

(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
8. Oktober 2009 (08.10.2009)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 2009/121580 A2

(51) Internationale Patentklassifikation:

A01N 25/10 (2006.01) A01N 51/00 (2006.01)
A01N 25/30 (2006.01) A01N 53/00 (2006.01)
A01N 25/34 (2006.01) A01N 57/00 (2006.01)
A01N 47/22 (2006.01) A01P 7/04 (2006.01)

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP2009/002372

(22) Internationales Anmeldedatum:
1. April 2009 (01.04.2009)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:
08154064.3 4. April 2008 (04.04.2008) EP
08158298.3 16. Juni 2008 (16.06.2008) EP

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

(72) Erfinder; und

(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): **SONNECK, Peter** [DE/DE]; Ottweilerstrasse 12, 51375 Leverkusen (DE). **BÖCKER, Thomas** [DE/DE]; Im Rottfeld 14, 42799 Leichlingen (DE). **HORN, Karin** [DE/DE]; Parkstrasse 30, 42697 Solingen (DE). **NENTWIG, Guenther** [DE/DE]; Schöffenweg 5, 51381 Leverkusen (DE). **HEINEMANN, Maren** [DE/DE]; Leuchter Gemark, 51467 Bergisch Gladbach (DE). **KÖNIG, Thomas** [DE/DE]; Haydnstrasse 15, 51375 Leverkusen (DE).

(74) Gemeinsamer Vertreter: **BAYER CROPSCIENCE AKTIENGESELLSCHAFT** et al.; Business Planning and Administration, Law and Patents, Patents and Licensing, Alfred-Nobel -Strasse 50, 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, 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, PG, PH, PL, PT, RO, RS, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, 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, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), eurasisches (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), europäisches (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, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Veröffentlicht:

— ohne internationalen Recherchenbericht und erneut zu veröffentlichen nach Erhalt des Berichts (Regel 48 Absatz 2 Buchstabe g)

(54) Title: MATERIALS HAVING EMBEDDED INSECTICIDES AND ADDITIVES

(54) Bezeichnung: MATERIALIEN MIT EINGEBETTETEN INSEKTIZIDEN UND ADDITIVEN

(57) Abstract: The present invention relates to polymer material, which contains at least one embedded insecticide active agent and an additive, which are already released at room temperature. It also relates to materials produced from said polymer, for example, in the form of films, threads, fabrics, cloths, textiles, nets, curtains, and granules. The invention further relates to methods for producing such polymer materials and the use of the films, threads, fabrics, cloths, textiles, nets, and curtains produced from the material for protecting humans, animals, and plants and buildings, machines, and packaging materials against arthropods, in particular for combating insects.

(57) Zusammenfassung: Die vorliegende Erfindung betrifft Polymermaterial, das wenigstens einen eingebetteten insektiziden Wirkstoff und ein Additiv enthält, die bereits bei Raumtemperatur freigesetzt werden. Sie betrifft ebenso aus diesem Polymer hergestellte Materialien, z.B. in Form von Folien, Fäden, Geweben, Stoffen, Textilien, Netzen, Vorhängen und Granulaten. Die Erfindung betrifft weiterhin Verfahren zur Herstellung solchen Polymermaterials sowie die Verwendung der aus dem Material hergestellten Folien, Fäden, Gewebe, Stoffe, Textilien und Netze und Vorhänge zum Schutz von Mensch, Tier und Pflanzen und Gebäuden, Maschinen und Packmitteln gegen Arthropoden, besonders zur Bekämpfung von Insekten.



WO 2009/121580 A2

Materialien mit eingebetteten Insektiziden und Additiven

Die vorliegende Erfindung betrifft Polymermaterial, das wenigstens einen eingebetteten insektiziden Wirkstoff und ein Additiv enthält, die bereits bei Raumtemperatur freigesetzt werden. Sie betrifft ebenso aus diesem Polymer hergestellte Materialien, z.B. in Form von Folien, Fäden, Geweben, Stoffen, Textilien, Netzen, Vorhängen und Granulaten. Die Erfindung betrifft weiterhin Verfahren zur Herstellung solchen Polymermaterials sowie die Verwendung der aus dem Material hergestellten Folien, Fäden, Gewebe, Granulaten, Stoffe, Textilien und Netze und Vorhänge zum Schutz von Mensch, Tier und Pflanzen und Gebäuden, Maschinen und Packmitteln gegen Arthropoden, besonders zur Bekämpfung von Insekten.

- 10 Es ist bereits lange bekannt, dass Menschen durch 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 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
- 15 Schutz vor Arthropoden ist bekannt. Auf diese Weise kann die Kontamination der später gegessenen Pflanzenteile mit Insektiziden minimiert werden.

- Beschichtete Materialien sind prinzipiell wirksam, weisen aber eine Reihe von Nachteilen auf. Insbesondere durch Waschen des Materials wird die Beschichtung relativ schnell zerstört, so dass bereits nach wenigen Waschzyklen eine deutliche Abnahme der Wirkung beobachtet wird. Diesem Effekt
- 20 muss durch eine hohe Anfangsbeladung und/oder die Zugabe von Bindern entgegengewirkt werden. Im ersten Fall ist die Oberflächenkonzentration an insektizidem Wirkstoff anfangs hoch, was aus toxikologischer Sicht unerwünscht ist. Die Zugabe von Bindern ist insofern unbefriedigend, als dass auch diese durch Waschen verloren gehen, so dass ihr positiver Einfluss auf die Waschfestigkeit beschichteter Materialien begrenzt ist.

- 25 Die bekannten Materialien für Netze sind im wesentlichen Polyester 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, mechanisch stärker beanspruchbaren Polymeren zu entwickeln.

- 30 Im Pflanzenschutz wird bereits seit Jahren sehr erfolgreich durch die Benutzung von Additiven der Einsatz von Wirkstoffen reduziert. Additive sind dabei Substanzen, die selber keine insektizide Wirkung besitzen, aber die insektizide Wirkung von gleichzeitig applizierten Wirkstoffen erhöhen. Dies geschieht z.B. durch eine Verbesserung der Penetration des Wirkstoff durch die Pflanzen- oder Arthropoden-Kutikula oder durch Inhibition der Wirkstoff-Metabolisierung im Zielorganismus / in der

Pflanze. Durch die Wirkung der Additive kann der Wirkstoffeinsatz reduziert werden, was eine Verringerung der Belastung von Anwendern und Konsumenten bewirkt sowie eine bessere Umweltverträglichkeit.

5 EP 1 648 230 offenbart ein Verfahren zur Herstellung von Pyrethroid-haltigem Polymer für die Benutzung in Netzen. Hierbei wird der Wirkstoff nicht direkt eingesetzt, sondern in Form eines kovalenten Assoziates mit einer zweiten Substanz, die eine C-C-Doppelbindung aufweisen muss. Dieses Assoziat wird dann mit einem Polymer zunächst zu einem hoch konzentrierten Zwischenprodukt (Masterbatch) verarbeitet, das dann wiederum zum Endprodukt verarbeitet wird. Diese Verfahren ist umständlich, so dass Bedarf für eine Vereinfachung besteht. In EP 1 648 230 wird beschrieben, dass es im Zuge des
10 Verfahrens zu einer Reaktion zwischen der Doppelbindung des Chrysanthemat-Rests im Pyrethroid und der zweiten Substanz kommt. Dies bedeutet, dass das Verfahren spezifisch für Pyrethroide ist oder wenigstens für solche insektiziden Wirkstoffe, die eine C-C-Doppelbindung ähnlicher Reaktivität besitzen. Eine chemische Umsetzung des insektiziden Wirkstoffs ist auch problematisch, weil dabei eine Verminderung oder gar ein kompletter Verlust der
15 Wirksamkeit erwartet werden muss.

Ein Netz enthaltend einen Wirkstoff aus der Klasse der Pyrethroide und ein Additiv (Piperonylbutoxid) wird offenbart in ZA 200509810. Dort findet allerdings keine Offenbarung statt, wie die Polymere hergestellt werden, inwieweit die Netze tatsächlich insektizid wirksam sind, wie lange sie wirksam bleiben oder insbesondere, inwieweit tatsächlich Vorteile aus der Anwesenheit des Piperonylbutoxids
20 gezogen werden können. Insbesondere wird nicht offenbart oder nahegelegt, inwieweit andere Additive in polymerbasierten Materialien erfolgreich eingesetzt werden können. Es wird auf ein Masterbatch-Verfahren hingedeutet, wenngleich es in keiner Weise direkt beschrieben wird.

Die Benutzung von Polypropylen ist auch bekannt von insektiziden Verdampferplättchen (z.B. WO 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.
25 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.

Der vorliegenden Erfindung lag daher die Aufgabe zugrunde, neue Materialien zur Verfügung zu stellen, die mindestens eine der folgenden Aufgaben lösen:

- 30 - Gute insektizide Wirkung
- Verringerung der Wirkstoffkonzentration unter Beibehaltung der insektiziden Wirkung
- Schnell einsetzende insektizide Wirkung

- Lang anhaltende insektizide Wirkung
- Gleichmäßige Wirkstoff-Freisetzung
- Lange Haltbarkeit
- Einfache Herstellung

5 Diese Aufgaben werden durch die erfindungsgemäßen Polymere gelöst, welche ausgewählt sind aus Polyethylen und Polypropylen, wobei in das Polymer eingelagert

- a) wenigstens ein insektizider Wirkstoff ausgewählt aus Organophosphaten, Pyrethroiden, Neonikotinoiden und Carbamaten,
- b) wenigstens ein Additiv ausgewählt aus Sebacinsäure-Estern, Fettsäuren, Fettsäure-Estern, vegetabilen Ölen, Estern vegetabiler Öle, Alkohol-Alkoxylaten und Antioxidantien,

10

vorliegt.

Es ist überraschend, dass die Kombination aus Wirkstoff und Additiv auch aus der erfindungsgemäßen Matrix heraus einen Synergieeffekt zeigt, denn dieser war bisher nur für die Anwendung in Lösung gezeigt worden. Da jedoch die erfindungsgemäße Matrix ein festes Polymermaterial ist, war es für den Fachmann nicht nahe liegend, dieses Prinzip zu übertragen. Denn zum Erreichen eines Synergismus müssen beide Komponenten zusammenwirken, d.h. sie müssen in einem für die jeweiligen Stoffe charakteristischen Verhältnis zueinander vorliegen. Das bedeutet, dass beide Komponenten eine aufeinander abgestimmte Diffusions-Dynamik aufweisen müssen, um zu jeder Zeit in dem charakteristischen Verhältnis zueinander an der Oberfläche des Materials vorliegen zu können. Nachdem es durch tägliches Benutzen zu einer Abnutzung der Stoffe von der Oberfläche kommt, muss auch der Nachschub jedes einzelnen Stoffes in so einer geeigneten Weise erfolgen, dass das charakteristische Verhältnis, welches für die synergistische Wirkung erforderlich ist, wiederhergestellt wird. In einer Flüssigkeit, in der die Komponenten frei beweglich sind und eine homogene Verteilung der Komponenten gegeben ist, ist dies aber viel einfacher möglich als in einer festen Phase, in der beide Komponenten völlig unterschiedliches Diffusionsverhalten zeigen können, z.B. Anreicherung an der Oberfläche. Außerdem treten während der Herstellung der erfindungsgemäßen Materialien thermische Belastungen auf, die weit über das hinausgehen, was bei der Herstellung von Flüssigformulierungen auftritt. Der Einfluss dieser extremen Bedingungen war für den Fachmann ebenfalls nicht einzuschätzen, zumal einige der Additive und Insektizide prinzipiell reaktive oder thermolabile Gruppen enthalten wie etwas Doppelbindungen und Estergruppierungen.

30

Erfindungsgemäß einsetzbare Wirkstoffe sind solche aus den Klassen der Organophosphate, Pyrethroide, Neonikotinoide und Carbamate.

Zu den Organophosphaten zählen z.B. Acephate, Azamethiphos, Azinphos (-methyl, -ethyl), Bromophos-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, Omethoate, Oxydemeton-methyl, Parathion (-methyl/ -ethyl), Phenthoate, Phorate, Phosalone, Phosmet, Phosphamidon, Phosphocarb, Phoxim, Pirimiphos (-methyl/-ethyl), Profenofos, Propaphos, Propetamphos, 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, Pyresmethrin, 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 Cyfluthrin, Deltamethrin 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, Isoprocab, Metam-sodium, Methiocarb, Methomyl, Metolcarb, Oxamyl, Pirimicarb, Promecarb,

Propoxur, Thiodicarb, Thiofanox, Trimethacarb, XMC, Xylylcarb und Triazamate. Erfindungsgemäß bevorzugt sind Bendiocarb und Carbaryl.

Der insektizide Wirkstoff a) umfasst ebenfalls Mischungen der genannten Wirkstoffe untereinander.

Erfindungsgemäße Additive b) sind z.B. Sebacinsäure-Ester, Fettsäuren, Fettsäure-Ester, vegetabile Öle, Ester vegetabiler Öle, Alkohol-Alkoxylate und Antioxidantien.

Geeignete Sebacinsäure-Ester sind z.B. Dimethylsebacat, Diethylsebacat, Dibutylsebacat, Dibenzylsebacat, Bis-(N-Succinimidyl)-Sebacat, Bis-(2-Ethylhexyl)-Sebacat, Bis-(1-octyloxy-2,2,6,6-tetramethyl-4-piperidyl)-Sebacat, Bis-(2,2,6,6 – tetramethyl-4-piperidyl)-Sebacat und Bis-(1,2,2,6,6-Pentamethyl-4-piperidiny)-Sebacat (BLS292).

10 Geeignete Fettsäuren sind (bevorzugt einfach oder mehrfach ungesättigte) Fettsäuren mit einer Kettenlänge von 12 bis 24 Kohlenstoffatomen, z.B. Palmitoleinsäure, Ölsäure, Elaidinsäure, Vaccensäure, Icosensäure, Cetoleinsäure, Erucasäure, Nervensäure, Linolsäure, Alpha-Linolensäure, Gamma-Linolensäure, Arachidonsäure, Timnodonsäure, Clupanodonsäure und Cervonsäure. Besonders bevorzugt sind Ölsäure, Linolsäure, Alpha-Linolensäure und Gamma-Linolensäure.

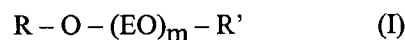
15 Geeignete Fettsäure-Ester sind bevorzugt Methyl- oder Ethylester der oben aufgeführten Fettsäuren. Besonders bevorzugt sind Methylester.

Fettsäuren und ihre Ester können auch jeweils in Mischungen vorliegen.

Als vegetabile Öle kommen alle üblicherweise in agrochemischen Mitteln einsetzbare, aus Pflanzen gewinnbare Öle in Frage. Beispielhaft genannt seien Sonnenblumenöl, Rapsöl, Olivenöl, Rizinusöl, 20 Rüböl, Maiskernöl, Baumwollsaatöl und Sojabohnenöl. Bevorzugt ist Rapsöl.

Geeignete Ester vegetabiler Öle sind Methyl- oder Ethylester der oben aufgeführten Öle. Bevorzugt sind Methylester.

Erfindungsgemäße Alkohol-Alkoxylate sind solche der Formel (I)



25 worin

R für verzweigtes oder unverzweigtes C₈-C₁₅-Alkyl steht,

m für 5 bis 15 steht,

R' für Wasserstoff oder C₁-C₆-Alkyl steht und

E für CH₂-CH₂ steht,

Bevorzugt sind Alkohol-Alkoxylate, bei denen R für ein verzweigtes C₁₂-C₁₄-Alkyl steht, m für 6 bis 10 steht und R' für Wasserstoff steht. Solche Alkohol-Alkoxylate sind kommerziell erhältlich (Produktreihe Lutensol®, BASF).

Alkohol-Alkoxylate liegen aufgrund der Herstellung in einem Polymerisationsverfahren als Mischungen homologer Substanzen von unterschiedlicher Kettenlänge m vor, so dass sich für m auch nicht-ganzzahlige Durchschnittswerte ergeben können.

Als Additive einsetzbare Antioxidantien sind z.B. Butylhydroxytoluol, Butylhydroxyanisol und L-Ascorbinsäure.

Die in der folgenden Tabelle aufgeführten Kombinationen stellen bevorzugte Kombinationen von Wirkstoff und Additiv dar. Dabei ist jede der genannten Kombinationen eine bevorzugte Kombination.

Tabelle 1: Kombinationen Wirkstoff und Additiv

1	Cyfluthrin	Dimethylsebacat
2	Cyfluthrin	Diethylsebacat
3	Cyfluthrin	Dibutylsebacat
4	Cyfluthrin	Dibenzylsebacat
5	Cyfluthrin	Bis-(N-Succinimidyl)-Sebacat
6	Cyfluthrin	Bis-(2-Ethylhexyl)-Sebacat
7	Cyfluthrin	Bis-(1-octyloxy-2,2,6,6-tetramethyl-4-piperidyl)-Sebacat
8	Cyfluthrin	Bis-(2,2,6,6 – tetramethyl-4-piperidyl)-Sebacat
9	Cyfluthrin	Bis-(1,2,2,6,6-Pentamethyl-4-piperidyl)-Sebacat (BLS292)
10	Cyfluthrin	Ölsäure
11	Cyfluthrin	Linolsäure
12	Cyfluthrin	Alpha-Linolensäure
13	Cyfluthrin	Gamma-Linolensäure
14	Cyfluthrin	Methylester
15	Cyfluthrin	Rapsöl
16	Cyfluthrin	Alkohol-Alkoxylate
17	Cyfluthrin	Butylhydroxytoluol
18	Deltamethrin	Dimethylsebacat
19	Deltamethrin	Diethylsebacat
20	Deltamethrin	Dibutylsebacat
21	Deltamethrin	Dibenzylsebacat
22	Deltamethrin	Bis-(N-Succinimidyl)-Sebacat
23	Deltamethrin	Bis-(2-Ethylhexyl)-Sebacat

24	Deltamethrin	Bis-(1-octyloxy-2,2,6,6-tetramethyl-4-piperidyl)-Sebacat
25	Deltamethrin	Bis-(2,2,6,6 – tetramethyl-4-piperidyl)-Sebacat
26	Deltamethrin	Bis-(1,2,2,6,6-Pentamethyl-4-piperidiny)-Sebacat (BLS292)
27	Deltamethrin	Ölsäure
28	Deltamethrin	Linolsäure
29	Deltamethrin	Alpha-Linolensäure
30	Deltamethrin	Gamma-Linolensäure
31	Deltamethrin	Methylester
32	Deltamethrin	Rapsöl
33	Deltamethrin	Alkohol-Alkoxylate
34	Deltamethrin	Butylhydroxytoluol
35	Transfluthrin	Dimethylsebacat
36	Transfluthrin	Diethylsebacat
37	Transfluthrin	Dibutylsebacat
38	Transfluthrin	Dibenzylsebacat
39	Transfluthrin	Bis-(N-Succinimidyl)-Sebacat
40	Transfluthrin	Bis-(2-Ethylhexyl)-Sebacat
41	Transfluthrin	Bis-(1-octyloxy-2,2,6,6-tetramethyl-4-piperidyl)-Sebacat
42	Transfluthrin	Bis-(2,2,6,6 – tetramethyl-4-piperidyl)-Sebacat
43	Transfluthrin	Bis-(1,2,2,6,6-Pentamethyl-4-piperidiny)-Sebacat (BLS292)
44	Transfluthrin	Ölsäure
45	Transfluthrin	Linolsäure
46	Transfluthrin	Alpha-Linolensäure
47	Transfluthrin	Gamma-Linolensäure
48	Transfluthrin	Methylester
49	Transfluthrin	Rapsöl
50	Transfluthrin	Alkohol-Alkoxylate
51	Transfluthrin	Butylhydroxytoluol
52	Imadacloprid	Dimethylsebacat
53	Imadacloprid	Diethylsebacat
54	Imadacloprid	Dibutylsebacat
55	Imadacloprid	Dibenzylsebacat
56	Imadacloprid	Bis-(N-Succinimidyl)-Sebacat
57	Imadacloprid	Bis-(2-Ethylhexyl)-Sebacat
58	Imadacloprid	Bis-(1-octyloxy-2,2,6,6-tetramethyl-4-piperidyl)-Sebacat
59	Imadacloprid	Bis-(2,2,6,6 – tetramethyl-4-piperidyl)-Sebacat
60	Imadacloprid	Bis-(1,2,2,6,6-Pentamethyl-4-piperidiny)-Sebacat (BLS292)
61	Imadacloprid	Ölsäure
62	Imadacloprid	Linolsäure
63	Imadacloprid	Alpha-Linolensäure
64	Imadacloprid	Gamma-Linolensäure
65	Imadacloprid	Methylester
66	Imadacloprid	Rapsöl
67	Imadacloprid	Alkohol-Alkoxylate
68	Imadacloprid	Butylhydroxytoluol
69	Clothianidin	Dimethylsebacat
70	Clothianidin	Diethylsebacat

71	Clothianidin	Dibutylsebacat
72	Clothianidin	Dibenzylsebacat
73	Clothianidin	Bis-(N-Succinimidyl)-Sebacat
74	Clothianidin	Bis-(2-Ethylhexyl)-Sebacat
75	Clothianidin	Bis-(1-octyloxy-2,2,6,6-tetramethyl-4-piperidyl)-Sebacat
76	Clothianidin	Bis-(2,2,6,6 – tetramethyl-4-piperidyl)-Sebacat
77	Clothianidin	Bis-(1,2,2,6,6-Pentamethyl-4-piperidiny)-Sebacat (BLS292)
78	Clothianidin	Ölsäure
79	Clothianidin	Linolsäure
80	Clothianidin	Alpha-Linolensäure
81	Clothianidin	Gamma-Linolensäure
82	Clothianidin	Methylester
83	Clothianidin	Rapsöl
84	Clothianidin	Alkohol-Alkoxylate
85	Clothianidin	Butylhydroxytoluol
86	Bendiocarb	Dimethylsebacat
87	Bendiocarb	Diethylsebacat
88	Bendiocarb	Dibutylsebacat
89	Bendiocarb	Dibenzylsebacat
90	Bendiocarb	Bis-(N-Succinimidyl)-Sebacat
91	Bendiocarb	Bis-(2-Ethylhexyl)-Sebacat
92	Bendiocarb	Bis-(1-octyloxy-2,2,6,6-tetramethyl-4-piperidyl)-Sebacat
93	Bendiocarb	Bis-(2,2,6,6 – tetramethyl-4-piperidyl)-Sebacat
94	Bendiocarb	Bis-(1,2,2,6,6-Pentamethyl-4-piperidiny)-Sebacat (BLS292)
95	Bendiocarb	Ölsäure
96	Bendiocarb	Linolsäure
97	Bendiocarb	Alpha-Linolensäure
98	Bendiocarb	Gamma-Linolensäure
99	Bendiocarb	Methylester
100	Bendiocarb	Rapsöl
101	Bendiocarb	Alkohol-Alkoxylate
102	Bendiocarb	Butylhydroxytoluol
103	Carbaryl	Dimethylsebacat
104	Carbaryl	Diethylsebacat
105	Carbaryl	Dibutylsebacat
106	Carbaryl	Dibenzylsebacat
107	Carbaryl	Bis-(N-Succinimidyl)-Sebacat
108	Carbaryl	Bis-(2-Ethylhexyl)-Sebacat
109	Carbaryl	Bis-(1-octyloxy-2,2,6,6-tetramethyl-4-piperidyl)-Sebacat
110	Carbaryl	Bis-(2,2,6,6 – tetramethyl-4-piperidyl)-Sebacat
111	Carbaryl	Bis-(1,2,2,6,6-Pentamethyl-4-piperidiny)-Sebacat (BLS292)
112	Carbaryl	Ölsäure
113	Carbaryl	Linolsäure
114	Carbaryl	Alpha-Linolensäure
115	Carbaryl	Gamma-Linolensäure
116	Carbaryl	Methylester
117	Carbaryl	Rapsöl

118	Carbaryl	Alkohol-Alkoxylate
119	Carbaryl	Butylhydroxytoluol

Die Konzentration des insektiziden Wirkstoffs kann in dem Polymermaterial in einem relativ breiten Konzentrationsbereich (z.B. 0,01 bis 2 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 von erfindungsgemäßen Materialien, die unterschiedliche Insektizide enthalten, die in Kombination miteinander verwendet werden, z.B. als Mosaik-Netze. Auf diese Weise können maßgeschneiderte Gewebe erhalten werden.

Die Konzentration des Additivs kann in dem Polymer ebenfalls in einem relativ breiten Konzentrationsbereich variiert werden. Die Konzentration sollte dabei so gewählt werden, dass ein möglichst ausgeprägter Synergismus mit dem vorhandenen Insektizid über einen möglichst langen Zeitraum auftritt.

Durch die geeignete Auswahl der Kombination von Insektizid und Additiv bei der Einlagerung in Polyethylen oder Polypropylen wird eine ausreichende Wirksamkeit gegen tierische Schädlinge solange auf der Oberfläche erreicht, wie genügend bioverfügbarer Wirkstoff auf der Oberfläche vorliegt. Die Abgaberate der erfindungsgemäßen Zusammensetzung auf der Oberfläche von Polyethylen oder Polypropylen Netzen wird so gewählt, dass die volle Wirksamkeit noch nach 60 Wäschen erhalten bleibt.

Das erfindungsgemäße Polymermaterial kann nach dem Grundmaterial angepassten Verfahren in beliebige Produkte weiterverarbeitet werden. Dazu gehören z.B. Folien, Granulate, Platten, Luftpolsterfolien, Filme, Profile, Blätter, Drähte, Fäden, Bänder, Kabel- und Rohrverkleidungen, Gehäuse für elektrische Geräte (z.B. in Schaltkästen, Flugzeugen, Kühlschränken etc.).

Die erfindungsgemäßen Materialien und aus ihnen hergestellte Fäden, Gewebe, Netze etc. können mit gutem Erfolg zur Abtötung von schädlichen oder lästigen Gliederfüßern, insbesondere Spinnentiere und Insekten, verwendet werden.

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*).

Zu den saugenden Insekten gehören im wesentlichen die Stechmücken (z.B. *Aedes aegypti*, *Aedes vexans*, *Culex quinquefasciatus*, *Culex tarsalis*, *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*).

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*).

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

Neben wenigstens einem Wirkstoff aus den Klassen der Organophosphate, Pyrethroide, der Carbamate oder der Neonikotinoide kann das erfindungsgemäße Polymer einen oder mehrere weitere insektizide Wirkstoffe enthalten. Geeignet 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, Emamectinbenzoate, Ivermectin, Milbemycin, Diofenolan, Epofenonane, Fenoxycarb, Hydroprene, Kinoprene, Methoprene, Pyriproxifen, Triprene, Chromafenozide, Halofenozide, Methoxyfenozide, Tebufenozide, Bistrifluron, Chlofluzuron, Diflubenzuron, Fluazuron, Flucycloxuron, Flufenoxuron, Hexaflumuron, Lufenuron, Novaluron, Noviflumuron, Penfluron, Teflubenzuron, Triflumuron, Buprofezin, Cyromazine, Diafenthiuron, Azocyclotin, Cyhexatin, Fenbutatin-oxide, Chlorfenapyr, Binapacryl, 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, 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, Amidoflomet, Benclothiaz, Benzo-
- 5 ximate, Bifenazate, Bromopropylate, Buprofezin, Chinomethionat, Chlordimeform, Chlorobenzilate, Chloropicrin, Clothiazoben, Cycloprene, Cyflumetofen, Dicyclanil, Fenoxacrim, Fentrifanil, Fluben-
- zimine, Flufenerim, Flutenzin, Gossyplure, Hydramethylnone, Japonilure, Metoxadiazone, Petroleum, Piperonylbutoxid, Kaliumoleat, Pyridalyl, Sulfluramid, Tetradifon, Tetrasul, Triarathene und Verbu-
- tin.
- 10 Die aus dem erfindungsgemäßen Material hergestellten Folien, Fäden, Gewebe, Granulaten, Stoffe, Textilien, Netze und Vorhänge werden zum Schutz von Mensch, Tier und Pflanzen und **Gebäuden** (z.B. Wandverkleidung für Silos und Lagereinrichtungen) , **sowie Gebäudeteilen** (z.B. Dachfolien, vorgehängte Fassaden) , **Maschinen** (Klimaanlagen, Elektronik- und Serverräume) **und Packmitteln** (z.B. Schachteln und Behälter für Kleidungstransport) gegen Arthropoden, besonders zur Bekämp-
- 15 fung von Insekten eingesetzt.

Herstellung der erfindungsgemäßen Polymere

Die Herstellung der erfindungsgemäßen Polymermaterialien geschieht durch Mischung des Insektizids und des Additivs mit dem Polymer in der flüssigen Phase.

- Hierfür wird das Polymer bevorzugt in einem ersten Schritt aufgeschmolzen. Für das Aufschmelzen
- 20 verwendete Apparate können beispielsweise ein Einschneckenextruder , ein Doppelschneckenextruder, ein Mehrschneckenextruder oder ein Co-Knetter eingesetzt werden.

- Einschneckenextruder sind beispielsweise in „Der Einschneckenextruder – Grundlagen und Systemop-
- timierung“, Gerhard A. Martin, VDI-Verlag, ISBN 3-18-234247-9, beschrieben. Als Einschnecke-
- nextruder können Glatt- oder Nutbuchsentruder oder ein Transfermix eingesetzt werden. Bevorzugt
- 25 wird ein Nutbuchsentruder.

- Doppelschneckenextruder sind beispielsweise in „Der Doppelschneckenextruder – Grundlagen und Beispiele“, VDI-Gesellschaft Kunststofftechnik, ISBN 3-18-234201-0 oder in „Der gleichläufige Doppelschneckenextruder“, Klemens Kohlgrüber, Hanser Verlag, ISBN 978-3-446-41251-1, be-
- schrieben. Der Doppelschneckenextruder kann entweder gleich- oder gegenläufig ausgeführt werden.
- 30 Die Doppelschneckenextruder können weiterhin dicht kämmend oder tangierend ausgeführt werden. Bevorzugt wird eine dicht kämmende, gleichläufige Ausführung.

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.

- 5 Eine Sonderform des Mehrschneckenextruders ist der Planetwalzenextruder, bei dem eine angetriebene Zentralspindel frei umlaufende Planetsprindeln antreibt, die wiederum in einem festen Gehäuse umlaufen. Zentralspindel, Planetenspindeln und Gehäuse haben dabei eine Zahnrad-Verzahnung.

Der Aufbau der Extruderschnecke wird dem jeweiligen Anwendungsfall angepasst.

- 10 Bei Raumtemperatur feste Insektizide werden gemeinsam mit dem Ausgangs-Polymer-Granulat in den Einzug des Extruders dosiert. Die Extrudergehäuse sind auf 200°C temperiert. Im Extruder werden das Polymer und je nach Schmelzpunkt auch das Insektizid geschmolzen und vermischt. Das Gemisch wird durch eine Lochdüse extrudiert und granuliert.

- 15 Dabei kann die Mischung des Insektizids und des Additivs mit dem geschmolzenen Polymer in demselben Apparat erfolgen, in dem auch das Aufschmelzen des Polymers erfolgt, oder in einem weiteren Apparat. Für die Mischung eigenen alle oben genannten Extruder. Eine weitere Möglichkeit ist es, das Insektizid und das Additiv in einem statischen Mischer mit dem Polymer zu vermischen. Statische Mischer sind beispielsweise in „Plastverarbeiter“, 11(43), 1992, „Statisches Mischen in der Kunststoffverarbeitung und -herstellung“, beschrieben.

- 20 Die Zuführung des Insektizids und des Additivs kann in flüssiger oder in fester Form geschehen. Das Insektizid kann - sowohl in fester als auch in flüssiger Form - gemeinsam mit dem festen Polymer, durch eine separate Zuführung in den Bereich der Feststoff-Förderung oder in die Polymerschmelze dosiert werden. Auch eine Dosierung des Insektizids oder des Additivs verteilt über mehrere Zugabe-

- 25 Stellen ist möglich. Dies kann vor allem sinnvoll sein, wenn verschiedene Insektizide oder Additive gleichzeitig in das Polymer eingemischt werden sollen.
- Bevorzugt ist das Aufschmelzen des Polymers und das Einmischen des Insektizids und Additivs in einem Apparat.

- 30 Wird das Insektizid oder das Additiv 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 Vor-
- druck 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 Dosierung 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 Ver-
5 fahrnszone des Extruders über ein Nadelventil zugegeben. Je nach Viskosität und Schmelzpunkt des Insektizids wird das Insektizid dazu erhitzt.

Im Anschluss an das Mischen erfolgt in einer bevorzugten Ausführung eine Abkühlung und Erstar-
rung der Polymermaterialien sowie die Zerteilung in Granulate. Dies kann beispielsweise nach dem
geläufigen Stranggranulationsverfahren geschehen, bei dem an einer oder mehrere Düsen Endlos-
10 stränge ausgeformt werden, die dann an Luft oder Wasser gekühlt, zum so Erstarren gebracht und
anschließend in einem Granulator auf die gewünschte Größe zerhackt werden. Eine weitere Methode
ist eine Unterwassergranulation, bei der die Schmelze aus der Düse unter Wasser austritt, dort und von
einem umlaufenden Messer geschnitten und anschließend im Wasser gekühlt, danach abgesiebt und
getrocknet wird.

15 Die so erhaltenen Granulate aus dem erfindungsgemäßen Polymermaterial werden dann zu den erfin-
dungsgemäßen Anwendungen wie z.B. Folien, Fäden oder Bänder weiterverarbeitet(siehe Seite 10,
Zeile 21 bis 24)

In einer bevorzugten Ausführung der Erfindung wird nur durch den Mischprozess hergestelltes Poly-
mermaterial dem Weiterverarbeitungsprozess zugeführt. Die Menge an Insektizid oder Additiv im
20 einfachen Mischprozess beträgt 0.05 bis 5 Gew.-%, bevorzugt 0,5 bis 1,5 Gew.-%.

In einer weiteren Ausführung wird ein Polymermaterial mit einer erhöhten Konzentration an Insektizid
oder in Granulatform hergestellt (ein sogenannter Masterbatch) und dem Weiterverarbeitungsprozess
in einer Mischung mit Polymer zugeführt, dass nicht mit Insektizid vermischt wird. In diesem Fall ist
die Konzentration an Insektizid oder Additiv in dem Polymermaterial erhöht, bevorzugt auf eine Kon-
25 zentration zwischen 5 bis 20 Gew.-%, bevorzugt 8 bis 15 Gew.-%.

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

In einer weiteren bevorzugten Ausführung wird das Polymermaterial unmittelbar nach dem Mischen
30 in Schmelzform dem Weiterverarbeitungsprozess zugeführt. Bevorzugt ist der Weiterverarbeitungs-
prozess ein Spinnprozess. Dabei erfolgt die Herstellung der Fäden anschließend durch Schmelzspin-

nen 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]).

Biologische Wirkung der erfindungsgemäßen Polymere

Die gute insektizide Wirkung der erfindungsgemäßen Polymerzusammensetzung geht aus den nachfolgenden Beispielen hervor. Während Folien, enthaltend einen einzelnen Wirkstoff, in der Wirkung Schwächen aufweisen, zeigen Materialien enthaltend einen Wirkstoff und Additiv eine Wirkung, die über eine einfache Wirkungssummiierung hinausgeht.

Ein synergistischer Effekt liegt bei Insektiziden und Additiven immer dann vor, wenn die Wirkung der Mischung größer ist als die Summe der Wirkungen der einzeln applizierten Substanzen.

Die zu erwartende Wirkung für eine gegebene Kombination zweier Substanzen kann nach S.R. Colby, Weeds 15 (1967), 20-22 wie folgt berechnet werden:

Wenn

X den Abtötungsgrad, ausgedrückt in % der unbehandelten Kontrolle, beim Einsatz des Wirkstoffes A in einer Konzentration von m g/kg bedeutet,

Y den Abtötungsgrad, ausgedrückt in % der unbehandelten Kontrolle, beim Einsatz des Additivs in einer Konzentration von n g/kg bedeutet und

E den erwarteten Abtötungsgrad, ausgedrückt in % der unbehandelten Kontrolle, beim Einsatz des Wirkstoffs A und des Additivs in Aufwandmengen von m und n g/ha oder in einer Konzentration von m und n ppm bedeutet,

dann ist $E = X + Y - \frac{X \cdot Y}{100}$

Ist der tatsächliche insektizide Abtötungsgrad größer als berechnet, so ist die Kombination in ihrer Abtötung überadditiv, d.h. es liegt ein synergistischer Effekt vor. In diesem Fall muss der tatsächlich beobachtete Abtötungsgrad größer sein als der aus der oben angeführten Formel errechnete Wert für den erwarteten Abtötungsgrad (E).

Testmethoden

Testinsekten

Weibliche Malaria­mücken (*Anopheles gambiae*, empfindlicher Stamm Kisumu), nur mit Zuckerwasser gefüttert.

5 Proben

Die Herstellung der Polymermaterialien erfolgte mit einem gleichsinnig drehenden, dichtkäm­menden Doppelschneckenextruder. Die Extrudertemperatur betrug in allen Schritten 200°C und die Extruderdrehzahl betrug 160 U/min. In einem ersten Schritt erfolgte die Herstellung einer Mischung aus 3 Gew.-% Deltamethrin technisch und 97 Gew.-% Polypropylen (TK3). Das eingesetzte Polypropylen
10 enthält die üblichen, z.B. aus der WO-A 04/094122 (S. 5, Z. 22 bis S. 15, Z. 4) bekannten Additive. Beide Materialien wurden der Einzugszone des Extruders in fester Form zugeführt. Diese Mischung wurde in einem zweiten Schritt auf ein Polymermaterial mit 1 Gew.-% Deltamethrin (TK1) verdünnt. Dazu wurden 33,33 Gew.-% TK3 und 66,67 Gew.-% Polypropylen in einem Taumelmischer vermischt und diese Mischung mit einem gleichsinnig drehenden, dichtkäm­menden Doppelschneckenextruder unter den oben genannten Bedingungen extrudiert.
15

Im dritten Schritt wurde 1 Gew.-% des Additivs (Ölsäure oder Rapsöl) in 99 Gew.-% Polypropylen mit einem gleichsinnig drehenden, dichtkäm­menden Doppelschneckenextruder eingemischt. Das Polypropylen wurde dem Extruder in Granulatform in der Einzugszone zugeführt und das Additiv wurde in flüssiger Form über ein Nadelventil in einer späteren Gehäusezone in die Polymerschmelze dosiert.
20 Die Extrusion erfolgte unter den oben genannten Bedingungen.

Zur Herstellung des erfindungsgemäßen Polymermaterials wurden 10 Gew.-% des insektizidhaltigen Polymermaterials (TK1) mit 25 Gew.-% des additivhaltigen Polymermaterials und 65 Gew.-% Polypropylen in einem Taumelmischer vermischt und diese Mischung mit einem gleichsinnig drehenden, dichtkäm­menden Doppelschneckenextruder unter den zuvor genannten Bedingungen extrudiert.

25 Aus dem erfindungsgemäßen Polymermaterial wurden Folien mit einer Dicke von 25 bis 50 µm hergestellt. Dazu wurde das Polymermaterial in einem auf 220°C temperierten Einwellenextruder aufgeschmolzen und durch eine Breitschlitzdüse extrudiert. 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.

Drei-Minuten-Exposition (Zylindertest)

Die Versuche wurden mit dem "WHO Adult Mosquito Susceptibility Test Kit" mit einer Expositionszeit von 3 Minuten an Teilproben durchgeführt. Die Proben hatten eine Größe von 12 x 15 cm.

- Der Knock-down wurde nach 5, 10, 15, 20, 30, 40, 50 und 60 Minuten bestimmt. Danach wurde den Mücken für 24 Stunden Wasser mit 5% Zucker gegeben und dann erneut die Mortalität bestimmt. Jeder Test bestand aus drei Durchgängen, die gemittelt wurden.

Die Berechnung der KT50- und KT95-Werte wurde mit dem Excel-Add-In XLfit 3.0 (ID Business Solutions Ltd., Guildford, Großbritannien) durchgeführt. Es wurde das Modell 205 mit gesetzten Schwellenwerten 0% und 100% benutzt.

10 Waschprozess

Zur Entfernung etwaiger Oberflächenrückstände wurden die Proben wie folgt einmal gewaschen:

- 500 ml deionisiertes Wasser mit 0,2% (w/v) Waschmittel (Le Chat, Henkel, Frankreich) wurden bei 30°C in eine 1-Liter-Glasflasche gegeben. Drei 12 x 15 cm große Probenstücke 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.

Die Folienproben wurden auf einer Leine hängend zwei Stunden und danach noch wenigstens 24 Stunden liegend getrocknet, bevor erneut gewaschen wurde.

20 Ergebnisse

Tabelle 2: Knock-down und Mortalität

Wirkstoff (+ Additiv)	% Knock-down nach								% Mortalität
	5'	10'	15'	20'	30'	40'	50'	60'	24 h
0.10% Deltamethrin	0	9	8	9	26	38	49	58	74
0.10% Deltamethrin + 0.25% Ölsäure	0	4	9	13	43	51	57	77	88
0.25% Ölsäure	0	0	2	2	2	2	2	2	26
0.10% Deltamethrin + 0.25% Rapsöl (raffiniert)	4	2	11	26	40	57	70	81	87
0.25% Rapsöl (raffiniert)	2	2	2	2	2	4	4	4	34

Ansprüche

1. Polymer ausgewählt aus Polyethylen und Polypropylen, wobei in das Polymer eingelagert

5 a) wenigstens ein insektizider Wirkstoff ausgewählt aus Organophosphaten, Pyrethroiden, Neonikotinoiden und Carbamaten,

b) wenigsten ein Additiv ausgewählt aus Sebacinsäure-Estern, Fettsäuren, Fettsäure-Estern, vegetabilen Ölen, Estern vegetabler Öle, Alkohol-Alkoxylaten und Antioxidantien,

vorliegt.

10

2. Polymer gemäß Anspruch 1, wobei das Polymer Polypropylen ist und als Wirkstoff Deltamethrin, Cyfluthrin, Transfluthrin, Bendiocarb, Carbaryl, Imidacloprid oder Clothianidin enthalten ist.

15 3. Polymer gemäß Anspruch 1, wobei das Additiv Rapsöl oder Ölsäure ist.

4. Granulate, Folien oder Platten enthaltend Polymer gemäß Anspruch 1.

5. Fasern oder Fäden enthaltend Polymer gemäß Anspruch 1.

20

6. Gewebe enthaltend Fasern oder Fäden gemäß Anspruch 5.

7. Bettnetz, Netzgewebe, Hängematte oder Vorhang enthaltend Fasern oder Fäden gemäß Anspruch 5.

25

8. Verfahren zur Herstellung eines Polymers gemäß Anspruch 1 durch Extrusion eines Polyethylen- oder Polypropylen-Ausgangsmaterials unter Zugabe von Insektizid und Additiv, wobei die Zugabe

- im Falle eines bei Raumtemperatur festen Insektizids gemeinsam mit dem Ausgangsmaterial in den Einzug des Extruders geschieht und
- im Fall eines bei Raumtemperatur flüssigen Insektizids in einer Verfahrenszone des Extruders über ein Nadelventil erfolgt.

9. Verwendung von Sebacinsäure-Estern, Fettsäuren, Fettsäure-Estern, vegetabilen Ölen, Estern vegetabler Öle, Alkohol-Alkoxylaten oder Antioxidantien zur Verbesserung der Wirksamkeit von Polyethylen oder Polypropylen, in welches wenigstens ein Insektizid ausgewählt aus Organophosphaten, Pyrethroiden, Neonikotinoiden und Carbamaten eingelagert ist.

10. Verwendung der Granulate, Folien oder Platten gemäß Anspruch 4 sowie der Bettnetze, Netzgewebe, Hängematten oder Vorhänge gemäß Anspruch 7 zum Schutz von Mensch, Tier, Pflanzen, Gebäuden, Gebäudeteile, Maschinen oder Packmitteln gegen Anthropoden.