriebenen Prozedur gewaschen, um die auf den Fasern vorhandene Spinnpräparation zu entfernen.

- 15 Nach der Thermofixierung wurden die Gewirkproben entsprechend der WHOPES-Richtlinie 20 Waschungen unterzogen und wie oben beschrieben bezüglich ihrer biologischen Wirksamkeit getestet.

Tabelle 5: Einfluss des Polypropylentyps auf die biologische Wirksamkeit nach 20 Waschungen

Temperatur bei der Thermofixierung [°C]	Knock down Yuplen® H 893S	Knock Down Metocen® HM562S	Mortalität Yuplen® H 893S	Mortalität Metocen® HM562S
70	90%	98%	74%	98%
90	64%	98%	66%	100%
110	85%	98%	90%	100%
120	86%	95%	74%	93%
130	100%	100%	100%	100%
140	100%	100%	100%	100%

Die Ergebnisse zeigen, dass bei der Verwendung eines mit einem Metallocen-Katalysator hergestellten Polypropylens eine höhere biologische Wirksamkeit erreicht wird als bei der Verwendung eines Polypropylens, dass unter Verwendung eines Ziegler-Natta Katalysators hergestellt wurde.

6. Beispiel: Einfluss unterschiedlicher UV-Stabilisatoren auf die Isomerisierung von Deltamethrin

Die Herstellung der erfindungsgemäßen Polymermaterialien erfolgte mit einem gleichsinnig drehenden, dichtkämmenden Doppelschneckenextruder mit einem Schneekendurchmesser von 34 mm und einer Gehäuselänge von 1200 mm. Die Temperatur der Extrudergehäuse betrug in allen Schritten 200°C und die Extruderdrehzahl betrug 160 U/min. Die Einzugszone des Extruders wurde mit Wasser gekühlt. Der Gesamtdurchsatz betrug 20 kg/h.

In einem ersten Schritt wurden Polymergranulate mit einer Konzentration von 2 Gew.-% Deltamethrin hergestellt. Dazu wurden 2 Gew.-% Deltamethrin technisch (BCS AG, Monheim DE) und 98 Gew.-% Polypropylen (Metocen® HM562S, LyondellBasell, Rotterdam, Niederlande) in dem Extruder gemischt. Alle Materialien wurden der Einzugszone des Extruders in fester Form zugeführt. Die Mischung trat aus dem Extruder in Form von Strängen aus und die Stränge wurden in einem Wasserbad abgekühlt. Anschließend erfolgte eine Zerkleinerung der Stränge durch Granulierung.

Im zweiten Schritt wurden Polymergranulate mit 1 bzw. 5 Gew.-% UV-Stabilisator hergestellt. Dazu wurden 1 Gew.-% bzw. 5 Gew.-% des UV-Stabilisators und 99 bzw. 95 Gew.-% Polypropylen (Metocen® HM562S, LyondellBasell, Rotterdam, Niederlande) in dem Extruder gemischt. Alle Materialien wurden der Einzugszone des Extruders in fester Form zugeführt. Die Mischung trat aus

dem Extruder in Form von Strängen aus und die Stränge wurden in einem Wasserbad abgekühlt. Anschließend erfolgte eine Zerkleinerung der Stränge durch Granulierung.

Im dritten Schritt wurden die beiden zuvor hergestellten Granulate mit Deltamethrin bzw. UV-Stabilisator mit Polypropylen so in dem Extruder gemischt, dass eine nominale Konzentration von
5 1 Gew.-% Deltamethrin und eine Konzentration des UV-Stabilisators von 0,2 Gew.-% erreicht wurde (TK1). Dazu wurden 50% des Granulats mit Deltamethrin, 20% bzw. 4% des Granulats mit UV-Stabilisator und 30% bzw. 46% Polypropylen in einem Taumelmischer vermischt und diese Mischung mit einem gleichsinnig drehenden, dichtkämmenden Doppelschneckenextruder unter den
10 zuvor genannten Bedingungen extrudiert. Die Granulatmischung wurde der Einzugszone des Extruders in fester Form zugeführt. Die Mischung trat aus dem Extruder in Form von Strängen aus und die Stränge wurden in einem Wasserbad abgekühlt. Anschließend erfolgte eine Zerkleinerung der Stränge durch Granulierung. Das Granulat enthielt ca. 0,9 Gew.-% Deltamethrin.

Aus dem erfindungsgemäßen Polymermaterial wurden Folien mit einer Dicke von ca. 50 µm hergestellt. Dazu wurde das Polymermaterial zunächst bei 30°C für 4 bis 17 h getrocknet. Anschlie-
15 ßend wurde es in einem Einwellenextruder aufgeschmolzen und durch eine Breitschlitzdüse extrudiert. Die Temperatur des Einwellenextruders wurde zwischen 220 und 250°C variiert. Die extrudierten Folien wurden mit einem Glättwerk abgezogen. Die Temperatur der ersten Walze des Glättwerks betrug ca. 85°C und die Temperatur der zweiten Walze des Glättwerks betrug ca. 60°C.

In den Versuchen wurden die folgenden UV-Stabilisatoren eingesetzt:

Tabelle 6: UV-Stabilisatoren

Handelsname	Herstellerfirma	Substanzklasse
Chimasorb [®] 2020	BASF (Ciba), Ludwigshafen, Deutschland	1,6-Hexanediamine, N, N'-bis(2,2,6,6-tetramethyl-4-piperidiny)-polymer with 2,4,6-trichloro-1,3,5-triazine, reaction products with N-butyl-1-butanamine and N-butyl-2,2,6,6-tetramethyl-4- (CAS 192268-64-7)piperidinamine
Tinuvin [®] 326	BASF (Ciba), Ludwigshafen, Deutschland	Bumetrizol, 2-(5-chloro-2H-benzotriazole-2-yl)-6-(1,1-dimethylethyl)-4-methyl-phenol (CAS 3896-11-5)
Tinuvin [®] 571 FF	BASF (Ciba), Ludwigshafen, Deutschland	Triazinverbindung, Phenol, 2-(2H-benzotriazol-2-yl)-6-dodecyl-4-methyl-, branched and linear (CAS 125304-04-3)
Tinuvin [®] 783 FDL	BASF (Ciba), Ludwigshafen, Deutschland	Poly[[6-[(1,1,3,3-tetramethyl-butyl)amino]-1,3,5-triazin-2,4-diyl][(2,2,6,6-Tetramethyl-4-piperidiny)imino]-1,6-hexanediyl[(2,2,6,6-tetramethyl-4-piperidiny)imino]], (CAS 71878-19-8), Butanedioic acid, dimethylester, polymer mit 4-hydroxy-2,2,6,6-tetramethyl-1-piperidin ethanol (CAS 65447-77-0)

Die Folien wurden anschließend unter Verwendung der oben genannten Analysemethoden bezüglich ihres Deltamethringehaltes analysiert:

Tabelle 7: Gehalt an R- α -Isomer

UV-Stabilisator	Extrusions- temperatur	Gehalt Deltamethrin (DLT)	Gehalt R- α -Isomer
	[°C]	[Gew.-%]	[% von DLT]
Chimasorb [®] 2020	220	0,859	9,989
Chimasorb [®] 2020	240	0,883	12,503
Chimasorb [®] 2020	250	0,888	14,496
Tinuvin [®] 326	220	0,986	0,785
Tinuvin [®] 326	240	0,979	0,000
Tinuvin [®] 326	250	0,931	0,868
Tinuvin [®] NOR 371 FF	220	0,879	2,471
Tinuvin [®] NOR 371 FF	240	0,906	3,713
Tinuvin [®] NOR 371 FF	250	0,944	4,677
Tinuvin [®] 783 FDL	220	0,871	8,999
Tinuvin [®] 783 FDL	240	0,861	10,858
Tinuvin [®] 783 FDL	250	0,882	12,154

Die Ergebnisse zeigen, dass zur UV-Stabilisierung keine sterisch gehinderten Amine eingesetzt werden dürfen, um bei der weiteren Verarbeitung der erfindungsgemäßen Polymermaterialien eine

5 Isomerisierung von mehr als 10% des Deltamethrins zu verhindern.

7. Beispiel: Stand der Technik: Gecoatete PET-Netze

Das insektizidbeladene Netz Permanet von der Firma Vestergaard Frandsen S.A., Schweiz wurde bezüglich der biologischen Wirksamkeit und des Gehaltes von Deltamethrin evaluiert. Anschließend erfolgte die mehrmalige Durchführung der Waschprozedur nach dem WHOPES Protokoll

10 und weitere Evaluierungen der biologischen Wirksamkeit und des Verlustes von Deltamethrin.

Die Bestimmung des Deltamethringehaltes des Netzes erfolgte in gleicher Weise wie für das Polypropylen-Netz beschrieben.

Tabelle 8: Gehalt Deltamethrin und Retentionsindex

Anzahl der Wäsungen nach WHOPEs Protokoll [-]	Knock down nach 60 min	Mortalität nach 24 h	Gehalt Deltamethrin (DLT) [Gew.-%]	Retentionsindex [-]
0	100	100	0,208	0
5	100	100	0,086	84%
10	98	100	0,066	89%
15	97	84	0,059	92%
20	84	72	0,050	93%
25	69	64	0,040	94%
30	70	61	0,042	95%

Das insektizidbeladene Netz Permanet von der Firma Vestergaard Frandsen S.A., Schweiz wurde bezüglich der Wirkstoffstabilität nach einer Lagerung von 2 Wochen bei 54°C untersucht. Mit diesen Lagerbedingungen wird eine Mindesthaltbarkeit von 2 Jahren simuliert. Die Proben wurden 2 Wochen bei 54°C gelagert und anschließend entsprechend der oben beschriebenen Methode bezüglich ihres Gehaltes an R- α -Isomer des Deltamethrins untersucht. Es wurde eine Doppelbestimmung durchgeführt.

Tabelle 9: Gehalt R- α -Isomer

R- α -Isomer des DLT	
Vor Lagerung 2 Wochen 54°C	Nach Lagerung 2 Wochen 54°C
3,35%	47,44%
3,51%	35,35%

10

Die Ergebnisse zeigen, dass dieses kommerziell erhältliche Netz die WHO-Anforderungen bezüglich Knock-Down und Mortalität nur für 15 Wäschen erfüllt und nach 5 Wäschen einen Retentionsindex von weniger als 95% aufweist. Ferner beträgt der Gehalt an R- α -Isomer nach einer Lagerung von 2 Wochen bei 54°C deutlich mehr als 30%.

8. Beispiel: Stand der Technik: PE-Netze

Die insektizidbeladenen Netze Netprotect® (BESTNET EUROPE LTD., Großbritannien) und Duranet® (Clarke Products, USA) wurden bezüglich der biologischen Wirksamkeit evaluiert. Anschließend erfolgte die mehrmalige Durchführung der Waschprozedur nach dem WHOPES Proto-

5 koll und weitere Evaluierungen der biologischen Wirksamkeit.

Tabelle 10: Biologische Wirksamkeit

Anzahl der Waschungen nach WHOPES Protokoll [-]	Netprotect®		Duranet®	
	Knock down nach 60 min [%]	Mortalität nach 24 h [%]	Knock down nach 60 min [%]	Mortalität nach 24 h [%]
0	100	100	100	100
5	93	83	100	98
10	66	44	100	98
15	19	57	95	95
20	7	14	64	70
25	n.b.	n.b.	64	70
30	n.b.	n.b.	51	51
35	n.b.	n.b.	41	41

n.b. = nicht bestimmt.

Die Ergebnisse zeigen deutlich, dass die getesteten handelsüblichen Netze basierend auf Polyethylen als Fasermaterial bereits nach deutlich weniger als 35 Waschungen die WHOPES-Richtlinie

10 bezüglich der biologischen Wirksamkeit nicht mehr erfüllen.

Patentansprüche:

1. Insektizidhaltiges Polymermaterial, enthaltend Deltamethrin sowie einen UV-Stabilisator, dadurch gekennzeichnet, dass das Material einen R- α -Isomer Anteil des Deltamethrins von weniger als 10% aufweist.
- 5 2. Insektizidhaltiges Polymermaterial gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass das Material Polypropylen oder Polypropylencopolymer ist.
3. Insektizidhaltiges Polymermaterial gemäß Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, dass das Polypropylen mit Metallocenen als Katalysator hergestellt wurde.
- 10 4. Verfahren zur Herstellung des insektizidhaltigen Polymermaterials gemäß einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, dass zunächst das einzusetzende Polymer, Deltamethrin sowie ein UV-Stabilisator und gegebenenfalls weitere Insektizide oder Additive zusammen oder getrennt bei Temperaturen zwischen 120 und 250°C aufgeschmolzen werden und anschließend die Abkühlung und Erstarrung der polymeren Mischung erfolgt sowie deren Zerteilung in Granulate.
- 15 5. Verfahren gemäß Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, dass als UV-Stabilisatoren sterisch ungehinderte Verbindungen eingesetzt werden.
6. Granulate enthaltend das insektizidhaltige Polymermaterial gemäß einem der Ansprüche 1 bis 3.
- 20 7. Verfahren zur Herstellung von Filamenten, Fasern, Fäden und/oder Garnen, dadurch gekennzeichnet, dass das insektizidhaltige Polymermaterial gemäß einem der Ansprüche 1 bis 3 oder Granulate gemäß Anspruch 6 zunächst aufgeschmolzen, zu Spinnfäden geformt und abgekühlt wird, die entstandenen Spinnfäden über eine Streckanlage geführt und verstreckt werden erfolgt.
- 25 8. Verfahren gemäß Anspruch 7, dadurch gekennzeichnet, dass bei der Verspinnung eine Spinnpräparation eingesetzt wird.
9. Verwendung der insektizidhaltigen Polymermaterialien gemäß einem der Ansprüche 1 bis 3 oder Granulate gemäß Anspruch 6 zur Herstellung von Folien, Luftpolsterfolien, Filme, Profile, Blätter, Drähte, Fäden, Bänder, Kabel- und Rohrverkleidungen und Gehäuse für elektrische Geräte.

10. Verwendung der insektizidhaltigen Polymermaterialien gemäß einem der Ansprüche 1 bis 3 oder Granulate gemäß Anspruch 6 zur Herstellung von textilen Flächengebilden wie Gewebe, Geflechte, Maschenware, Filze, Vliesstoffe und/oder zur Herstellung von netzartigen Flächengebilden wie Bettnetze, Moskitonetze.
- 5 11. Fäden, Garne, Fasern, Filamente, netzartiges Flächengebilde wie Bettnetze, Moskitonetze; textile Flächengebilde wie Gewebe, Geflechte, Maschenware, Filze, Vliesstoffe; Folien, Luftpolsterfolien, Filme, Profile, Blätter, Drähte, Fäden, Bänder, Kabel- und Rohrverkleidungen und Gehäuse für elektrische Geräte. enthaltend die insektizidhaltigen Polymermaterialien gemäß einem der Ansprüche 1 bis 3.
- 10 12. Insektizidhaltiges Polymermaterial hergestellt durch ein Verfahren gemäß einem der Ansprüche 4 bis 5.
13. Filamente, Fasern, Fäden und/oder Garne hergestellt durch ein Verfahren gemäß einem der Ansprüche 7 bis 8.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/EP2011/055838

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER INV. A01N53/00 A01N25/10 A01N25/22 A01N25/34 A01P7/04 ADD.		
According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC		
B. FIELDS SEARCHED Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) A01N		
Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched		
Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used) EPO-Internal, BIOSIS, WPI Data		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	"The e-Pesticide Manual, Deltamethrin (223) ED - TOMLIN C D S (EDITOR)", 1 January 2003 (2003-01-01), THE E-PESTICIDE MANUAL, BRITISH CROP PROTECTION COUNCIL, XP002485043, ISBN: 978-1-901396-34-8 the whole document -----	1-13
Y	WO 2009/003468 A1 (VESTERGAARD FRANDSEN SA [CH]; VESTERGAARD FRANDSEN MIKKEL [CH]) 8 January 2009 (2009-01-08) claims page 8, paragraph 3 page 9, paragraph 2 -----	1-13
Y	US 4 668 666 A (ALLAN G GRAHAM [US] ET AL) 26 May 1987 (1987-05-26) example 5 -----	1-13
☐ Further documents are listed in the continuation of Box C. ☒ See patent family annex.		
* Special categories of cited documents :		
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance "E" earlier document but published on or after the international filing date "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art. "&" document member of the same patent family		
Date of the actual completion of the international search 16 June 2011	Date of mailing of the international search report 28/06/2011	
Name and mailing address of the ISA/ European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Fax: (+31-70) 340-3016	Authorized officer Bertrand, Franck	

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No

PCT/EP2011/055838

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
WO 2009003468 A1	08-01-2009	CN 101720185 A	02-06-2010
		EP 2170048 A1	07-04-2010
		JP 2010532325 T	07-10-2010
		US 2010136076 A1	03-06-2010

US 4668666 A	26-05-1987	GB 2181648 A	29-04-1987
		JP 62500935 T	16-04-1987
		WO 8603374 A1	19-06-1986

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2011/055838

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES INV. A01N53/00 A01N25/10 A01N25/22 A01N25/34 A01P7/04 ADD.		
Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPC) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPC		
B. RECHERCHIERTE GEBIETE Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole) A01N		
Recherchierte, aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen		
Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe) EPO-Internal, BIOSIS, WPI Data		
C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN		
Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
Y	"The e-Pesticide Manual, Deltamethrin (223) ED - TOMLIN C D S (EDITOR)", 1. Januar 2003 (2003-01-01), THE E-PESTICIDE MANUAL, BRITISH CROP PROTECTION COUNCIL, XP002485043, ISBN: 978-1-901396-34-8 das ganze Dokument	1-13
Y	WO 2009/003468 A1 (VESTERGAARD FRANDSEN SA [CH]; VESTERGAARD FRANDSEN MIKKEL [CH]) 8. Januar 2009 (2009-01-08) Ansprüche Seite 8, Absatz 3 Seite 9, Absatz 2	1-13
Y	US 4 668 666 A (ALLAN G GRAHAM [US] ET AL) 26. Mai 1987 (1987-05-26) Beispiel 5	1-13
☐ Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen ☒ Siehe Anhang Patentfamilie		
* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen : "A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist "E" älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist "L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt) "O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht "P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist "T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist "X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden "Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist "&" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist		
Datum des Abschlusses der internationalen Recherche 16. Juni 2011		Absendedatum des internationalen Recherchenberichts 28/06/2011
Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Fax: (+31-70) 340-3016		Bevollmächtigter Bediensteter Bertrand, Franck

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2011/055838

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument			Datum der Veröffentlichung		Mitglied(er) der Patentfamilie		Datum der Veröffentlichung	
WO 2009003468	A1	08-01-2009	CN	101720185	A		02-06-2010	
			EP	2170048	A1		07-04-2010	
			JP	2010532325	T		07-10-2010	
			US	2010136076	A1		03-06-2010	

US 4668666	A	26-05-1987	GB	2181648	A		29-04-1987	
			JP	62500935	T		16-04-1987	
			WO	8603374	A1		19-06-1986	
