



NORGE

(12) **PATENT**

(19) NO

(11) **301863**

(13) B1

(51) Int Cl⁶ A 01 N 25/34

Patentstyret

(21) Søknadsnr	924174	(86) Int. inng. dag og	
(22) Inng. dag	29.10.92	søknadsnummer	
(24) Løpedag	29.10.92	(85) Videreføringsdag	
(41) Alm. tilgj.	14.05.93	(30) Prioritet	13.11.91, DE, 4137273
(45) Meddelt dato	22.12.97		

(73) Patenthaver	Bayer AG, D-51368 Leverkusen, DE
(72) Oppfinner	Heinz-Dieter Brandt, Krefeld, DE
	Rolf Dhein, Krefeld, DE
	Herbert Hugl, Bergisch Gladbach, DE
	Doris Hackemüller, Düsseldorf, DE
	Wilhelm Stendel, Wuppertal, DE
(74) Fullmektig	Bryns Patentkontor AS, 0106 Oslo

(54) Benevnelse **Virkestoffinneholdende formlegemer på basis av termoplastbearbeidbare elastomere polyeter-blokkamider**

(56) Anførte publikasjoner Ingen

(57) Sammendrag Virkestoffholdige formlegemer som er kjennetegnet ved at de som bærer inneholder termoplastiske elastomere på basis av polyeter-blokkamider eventuelt ved siden av vanlige tilsetninger, så vel som fremgangsmåte for deres fremstilling og deres anvendelse til kontroll av skadedyr hos dyr.

Føreliggende oppfinnelse angår nye virkestoffinneholdende formlegemer på basis av termoplastbearbeidbare elastomere polyeter-blokkamider, og deres anvendelse for kontroll av skadedyr, der formlegemene kan brukes av nytte- og husdyr.

5

Formlegemer som inneholder virkestoffer for kontroll av skadedyr er kjent. De baserer seg på langsom frisetting av virkestoffer fra en virkestoffholdig bæreratriks av kunststoffer (sammenlign f.eks. Aries et al US-P 3.814.061, Greenberg US-P 3.918.407, Miller og Morales US-P 3.944.662, Millionis og Spicer US-P 4.041.151, Pasarela US-P 4.145.409, Greenberg og Cloud US-P 4.158.051, v. Bittera et al US-P 4.225.578, McDaniel og Pruitt EP-OS 0.052.411 B1, Grubb et al US-P 3.852.416 og Pearce US-P 4.536.388).

15

Kjente formlegemer anvender som bærer praktisk talt utelukkende PVC. Andre bærere er riktignok nevnt i litteraturen, men har til nå ikke funnet noe anvendelse i praksis. Således blir det i US-P 4.195.075 blant annet nevnt at det som bærerpolymerer for øremerker også er aktuelt med termoplastiske elastomerer. I dette sitatet blir imidlertid det utelukkende bare beskrevet eksempler med mykgjørerholdig PVC som bærerpolymer.

25 Dette er heller ikke overraskende. PVC er prisgunstig og lett tilgjengelig. Den er også blandbar innenfor vide områder med andre stoffer, særlig mykgjørere. Disse mykgjørerne har den funksjonen i virkestoffholdig PVC-legemer at de skal holde virkestoffet oppløst i bæreren og transportere det langsomt til legemenes overflate. Der fordampes virkestoffet eller blir sammen med mykgjøreren drevet av overflaten. Sammen-
30 virkningen av de tre komponentene PVC-bærer, mykgjører og virkestoff bestemmer om og hvorvidt formlegemene er praktisk anvendbare.

35

Dersom en komponent i det samlede systemet blir endret, lar det seg ikke lenger forutse om systemet ennå virker i

praksis. Dette inntreffer spesielt dersom mykgjøreren innehar en nøkkelfunksjon som ved virkestofftransport blir endret eller tatt bort.

5 Av forskjellige grunner er det ønskelig å erstatte PVC som bæremateriale. Det er også fordelaktig å helt eller delvis gi avkall på anvendelse av mykgjørere. Det gjelder derfor å finne et virkestoff-formlegeme-system der man gir avkall på PVC som bæremateriale så vel som mykgjører og som likevel er
10 godt virksom i praksis.

Termoplastiske elastomerer er råstoffer som inneholder elastomere faser i termoplastisk bearbeidede polymerer som enten er fysikalsk innblandet eller kjemisk innbundet. Man
15 adskiller polyblandinger ved at de elastomere fasene foreligger fysikalsk innblandet og blokk-kopolymerer der de elastomere fasene er bestanddeler i det polymere skjelettet. Gjennom oppbyggingen av de termoplastiske elastomerene foreligger harde og myke områder ved siden av hverandre. De
20 harde områdene danner således en krystallinsk nettstruktur eller en kontinuerlig fase hvori mellomrommene er fylt av elastomere segmenter. På grunn av denne oppbyggingen har disse råstoffene kautsjuklignende egenskaper.

25 Man kan inndelegge termoplastiske elastomerer i fem hovedgrupper:

1. Kopolyester
2. Polyeter-blokk-amider (PEBA)
- 30 3. Termoplastiske polyuretaner (TPU)
4. Termoplastiske polyolefiner (TPO)
5. Styrol-blokk-kopolymerer

Disse fem hovedgruppene med kjemisk fullstendig forskjellig
35 oppbygning viser like makroskopiske fysikalske egenskaper. Til tross for disse makroskopiske likeartede egenskapene

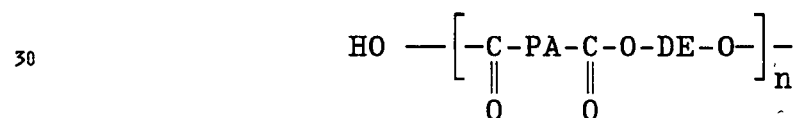
oppfører disse hovedgruppene ved innblanding og frisetting av råstoffer seg fullstendig forskjellig.

5 Anvendelse av bestemte termoplastiske elastomerer som bærer for råstoffer er kjent f.eks. fra EP-OS 338.821, DE-OS 3.611.137.

10 Gjenstand for foreliggende oppfinnelse er formede gjenstander som inneholder aktive forbindelser mot parasitter på dyr kjennetegnet ved at de omfatter som bærer termoplastiske elastomerer basert på polyeter-blokkamider og minst en aktiv forbindelse fra serien som består av propoksur, cyflutrin, flumetrin eller pyriproksyfen, eventuelt i tillegg til vanlige additiver.

15 Oppfinnelsen angår også formede gjenstander som er kjennetegnet ved at de har form av et halsbånd, medaljong eller anheng for dyr.

20 Virkestoffholdige formlegemer på basis av termoplastiske elastomerer av type polyeter-blokkamid er kjent fra DE-OS 3.611.137. Med disse formlegemene blir virkestoffet med høyt damptrykk anvendt som f.eks. DDVP. Man kan ikke forvente at virkestoffene med lavt damptrykk uten tilsetning av myke-
25 gjørere nådde fra polymermatriks til polymeroverflaten. Dessuten blir det i DE-OS 3.611.137 bare beskrevet helt spesielle polyeter-blokkamider med følgende formel



der

35 PA betyr polyamiddelen og

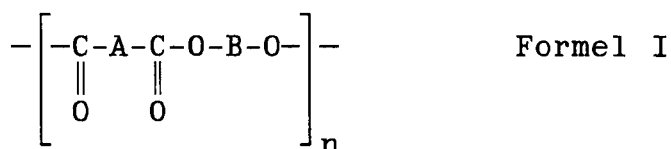
DE betyr polyeterdelen og

n står for et helt tall som betegner antallet med gjentakende enheter.

Disse polyeter-blokkamidene har en spesiell blokkoppbygging som er resultat av fremgangsmåten for fremstilling av polymerer og disse spesielle typene. Disse spesielle fremgangsmåtene for fremstilling av de spesielle polyeter-blokkamidene blir inngående beskrevet i krav 3 i DE-OS 3.611.137 og fører til polyeter-blokkamid med OH-endegrupper.

Det var overraskende at også andre strukturerte polyeter-blokkamider lot ikke-flyktige virkestoffer uten tilsetning av mykgjørere migrere fra polymermatriks til polymeroverflaten, da endring av en enkeltkomponent i det samlede systemet har uforutsigbar virkning.

Egnede polyeter-blokkamider ifølge oppfinnelsen er f.eks. slike som består av polymerkjeder, som er bygget opp av gjentakende enheter som tilsvarer formel I.



der

A er et polyamid med 2 karboksylendegrupper med tap av den siste avledede polyamidkjeden og

B er en polyoksyalkylenglykol med endestående OH-grupper ved tap av siste polyoksyalkylenglykolkjede og

n er tallet på polymerkjededannende enheter. Når det gjelder endegrupper er dette fortrinnsvis OH-grupper eller rester av forbindelser som avbryter polymerisasjonen.

Dikarboksylsyrepolyamider med endestående karboksylgrupper blir oppnådd på kjent måte, som f.eks. ved polykondensasjon av en eller flere laktamer og/eller en eller flere aminosyrer, videre ved polykondensasjon av en dikarboksylsyre med et diamin, hver i nærvær av et overskudd av en organisk dikarboksylsyre, fortrinnsvis med endestående karboksylgrupper. Disse karboksylsyrene blir i løpet av polykondensasjonen bestanddeler i polyamidkjeden og slår seg særlig ned på enden, hvorved man oppnår et α - ω -dikarboksylsyrepolyamid. Videre virker dikarboksylsyren som kjedeoppbryttingsmiddel, og det er derfor den også blir anvendt i overskudd.

Polyamidet kan bli oppnådd ved at man utgår fra laktamen og/eller aminosyrer med en hydrokarbonkjede som består av 4-14 C-atomer, som f.eks. kaprolaktam, oenanolaktam, dodekalaktam, undekanolaktam, dekanolaktam, 11-amino-undekano eller 12-aminododekansyre.

Som eksempler på polyamidene, som de som oppstår ved polykondensasjon av en dikarboksylsyre med et diamin, kan det nevnes kondensasjonprodukter av heksametylendiamin med adipin-, azelain-, sebasin- og 1,12-dodekandisyre, så vel som kondensasjonsproduktene av nonametylendiamin og adipinsyre.

Ved syntese av polyamider, dvs. på den ene side for fiksering av en karboksylgruppe til hver ende av polyamidkjeden og på den annen side som kjedeavbrytningsmiddel anvendte karboksylsyrer er det aktuelt med 4-20 C-atomer, særlig alkandisyrrer, som bernstein-, adipin-, kork-, azalain-, sebacin-, undekandi- eller dodekandisyre, videre cykloalifatiske eller aromatiske dikarboksylsyrer som tereftal- eller isoftal- eller cykloheksan-1,4-dikarboksylsyre.

De endestående OH-gruppe oppvisende polyoksyalkylenglykolene er uforgrenet eller forgrenet og oppviser en alkylrest med minst 2 C-atomer. Spesielt er dette polyoksyetylen-,

polyoksypropylen- og polyoksytetrametylenglykol, så vel som kopolymerisater derav.

Den gjennomsnittlige molekylvekten til disse OH-gruppe-terminerte polyoksyalkylenglykolene kan bevege seg i et stort område, fortrinnsvis mellom 100 og 6000, særlig mellom 200 og 3000.

Vektandelen av polyoksyalkylenglykoler med hensyn på samlet vekt for fremstilling av PEBA-polymeranvendte polyoksyalkylenglykoler og dikarboksylsyrepolyamider utgjør 5-85% fortrinnsvis 10-50%.

Fremgangsmåte for syntese av slike PEBA-polymerer er kjent fra FR-PS 7.418.913, DOS 2.802.989, DOS 2.837.687, DOS 2.523.991, EP-S 0.095.893, DOS 1.712.987 hhv. DOS 2.716.004.

Ifølge oppfinnelsen er det fortrinnsvis egnet med slike PEBA-polymerer som i motsetning til de foranbeskrevne er oppbygget statistisk. For fremstilling av disse polymerene blir en blanding av

1. en eller flere polyamiddannende forbindelser fra gruppen ω -aminokarboksylsyrer hhv. laktamer med minst 10 karbonatomer,
2. en α - ω -dihydroksy-polyoksyalkylenglykol,
3. minst en organisk dikarboksylsyre

viderebehandlet i et vektforhold på 1:(2+3) mellom 30:70 og 98:2, hvorved i (2+3) hydroksyl- og karbonylgrupper foreligger i ekvivalente mengder, i nærvær av 2 til 30 vekt-% vann, med hensyn på polyamiddannende forbindelser fra gruppe 1, under et innstilt egentrykk oppvarmet til temperaturer mellom 23°C og 30°C og deretter etter fjerning av vann under utelukkelse av oksygen ved normaltrykk under forminsket trykk ved 250 til 280°C.

Slike foretrukkede egnede PEBA-polymerer er f.eks. beskrevet i DE-OS 2.712.987.

- 5 Egnede og foretrukket PEBA-polymerer er f.eks. tilgjengelig under varemerkene PEBAX fra Atochem, Vestamid fra Hüls AG, Grilamid fra EMS-Chemie og Kellaflex fra DSM.

10 Som virkestoffer for formlegemene ifølge oppfinnelsen skal det blant foretrukkede insektsider spesielt nevnes parasitiser for anvendelse på dyr. Til insektisider hører fosforholdige forbindelser som fosfor- eller fosforsyreestere, naturlige og syntetiske pyretroider, karbamater, amidiner, juvenilhormoner og juvenoide syntetiske virkestoffer.

15

Til fosfor- eller fosforsyreestere hører:

0-etyl-0-(8-kinolyl)fenyl-tiofosfat (Quintiofos),

- 20 0,0-dietyl-0-(3-klor-4-metyl-7-coumarinyl)-tiofosfat (Coumaphos),

0,0-dietyl-0-fenylglykoxylonitril-oksim-tiofosfat (Phoxim),

- 25 0,0-dietyl-0-cyanoklorbenzaldoksim-tiofosfat (Chlorphoxim),

0,0-dietyl-0-(4-brom-2,5-diklorfenyl)-fosfortionat (Bromophos-etyl),

- 30 0,0,0',0'-tetraetyl-S,S'-metylen-di(fosforditionat) (Ethion),

2,3-p-dioksanditiol-S,S-bis(0,0-dietylfosforditionat,

- 35 2-klor-1-(2,4-diklorfenyl)-vinyl-dietyl-fosfat (Chlorfenvinphos),

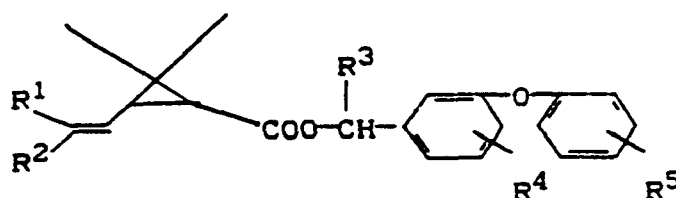
0,0-dimetyl-0-(3-metyl-4-metyltiofenyl)-tionofosforsyreester
(Fenthion)

Til karbamatene hører:

2-isopropoksyfenylmetylkarmamat (Propoxur),

1-naftyl-N-metylkarmamat (Carbaryl).

Til de syntetiske pyretroidene teller forbindelser med formel
I



Formel I

der

R^1 og R^2 står for halogen, eventuelt halogensubstitueret
alkyl, eventuelt halogensubstitueret fenyl,

R^3 står for hydrogen eller CN,

R^4 står for hydrogen eller halogen,

R^5 står for hydrogen eller halogen.

Det er foretrukket med syntetiske pyretroider med formel I
der

R^1 står for halogen, særlig fluor, klor, brom,

R^2 står for halogen, særlig fluor, klor, brom,
trihalogenmetyl, fenyl, klorfenyl,

R³ står for hydrogen eller CN

R⁴ står for hydrogen eller fluor,

5 R⁵ står for hydrogen.

Spesielt foretrukket er syntetiske pyretroider med formel I der

10 R¹ står for klor,

R² står for klor, trifluormetyl, p-klorfenyl,

R³ står for CN,

15

R⁴ står for hydrogen eller fluor,

R⁵ står for hydrogen.

20 Spesielt skal det nevnes forbindelser med formel I der

R¹ står for klor,

R² står for klor eller p-klorfenyl,

25

R³ står for CN,

R⁴ står for fluor i 4-stilling,

30 R⁵ står for hydrogen.

Enkeltforbindelser kan nevnes:

35 3-[2-(4-klorfenyl)-2-klorvinyl]-2,2-dimetyl-cyklopropankar-
boksylsyre [α-cyano-4-fluor-3-fenoksy)-benzyl]-ester
(Flumethrin),

2,2-dimetyl-3-(2,2-diklorvinyl)-cyklopropankarboksylsyre- α -cyano(4-fluor-3-fenoksy)-benzyl-ester (Cyfluthrin) og dens enantiomere og stereoisomere,

5 α -cyano-3-fenoksybenzyl($\pm$)-cis, trans-3-(2,2-dibromvinyl)-2,2,-dimetylcyklopropankarboksylat (Deltamethrin),

2,2-dimetyl-3-(2,2-diklorvinyl)-cyklopropankarboksylsyre- α -cyano-3-fenoksybenzylester (Cypermethrin),

10

3-fenoksybenzyl($\pm$)-cis, trans-3-(2,2-diklorvinyl)-2,2-dimetylcyklopropankarboksylat (Permethrin),

15

α -(p-Cl-fenyl)-isovaleriansyre- α -cyano-3-fenoksy-benzylester (Fenvalerate),

2-cyano-3-fenoksybenzyl-2-(2-klor- α,α,α -trifluor-p-toluidino)-3-metylbutyrat (Fluvalinate).

20

Til amidinet hører:

3-metyl-2-[2,4-dimetyl-fenylimino]-thiazolin,

25

2-(4-klor-2-metylfenylimino)-3-metylthiazolidin,

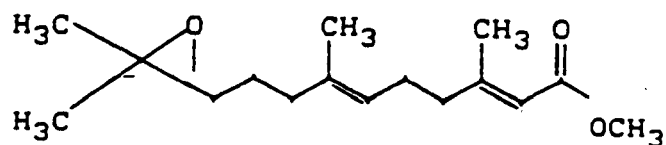
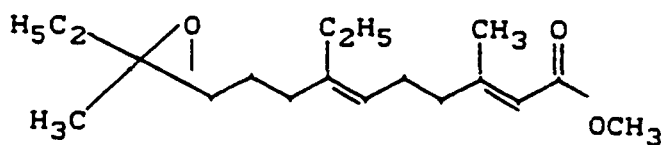
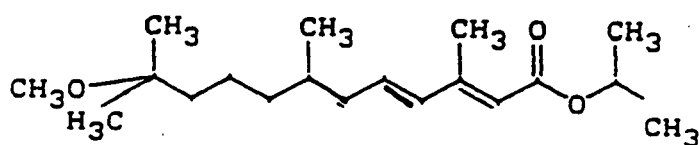
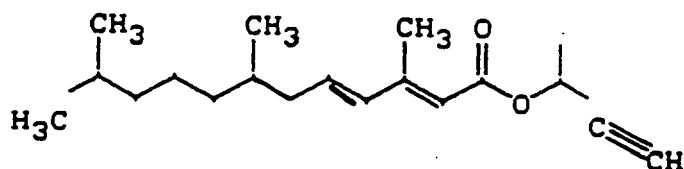
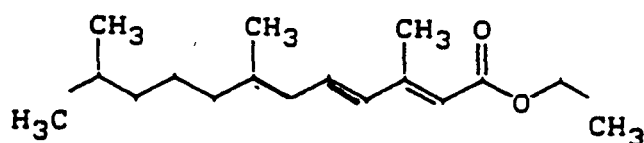
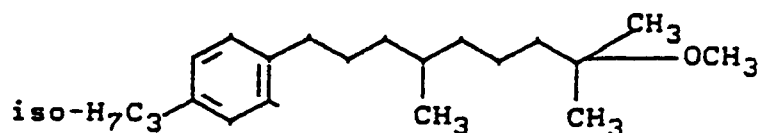
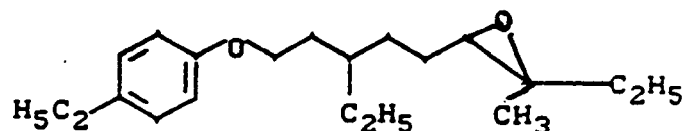
2-(4-klor-2-metylfenylimino)-3-(isobutyl-1-enyl)-thiazolidin

1,5-bis-(2,4-dimetylfenyl)-3-metyl-1,3,5-triazapenta-1,4-dien (Amitraz).

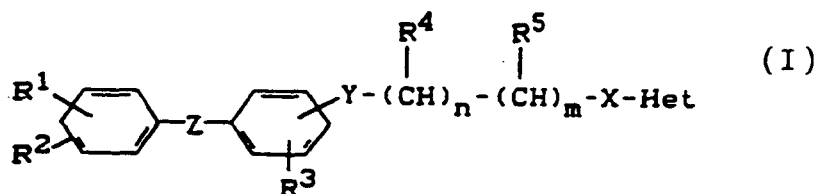
30

35

Til juvenilhormonene eller juvenilhormonlignende substanser hører substituerte diaryleter, benzoylurea og triazinderiva-
ter. Til juvenilhormonene og juvenilhormonlignende substanser hører særlig forbindelser med følgende formler:



Til de substituerte diaryletrene hører særlig substituerte
alkoksydifenyleter eller -difenylmetan med generell formel I



der

R^1 står for hydrogen, halogen, alkyl, alkoksy, alkyltio,
halogenalkyl, halogenalkoksy, halogenalkyltio,
dioksyalkylen, dioksyhalogenalkylen, CN, NO₂,
alkenyl, alkinyl, alkoksyalkyl, alkoksyalkoksy,
hydroksyalkoksy,

R^2 står for de ved R^1 angitte rester,

R^3 står for de ved R^1 angitte rester,

R^4 står for hydrogen, alkyl, halogenalkyl eller halogen

R^5 står for de ved R^4 angitte rester,

Het står for eventuell substituert heteroaryl som ikke er
bundet over heteroatomen til den øvrige resten,

X, Y står uavhengig av hverandre for -O-, -S-,

Z står for -O-, -S-, -CH₂-, -CHCH₃-, -C(CH₃)₂-,

m og n står uavhengig av hverandre for 0, 1, 2, 3, summen er
imidlertid like eller større enn 2.

Spesielt foretrukket er forbindelsen med formel I der

R¹ står for hydrogen, metyl, trifluormetyl, metoksy, trifluormetoksy, klor, fluor,

R² står for hydrogen,

R³ står for hydrogen, fluor, klor, metyl,

R⁴ står for hydrogen eller metyl,

R⁵ står for metyl, etyl, trifluormetyl eller hydrogen,

Het står for pyridyl eller pyridzinyll som eventuelt er substitueret med fluor, klor, metyl, NO₂, metoksy, metylmerkapt,

X står for O,

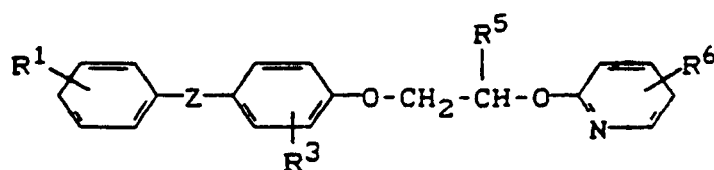
Y står for O,

Z står for O, CH₂ eller -C(CH₃)₂-,

m står for 1,

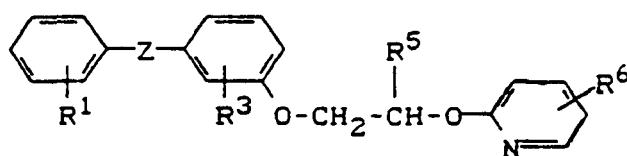
n står for 1.

Enkeltvis skal følgende forbindelser nevnes:



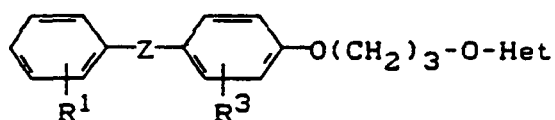
5

	R ¹	R ³	R ⁵	R ⁶	Z
	H	H	CH ₃	H	O
10	H	H	CH ₃	2-Cl	O
	5-F	H	CH ₃	H	O
	H	H	CF ₃	H	O
	H	H	C ₂ H ₅	H	O
	H	H	H	H	O
15	H	H	CH ₃	H	CH ₂
	H	H	CH ₃	H	C(CH ₃) ₂



20

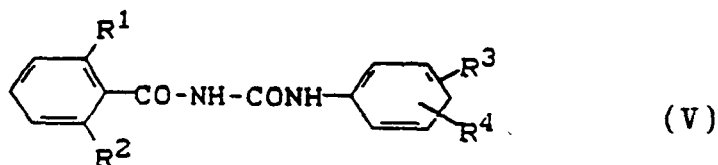
	R ¹	R ³	R ⁵	R ⁶	Z
25	H	H	CH ₃	H	O



30

	R ¹	R ³	Z	Het
	H	H	O	
35	H	H	O	
	H	H	O	

Til benzoylurea h rer forbindelsen med formel (V):



10 der

R¹ står for halogen,

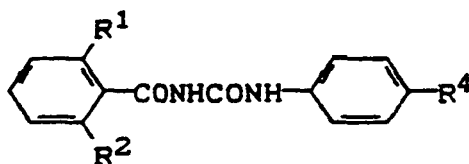
R² står for hydrogen eller halogen,

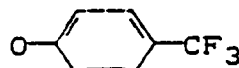
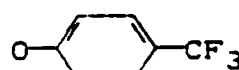
15 R³ står for hydrogen, halogen eller C₁₋₄-alkyl,

R⁴ står for halogen, 1-5-halogen-C₁₋₄-alkyl, C₁₋₄-alkoksy, 1-5-halogen-C₁₋₄-alkoksy, C₁₋₄-alkyltio, 1-5-halogen-C₁₋₄-alkyltio, fenoksy eller pyridyloksy som eventuelt kan være substitueret med halogen, C₁₋₄-alkyl, 1-5-halogen-C₁₋₄-alkyl, C₁₋₄-alkoksy, 1-5-halogen-C₁₋₄-alkoksy, C₁₋₄-alkoksy, C₁₋₄-alkyltio, 1-5-halogen-C₁₋₄-alkyltio.

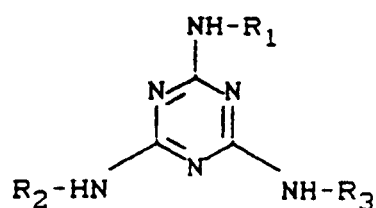
20

25 Spesielt skal nevnes:



	R ¹	R ²	R ⁴
	H	Cl	CF ₃
5	Cl	Cl	CF ₃
	F	F	CF ₃
	H	F	CF ₃
	H	Cl	SCF ₃
	F	F	SCF ₃
10	H	F	SCF ₃
	H	Cl	OCF ₃
	F	F	OCF ₃
	H	F	OCF ₃
	F	F	O- 
15			
	F	F	O- 
20	F	F	O- 

Til triazinene hører forbindelsen med formel (VI)



(VI)

der

R¹ står for cyklopropyl eller isopropyl;

R² betyr hydrogen, halogen, C₁-C₁₂-alkylkarbonyl, cyklopropylkarbonyl, C₁-C₁₂-alkylkarbonyl, C₁-C₁₂-alkyltiokarbamoyl eller C₂-C₆-alkenylkarbamoyl; og

R₃ står for hydrogen, C₁-C₁₂-alkyl, cyklopropyl, C₂-C₆-alkenyl, C₁-C₁₂-alkylkarbonyl, cyklopropylkarbonyl, C₁-C₁₂-alkylkarbamoyl, C₁-C₁₂-alkyltiokarbamoyl eller

C₂-C₆-alkenylkarbamoyl og deres syreaddisjonssalter
som er utoksisk for varmblodige.

Spesielt kan nevnes:

5

	R ₁	R ₂	R ₃
	Cyklopropyl	H	H
	Cyklopropyl	H	CH ₃
10	Cyklopropyl	H	C ₂ H ₅
	Cyklopropyl	H	C ₃ H _{7-n}
	Cyklopropyl	H	C ₄ H _{9-n}
	Cyklopropyl	H	C ₅ H _{11-n}
	Cyklopropyl	H	C ₆ H _{13-n}
15	Cyklopropyl	H	C ₇ H _{15-n}
	Cyklopropyl	H	C ₈ H _{17-n}
	Cyklopropyl	H	C ₁₂ H _{25-n}
	Cyklopropyl	H	CH ₂ -C ₄ H _{9-t}
	Cyklopropyl	H	CH ₂ CH(CH ₃)C ₂ H ₅
20	Cyklopropyl	H	CH ₂ CH=CH ₂
	Cyklopropyl	Cl	C ₂ H ₅
	Cyklopropyl	Cl	C ₆ H _{13-n}
	Cyklopropyl	Cl	C ₈ H _{17-n}
	Cyklopropyl	Cl	C ₁₂ H _{25-n}
25	Cyklopropyl	H	Cyklopropyl
	Cyklopropyl	H	COCH ₃
	Cyklopropyl	H	COCH ₃ ·HCl
	Cyklopropyl	H	COC ₂ H ₅ ·HCl
	Cyklopropyl	H	COC ₂ H ₅
30	Cyklopropyl	H	COC ₃ H _{7-n}
	Cyklopropyl	H	COC ₃ H _{7-i}
	Cyklopropyl	H	COC ₄ H _{9-t} ·HCl
	Cyklopropyl	H	COC ₄ H _{9-n}
	Cyklopropyl	H	COC ₆ H _{13-n}
35	Cyklopropyl	H	COC ₁₁ -H _{23-n}
	Cyklopropyl	COCH ₃	COC ₂ H ₅

	R ₁	R ₂	R ₃

5	Cyklopropyl	COC ₃ H ₇ -n	COC ₆ H ₁₃ -n
	Cyklopropyl	COCH ₃	COC ₃ H ₇ -n
	Cyklopropyl	COC ₂ H ₅	COC ₃ H ₇ -n
	Cyklopropyl	H	CoCyklopropyl
	Cyklopropyl	CoCyklopropyl	CoCyklopropyl
10	Cyklopropyl	COCH ₃	COCH ₃
	Isopropyl	H	H
	Isopropyl	H	COCH ₃
	Isopropyl	H	COC ₃ H ₇ -n
	Cyklopropyl	H	CONHCH ₃
15	Cyklopropyl	H	CONHC ₃ H ₇ -i
	Cyklopropyl	CONHCH ₃	CONHCH ₃
	Cyklopropyl	H	CSNHCH ₃
	Cyklopropyl	H	CONHCH ₂ CH=CH ₂
	Cyklopropyl	CONHCH ₂ CH=CH ₂	CONHCH ₂ CH=CH ₂
20	Cyklopropyl	CSNHCH ₃	CSNHCH ₃

Spesielt er virkestoffene med de vanlige navnene Propoxur, Cyfluthrin, Flumethrin, Pyriproxyfen, Methoprene, Diazinon, Amitraz, Fenthion.

Virkestoffene kan foreligge i formlegemer alene eller i blanding med hverandre.

Virkestoffene foreligger i formlegemene i konsentrasjoner fra 0,1 - 20 vekt-%, fortrinnsvis mellom 1 - 10 vekt-%.

Formlegemene ifølge oppfinnelsen kan videre inneholde de vanlige additivene for kunststoff. Vanlige additiver er f.eks. pigmenter, stabilisatorer, flytmiddel, glidemiddel, avformuleringsmiddel.

Eksempler på vanlige additiver er:

1. Antioksidanter

5 1.1 Alkylerte monofenoler, f.eks. 2,6-di-tert.butyl-4-metylfenol, 2-tert.butyl-4,6-dimetylfenol, 2,6-di-tert.-butyl-4-etylphenol, 2,6-di-tert.butyl-4-n-butylphenol, 2,6-di-tert.butyl-4-i-butylphenol, 2,6-di-cyklopentyl-4-metylfenol, 2-(α -metylcykloheksyl)-4,6-dimetylfenol, 2,6-di-oktadecyl-4-
10 metylphenol, 2,4,6-tricykloheksylphenol, 2,6-di-tert.butyl-4-metoksymetylfenol.

1.2 Alkylerte hydrokinoner, f.eks. 1,6-di-tert.butyl-4-metoksyphenol, 2,5-di-tert.butyl-hydrokinon, 2,5-di-tert.-
15 amyl-hydrokinon, 2,6-difenyl-4-oktadecyloksyphenyl.

1.3 Hydroksylerte tiodifenyletere, f.eks. 2,2'-tio-bis-(6-tert.butyl-4-metylfenol), 2,2'-tio-bis-(4-oktylphenol), 4,4'-tio-bis-(6-tert.butyl-3-metylfenol), 4,4'-tio-bis-(6-
20 tert.butyl-2-metylfenol).

1.4 Alkyliden-bisfenoler, f.eks. 2,2'-metylen-bis-(6-tert.butyl-4-metylfenol), 2,2'-metylen-bis-(6-tert.butyl-4-etylphenol), 2,2'-metylen-bis-(4-metyl-6(α -metylcykloheksyl)-
25 fenol), 2,2'-metylen-bis-(4-metyl-6-cykloheksylphenol), 2,2'-metylen-bis-(6-nonyl-4-metylfenol), 2,2'-metylenbis-(4,6-di-tert.butylphenol), 2,2'-etyliden-bis-(4,6-ditert.butylphenol), 2,2'-etyliden-bis-(6-tert.butyl-4-isobutylphenol), 2,2'-metylen-bis-[6-(α -metylbenzyl)-4-nonylphenol], 2,2'-metylen-
30 bis-[6-[α,α -dimetylbenzyl)-4-nonylphenol], 4,4'-metylen-bis-(2,6-di-tert.butylphenol), 4,4'-metylen-bis-(6-tert.-butyl-2-metylfenol), 1,1'-bis-(5-tert.butyl-4-hydroksy-2-metylfenyl)-butan, 2,6-di-(3-tert.butyl-5-metyl-2-hydroksy-benzyl)-4-metylfenol, 1,1,3-tris-(5-tert.butyl-4-hydroksy-2-
35 metylfenyl)-butan, 1,1-bis-(5-tert.butyl-4-hydroksy-2-metylfenyl)-3-n-dodecylmerkaptobutan, etylenglykol-bis-[3,3-bis-(3'-tert.butyl-4'-hydroksyfenyl)-butyrat], di-(3-tert.-

butyl-4-hydroksy-5-metylfenyl)-dicyklopentadien, di-[2-(3'-tert.butyl-2'-hydroksy-5'-metylbenzyl)-6-tert.butyl-4-metylfenyl]-tereftalat.

5 1.5 Benzylforbindelser, f.eks. 1,3,5-tri-(3,5-di-tert.-butyl-4-hydroksybenzyl)-2,4,6-trimetylbenzol, di-(3,5-di-tert.butyl-4-hydroksybenzyl)-sulfid, 3,5-di-tert.butyl-4-hydroksybenzyl-merkaptodidisyre-isooktylester, bis-(4-tert.butyl-3-hydroksy-2,6-dimetylbenzyl)-ditiol-tereftalat,
10 1,3,5-tris-(3,5-di-tert.butyl-4-hydroksybenzyl)-isocyanurat, 1,3,5-tris-(4-tert.butyl-3-hydroksy-2,6-dimetylbenzyl)-isocyanurat, 3,5-di-tert.butyl-4-hydroksybenzyl-fosfonsyre-dioktadecylester, 3,5-di-tert.butyl-4-hydroksybenzyl-fosfonsyre-monoetylester, kalsiumsalt.

15

1.6 Acylaminofenoler, f.eks. 4-hydroksy-laurinsyreanilid, 4-hydroksystearinsyreanilid, 2,4-bis-oktylmerkapt-6-(3,5-di-tert.butyl-4-hydroksyanilino)-s-triazin, N-(3,5-di-tert.-butyl-4-hydroksyfenyl)-karbaminsyreoktylester.

20

1.7 Ester av β -(3,5-di-tert.butyl-4-hydroksyfenyl)-propionsyre med en- eller flerverdige alkoholer, som f.eks. metanol, oktadekanol, 1,6-heksandiol, neopentylglykol, tioldietylenglykol, dietylenglykol, trietylenglykol, penta-
25 erytrit, tris-hydroksyetylisocyanurat, di-hydroksyetyl-oksal-syrediamid.

1.8 Ester av β -(5-tert.butyl-4-hydroksy-3-metylfenyl)-propionsyre med en- eller flerverdige alkoholer, som f.eks.
30 metanol, oktadekanol, 1,6-heksandiol, neopentylglykol, tioldietylenglykol, dietylenglykol, trietylenglykol, pentaerytrit, tris-hydroksyetyl-isocyanurat, di-hydroksyetyl-oksyalsyrediamid.

35 1.9 Amider av β -(3,5-di-tert.butyl-4-hydroksyfenyl)-propionsyre, som f.eks. N,N'-di-(3,5-di-tert.butyl-4-hydroksyfenylpropionyl)-heksametylendiamin, N,N'-(3,5-di-tert.-

butyl-4-hydroksyfenylpropionyl)-tri-metylendiamin, N,N'-di-(3,5-di-tert.butyl-4-hydroksyfenylpropionyl)-hydrazin.

2. UV-absorberer og lysbeskyttelsesmiddel

5

2.1 2-(2'-hydroksyfenyl)-benztriazol, som f.eks.

10

5'-metyl-, 3',5'-di-tert.butyl-, 5'-tert.butyl-, 5'-(1,1,3,3-tetrametylbutyl)-, 5-klor-3',5'-di-tert.butyl-, 5-klor-3'-tert.butyl-5'-metyl-, 3'-sec.butyl-5'-tert.butyl, 4'-oktoksy-, 3',5'-di-tert.amyl-, 3',5'-bis-(α , α -dimetylbenzyl)-derivat.

15

2.2 2-hydroksybenzofenon, som f.eks. 4-hydroksy-, 4-metoksy-, 4-oktoksy-, 4-decyloksy-, 4-dodecyloksy-, 4-benzyloksy-, 4,2',4'-trihydoksy-, 2'-hydroksy-4,4'-di-metoksy-derivat.

20

2.3 Ester av eventuelle substituerte benzosyrer, som f.eks. 4-tert.butyl-fenylsalicylat, fenylsalicylat, oktyl-fenylsalicylat, dibenzoylresorcin, bis-(4-tert.butylbenzoyl)-resorcin, benzoylresorcin, 3,5-di-tert.butyl-4-hydroksybenzoesyre-2,4-di-tert.butylfenylester, 3,5-di-tert.butyl-4-hydroksybenzoesyre-heksadecylester.

25

2.4 Akrylater, som f.eks. α -cyan- β , β -difenylakrylsyre-etylester hhv. -isooktylester, α -karbometoksy-zimtsyremetylester, α -cyano- β -metyl-p-metoksy-zimtsyremetylester hhv. butylester, α -karbometoksy-p-metoksy-zimtsyremetylester, N-(β -karbometoksy- β -cyanovinyl)-2-metyllindolin.

30

35

2.5 Nikkelforbindelser, som f.eks. nikkelkomplekser av 2,2'-tio-bis-[4-(1,1,3,3-tetrametylbutyl)-fenoler], som 1:1 eller 1:2-kompleks, eventuelt med ytterligere ligander som n-butylamin, trietanolamin eller N-cykloheksyl-dietanolamin, nikkeldibutyl-ditiokarbamat, nikkelsalter av 4-hydroksy-3,5-di-tert.butylbenzyl-fosfonsyremonoalkylester, som av metyl- eller etylester, nikkelkomplekser av ketoksimer som av

2-hydroksy-4-metyl-fenyl-undecylketonoksim, nikkelkomplekser av 1-fenyl-4-lauroyl-5-hydroksypyrazoler, eventuelt med ytterligere ligander.

5 2.6 Sterisk hindrede aminer, som f.eks. bis-(2,2,6,6-tetrametylpiperidyl)-sebakat, bis-(1,2,2,6,6-pentametylpiperidyl)-sebakat, n-butyl-3,5-di-tert.butyl-4-hydroksy-benzyl-malonsyre-bis-(1,2,2,6,6-pentametylpiperidyl)-ester, kondensasjonsprodukt av 1-hydroksyetyl-2,2,6,6-tetrametyl-4-
10 hydroksypiperidin og bernsteinsyre, kondensasjonsprodukt av N,N'-(2,2,6,6-tetrametyl-4-piperidyl)-heksametyldiamin og 4-tert.oktylamino-2,6-diklor-1,3,5-s-triazin, tris-(2,2,6,6-tetrametyl-4-piperidyl)-nitrotriacat, tetrakis-(2,2,6,6-tetrametyl-4-piperidyl)-1,2,3,4-butantetrakarboksylysyre,
15 1,1'-(1,2-etandiyl)-bis-(3,3,5,5-tetrametylpiperazinon).

2.7 Oksalsyrediamider, som f.eks. 4,4'-di-oktyloksy-oksanilid, 2,2'-di-oktyloksy-5,5'-di-tert.butyl-oksanilid, 2,2'-di-dodecyloksy-5,5'-di-tert.butyl-oksanilid, 2-etoksy-
20 2'-etyl-oksanilid, N,N'-bis-(3-dimetylaminopropyl)-oksalamid, 2-etoksy-5-tert.butyl-2'-etyloksanilid og blandinger med 2-etoksy-2'-etyl-5,4'-di-tert.butyl-oksanilid blandinger av o- og p-metoksy- så vel som o- og p-etoksy-disubstituerte oksaniliden.

25 3. Metalldesaktivatorer, som f.eks. N,N'-difenyloksalsyrediamid, N-salicylal-N'-salicyloylhydrazin, N,N'-bis-salicyloylhydrazin, N,N'-bis-(3,5-di-tert.butyl-4-hydroksy-fenylpropionyl)-hydrazin, 3-salicyloylamino-1,2,4-triazol,
30 bis-benzyliden-oksalsyredihydrazid.

4. Fosfitter og fosfonitter, som f.eks. trifenylofosfitt, difenylalkylfosfitt, fenyldialkylfosfitt, tri-(nonylfenyl)-fosfitt, trilaurylofosfitt, trioktadecylfosfitt, distearyl-
35 pentaerytritdifosfitt, tris-(2,4-di-tert.butylfenyl)-fosfitt, diisodecylpentaerytrit-difosfitt, di-(2,4-di-tert.butylfenyl)-pentaerytritdifosfitt, tristearyl-sorbitt-trifosfitt,

tetrakis-(2,4-di-tert.butylfenyl)-4,4'-bifenylene-difosfonitt, 3,9-bis-(2,4-di-tert.butylfenyl)-pentaerytriddifosfitt, tristearyl-sorbit-trifosfitt, tetrakis-(2,4-di-tert.butylfenyl)-4,4'-bifenylene-difosfonitt, 3,9-bis-(2,4-di-tert.-
5 butylfenoksy-2,4,8,10-tetraoksa-3,9-difosfaspiro[5,5]-undecan.

5. Peroksidspaltende forbindelser, som f.eks. ester av β -tiodipropionsyre, f.eks. av lauryl-, stearyl-, myristyl-
10 eller tridecylester, merkaptobenzimidazol, sinksaltet av 2-merkaptobenzimidazoler, sink-dibutyl-ditiokarbamat, dioktadecyldisulfid, pentaerytritt-tetrakis-(β -dodecylmerkaptopropionat.

15 6. Polyamidstabilisatorer, som f.eks. kobbersalter i kombinasjon med jodider og/eller fosforforbindelser og salter av toverdige manganer.

7. Basiske kostabilisatorer, som f.eks. melamin,
20 polyvinylpyrrolidon, dicyandiamid, triallylcyanurat, urea-derivat, amin, polyamid, polyuretan, alkali- og jordalkalisalter av høyere fettsyrer, f.eks. Ca-stearat, Zn-stearat, Mg-stearat, Na-ricinoleat, K-palmitat, antimonbrenzkatecinat eller tinnbrenzkatecinat.

25 8. Nukleieringsmidler, som f.eks. 4-tert.butylbenzosyre, adipinsyre, difenyleddiksyre.

9. Fyllstoffer og forsterkningsmidler, som f.eks.
30 kalsiumkarbonat, silikater, glassfibre, asbest, talk, kaolin, glimmer, bariumsulfat, metalloksider og -hydroksider, sot, grafitt.

10. Ytterligere tilsetninger, som mykgjørere, glidemid-
35 del, emulgatorer, pigmenter, optiske lysgjørere, flammebeskyttelsesmidler, antistatika, drivmidler.

Formlegemene ifølge oppfinnelsen blir oppnådd ved blanding av enkelkomponentene. Blandingen kan foregå etter kjente teknikker på vanlig måte f.eks. med kna- eller snekke-maskiner. Viderebearbeidingen foregår ved kjent teknikk
 5 innenfor termoplastbearbeiding f.eks. ved ekstrudering eller sprøytestøping. Formlegemer ifølge foreliggende oppfinnelse er halsbånd, halsbåndanheng (medaljonger), øre-, hale-, fotbånd, øremerker, folier, avtrekkfolier, klebestrimler, strimler, plater, granulater. Fortrinnsvis skal det nevnes
 10 halsbånd og medaljonger for hunder og katter.

Formlegemene tjener til bekjemping av parasitter på vertsdyr, i vertsdyr og i omgivelsene til vertsdyr som hus-, hobby- og nyttedyr.

15

Til hus-, hobby- og nyttedyr hører pattedyr som f.eks. kalver, sauer, geiter, hester, svin, hunder, katter.

Til skadedyrene hører:

20 Fra orden Anoplura f.eks. Haematopinus spp., Linognathus spp., Solenopotes spp., Pediculus spp., Pthirus spp.;
 fra orden Mallophaga z.B. Trimenopon spp., Menopon spp., Eomenacanthus spp., Menacanthus spp., Trichodectes spp., Felicola spp., Damalinae spp., Bovicola spp.;
 25 fra orden Diptera f.eks. Aedes spp., Culex spp., Simulium spp., Phlebotomus spp., Chrysops spp., Tabanus spp., Musca spp., Hydrotaea spp., Muscina spp., Haematobosca spp., Haematobia spp., Stomoxys spp., Fannia spp., Glossina spp., Lucilia spp., Calliphora spp., Auchmeromyia spp., Cordylobia
 30 spp., Cochliomyia spp., Chrysomyia spp., Sarcophaga spp., Wohlfartia spp., Gasterophilus spp., Oesteromyia spp., Oedemagena spp., Hypoderma spp., Oestrus spp., Rhinoestrus spp., Melophagus spp., Hippobosca spp..

35 Fra orden Siphonaptera f.eks. Ctenocephalides spp., Echidnophaga spp., Ceratophyllus spp..

Fra orden Metastigmata f.eks. Hyalomma spp., Rhipicephalus spp., Boophilus spp., Amblyomma spp., Haemaphysalis spp., Dermacentor spp., Ixodes spp., Argas spp., Ornithodoros spp., Otobius spp.;

5 fra orden Mesostigmata f.eks. Dermanyssus spp., Ornithonyssus spp., Pneumonyssus spp..

Fra orden Prostigmata f.eks. Cheyletiella spp., Psorergates spp., Myobia spp., Demodex spp., Neotrombicula spp.;

10 fra orden Astigmata f.eks. Acarus spp., Myocoptes spp., Psoroptes spp., Chorioptes spp., Otodectes spp., Sarcoptes spp., Notoedres spp., Knemidocoptes spp., Neoknemidocoptes spp., Cytodites spp., Laminosioptes spp..

15 De følgende eksemplene med insektisidformdeler på basis av kopolyeter-blokkamider skal illustrere oppfinnelsen nærmere:

Eksempel A

20	Sammensetning:	β-Cyfluthrin	10,00 g
		Pyriproxifen	0,35 g
		Triacetin	5,00 g
		Polyeter-blokkamid (Pebax)	<u>84,65 g</u>
			100,00 g

25

Fremstilling:

Virkestoffene og triacetin blir oppvarmet sammen så lenge inntil det ikke foreligger en klar oppløsning. Pebax blir
 30 blandet i en blander med den varme oppløsningen av virkestoff og triacetin. Man blander så lenge inntil blandingen er homogen. Det krever oppvarming av blandingen f.eks. som følge av en forhøyelse av omdreiningstallet til blanderen, innføring av oppløsningen i polyeter-blokkamid. Blanding
 35 blir ekstrudert på en ekstruder til plater og fra denne blir det stanset ut medaljonger (= anheng for halsbånd) med 2 x 4 cm.

Eksempel B

	Sammensetning:	Propoxur	7,50 g
5		Polyeter-blokkamid (Pebax)	<u>92,00 g</u>
			100,00 g

Fremstilling:

- 10 Virkestoffet blir anbrakt i en intensivblander på bæreren og blandingen blir formet i sprøytetøping til hundehalsbånd.

Eksempel C

15	Samensetning:	β -Cyfluthrin	12,00 g
		Polyeter-blokkamid (Vestamid)	<u>88,00 g</u>
			100,00 g

Fremstilling:

- 20 Blandingen blir ekstrudert på vanlig måte til hundehalsbånd.

25

30

35

P a t e n t k r a v

1.

Formede gjenstander som inneholder aktive forbindelser mot
5 parasitter på dyr, k a r a k t e r i s e r t v e d at de
omfatter som bærer termoplastiske elastomerer basert på
polyeter-blokkamider og minst en aktiv forbindelse fra serien
som består av propoksur, cyflutrin, flumetrin eller pyri-
proksyfen, eventuelt i tillegg til vanlige additiver.

10

2.

Formede gjenstander ifølge krav 1, k a r a k t e r i -
s e r t v e d at de har form av et halsbånd for dyr.

15

3.

Formede gjenstander ifølge krav 1, k a r a k t e r i -
s e r t v e d at de har form av medaljonger (anheng) for
dyr.

20

25

30

35