

Industria y Comercio

SUPERINTENDENCIA

Delegatura de Propiedad Industrial

División de Nuevas Creaciones

Organización

SOLICITUD

PATENTE DE INVENCION

PCT

DVN
NOV

21. EXPEDIENTE No.

07-127831

54. TÍTULO

COMPOSICION DE PARA LA IMPREGNACION DE FIBRAS, TEXTILES Y RED
IMPSRTIENDO UNA ACTIVIDAD PROTECTORA CONTRA LAS PESTES

51. CLASIFICACIÓN INTERNACIONAL

SOLICITANTE

BASF AKTIENGESSELLSCHAFT

DOMICILIO

LUDWIGSHAFEN, ALEMANIA

74. APODERADO

EMILIO FERRERO

22. BOGOTÁ, D. C.,

C.C. 438.019 de Usaquén

FORMA P-10)

 Industria y Comercio SUPERINTENDENCIA		PETITORIO SUPERINTENDENCIA DE INDUSTRIA Y COMERCIO  No. 07-127831- -00000-0000 Fecha: 2007-12-03 18:03:13 Dep. 2020 NUECREACIONE Tra. 11 PATENTEIYII Eve: 379 FASENACIONALII Act. 411 PRESENTACION Folios: 216	
FORMULARIO UNICO DE SOLICITUD DE PATENTE PCT ENTRADA EN FASE NACIONAL 03 ene 2008			
SOLICITUD DE: 1 ☒ Patente de Invención. ☐ Patente de Modelo de Utilidad. ☐ Capítulo I. ☒ Capítulo II.			
2 SOLICITANTE (71)	Nombre: BASF AKTIENGESELLSCHAFT sociedad constituida y existente bajo las leyes de Alemania. Dirección: 67056 Ludwigshafen, Alemania Domicilio: Ludwigshafen, Alemania		IDENTIFICACIÓN C.C. ☐ C.E. ☐ NIT ☐ Otro ☐ Cual Número
3 REPRESENTANTE O APODERADO	Nombre: EMILIO FERRERO Dirección: Carrera 4ª. No. 72-35 Teléfono: 347 36 11 Fax: 211 86 50 E-mail: clientes@cavelier.com Domicilio: Bogotá, Colombia.		IDENTIFICACIÓN C.C. ☒ C.E. ☐ NIT ☐ Otro ☐ Cual Número 438.019 T.P 31.929
4 INVENTOR (ES) (72)	1. Ulrich KARL Bordolloring 29, 67269 Grünstadt, Alemania 3. John H. THOMAS 18 Young Way, Bridgewater, New Jersey 08807, Estados Unidos de América 5. David G. KUHN 1208 Dalgarden Drive, Apex, North Caroline 27502, Estados Unidos de América 2. Christopher KORADIN Riedlangstrasse 15, 67067 Ludwigshafen, Alemania 4. Hassan OLOUMI-SADEGHI 12105 Pawley's Mill Circle, Raleigh, North Caroline 27614, Estados Unidos de América		
5 PCT (86) Solicitud Internacional No. PCT/EP2006/062724 Fecha: 30 de mayo de 2006 Publicación Internacional No. WO 2006/128870 A3 Fecha: 7 de diciembre de 2006			
6 Título (54) COMPOSICION PARA LA IMPREGNACION DE FIBRAS, TEXTILES Y REDES IMPARTIENDO UNA ACTIVIDAD PROTECTORA CONTRA LAS PESTES			
7 Clasificación Internacional (51) A01N 053/012			
8 Prioridad SI ☒ NO ☐	(33) País de Origen US	(32) Fecha 3 de junio de 2005	(31) Número de Solicitud 60/687,028
9 Comprobante de pago No.: 07-95,954 Fecha: 26 de noviembre de 2007			

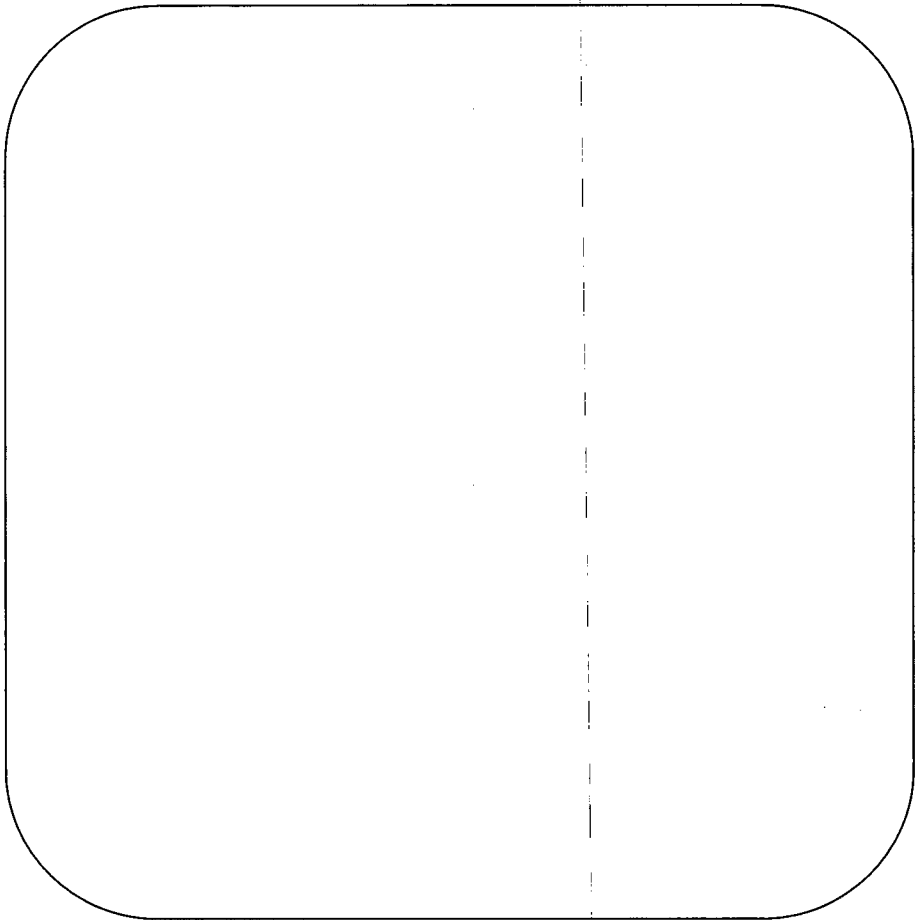
10

Anexos:

- ☒
- Comprobante de pago de la tasa de presentación de la solicitud por \$ 482.000.oo.
- ☐
- Comprobante de pago por reivindicación de prioridad.
- ☒
- Documento que acredita la existencia y representación legal cuando el solicitante sea persona jurídica.
- ☒
- Poderes, si fuere el caso.
- ☒
- Documento de cesión del inventor al solicitante o a su causante.
- ☐
- Declaraciones.
- ☒
- Copia de la solicitud internacional. (Resumen, descripción, reivindicaciones, dibujos)
- ☒
- Traducción de la solicitud internacional al castellano. (Resumen, descripción, reivindicaciones, dibujos)
- ☒
- Copia del examen preliminar efectuado por la IPEA.
- ☐
- Traducción del examen preliminar efectuado por la IPEA.
- ☐
- De ser el caso, copia del contrato de acceso.
- ☐
- De ser el caso, documento que acredite la licencia o autorización de uso de conocimientos tradicionales de las comunidades indígenas.
- ☐
- De ser el caso, certificado de depósito del material biológico.
- ☐
- Arte final 12x12
- ☐
- De ser el caso, información sobre otras solicitudes de patente o títulos obtenidos en el extranjero por el mismo titular o su causante, relacionadas parcial o totalmente con la invención de esta solicitud.
- ☒
- Otros: VER HOJA DE DOCUMENTOS ANEXOS

11

FIGURA CARACTERÍSTICA



12

Solicito la concesión de la patente,

NOMBRE: EMILIO FERRERO

FIRMA : 
C.C. 438.019 de Usaquén T.P. 31.929

DOCUMENTOS ANEXOS

1. ☒ Publicación Internacional WO 2006/128870 A3

Descripción:

Páginas 59 en el idioma original

Páginas 61 en español

Reivindicaciones: Número (s) 24

Figuras: Número (s)

2. ☒ **Forma PCT/ISA/210.** Informe de Búsqueda Internacional.

3. ☒ Traducción Al Español De Los Anexos Presentados Junto Con El Informe Del Examen Preliminar Internacional.

4. ☒ Extracto de publicación.

**SE REALIZARON MODIFICACIONES EN LA FASE
INTERNACIONAL**

(Für Patente, Modelle und Zeichnungen; Warenzeichen und Servicezeichen; Handelsnamen und -zeichen)

REPRESENTACION Y PODER

VERTRETUNG UND VOLLMACHT

Yo (nosotros), abajo firmado (s)
BASF Aktiengesellschaft

Ich (wir) unten Unterzeichnender (de)

BASF Aktiengesellschaft

domiciliado(s) en Ludwigshafen, República
Federal de Alemania

wohnhaft in Ludwigshafen, Republica Föderale
de Alemania

por el presente nombramos a GERMAN CAVELIER, tpa. 832; GONZALO PERDOMO, tpa. 831; ERNESTO CAVELIER, tpa. 11519; y EMILIO FERRERO, tpa. 31929; domiciliados en la Carrera 4ª N° 72-35, Bogotá, Colombia, en obediencia a lo dispuesto en el párrafo 1º del Artículo 543 del Código de Comercio, el primero como principal y los demás como suplentes, en su orden, como nuestros representantes en todos los asuntos de propiedad industrial con facultad para recibir notificaciones y nombrar apoderados judiciales o extrajudiciales. El primer representante suplente reemplazará al principal en caso de ausencia o impedimento temporal o definitivo de aquél. La misma regla se aplicará cuando el segundo representante suplente haya de reemplazar al primero, o el tercero al segundo. En tales casos, el representante principal, o el primero, o segundo suplente, en su caso, o ambos, declararán su intención de no ejercer la representación mediante declaración autenticada por Notario Público en Colombia, o por Notario u otro Funcionario Público, o Cónsul de Colombia, en el extranjero; y si se tratare de impedimento, con el certificado respectivo. Si alguno de los nombrados faltare definitivamente, el siguiente tomará su lugar. Cuando cesare la ausencia o impedimento del representante principal, o de su primero o segundo suplente, en su caso, podrán ejercer la representación, en su orden, uno u otros según el caso, asumiéndola por el solo hecho de ejercerla, cesando en ese momento el ejercicio de la representación por el primero, segundo o tercer suplente en su caso. Además, y bajo las mismas reglas, conferimos poder a los abogados arriba nombrados, para obtener la protección de mi (nuestra) propiedad industrial y contra la competencia desleal, a cuyo efecto autorizo(amos) a los dichos apoderados para que me(nos) representen ante cualesquiera entidades o personas, ejerzan o no jurisdicción, especialmente ante las del orden administrativo, contencioso-administrativo y judicial, en todo lo concerniente a los siguientes asuntos: a) Obtención de patentes de invención, modelos y dibujos industriales; el registro de marcas de fábrica, colectivas, defensivas y de servicios; el depósito de nombres comerciales y enseñanzas; su renovación, traspaso, cambio de nombre o domicilio, cancelación voluntaria; y el registro de licencias de uso de esos derechos; b) Las acciones de oposición, cancelación, nulidad, medidas cautelares, concesión de licencias y en general los juicios civiles, penales, administrativos o contencioso-administrativos relacionados con estos derechos; acciones y juicios que promovamos o se nos promuevan. Y para que en todos los asuntos arriba determinados, puedan sustituir este mandato, transigir, desistirse, cancelar, recibir, renunciar, y ratificar los actos hechos por agentes oficiosos.

verleihen durch dieses Schreiben an GERMAN CAVELIER, tpa. 832; GONZALO PERDOMO, tpa. 831; ERNESTO CAVELIER, tpa. 11519; und EMILIO FERRERO, tpa. 31929; wohnhaft in der Carrera 4ª N° 72-35, Bogotá, Kolumbien, um die Verfügung des Absatzes 1 im Artikel 543 des Handelsgesetzbuch zu beachten, der erste als Hauptvertreter und die übrigen als Stellvertreter, beziehungsweise, als unsere Vertreter in allen was sich auf das industrielle Eigentum bezieht, berechtigt Meldungen zu empfangen und gerichtliche und aussergerichtliche Bevollmächtigte zu ernennen. Der erste Stellvertreter wird den Hauptvertreter ersetzen wegen zeitweiligen oder definitiven Abwesenheit oder Hindernisses des ersten. Dieselbe Regel wird angewandt werden wenn der zweite Stellvertreter den ersten ersetzen muss, oder der dritte den zweiten. In solchen Fällen der Hauptvertreter, oder der erste oder der zweite Stellvertreter, beziehungsweise, oder beide, werden ihre Absicht aussprechen um nicht die Vertretung auszuüben mittelst Aussage notariell beglaubigt in Kolumbien, oder vor Notar oder vor einem anderen öffentlichen Beamten, oder Kolumbianischen Konsul im Auslande; und wenn es ein Hindernis sei, mittels der betreffenden Beglaubigung. Wenn einer der Genannten immerfort abwesend wäre, der Folgende wird ihn ersetzen. Im Falle dass die Abwesenheit oder das Hindernis des Hauptvertreters, oder diejenigen seines ersten, zweiten oder dritten Vertreters, beziehungsweise, beendeten, einer oder anderen, ordnungsgemäss werden die Vertretung ausüben und sie zu sich nehmen nur auf Grund sie auszuüben, mit Aufhören zur Zeit der Ausübung der Vertretung durch den ersten, den zweiten oder den dritten Stellvertreter beziehungsweise.

Ausserdem, und unter dieselben Regeln, wir erteilen den genannten Rechtsanwälte die Vollmacht, und um den Schutz meines (unseres) industriellen Eigentums zu erhalten, und gegen den unlauteren Wettbewerb; zu dessen Zweck ich (wir) die genannten Bevollmächtigten ernenne(n), damit sie uns vor beliebigen Institutionen oder Personen, die die Rechtsprechung ausüben oder nicht, vor allem vor denen mit Verwaltungs-, streitigem Verwaltungs-, und juristischem Charakter. In allen was sich auf folgende Angelegenheiten bezieht, zu vertreten: a) Erlangung von Patenten, Modellen und Zeichnungen; Registrierung von Waren-, Sachmarken, Defensive- und Servicezeichen; Aufbewahrung von Handelsnamen- und -zeichen; ihre Erneuerung und Übertragung, Namen und Wohnsitzänderung, freiwillige Annullierung und die Registrierung von Vertragslizenzen; b) Die Oppositionsklagen, Annullierung, Ungültigkeit, Vorsichtsmassnahmen, Lizenzen und im allgemeinen die Zivil-, Straf-, Verwaltungs- oder streitigen Verwaltungsprozesse, die mit diesen Rechten verbunden sind, Aktionen und Verhandlungen, die wir vorantreiben oder die man uns vorantreibt und; c) damit sie in allen oben bestimmten Angelegenheiten dieses Mandat ersetzen, regeln, davon Abstand nehmen, annullieren, empfangen, verzichten, Meldungen annehmen und gerichtliche und aussergerichtliche Bevollmächtigte ernennen, und die Handlungen der halbamtlichen Vertreter bestätigen.

Unterzeichnet heute am 17. März 1989
in D-6700 Ludwigshafen

Dado y firmado hoy 17 de marzo de 1989
en D-6700 Ludwigshafen

BASF Aktiengesellschaft

W. Welzel
Firma

ppa. Welzel

W. Richter
Unterschrift

ppa. Richters

35-BTC-2007

PA. ENDEZ SARAJAS
NOTARIO (E)

GENERAL DE CO

GENERAL DE CO

1407/89

Ich beglaube hiermit die Echtheit der vorstehend
eigenhändig vor mir vollzogenen Unterschriften der für
die Firma BASF Aktiengesellschaft Ludwigshafen am Rhein
handelnden Herren:

1. Dr. Günther W e l z e l , Chemiker in
Ludwigshafen am Rhein,
2. Dr. Peter R i c h t e r s , Chemiker in
Ludwigshafen am Rhein.

Die Herren Dr. Welzel und Dr. Richters sind mir persönlich
bekannt.

aufgrund heutiger Einsichtnahme in das Handelsregister
beim Amtsgericht Ludwigshafen am Rhein HR B 3000 be-
scheinige ich, daß die Herren Dr. Welzel und Dr. Richters
als Prokuristen gemeinschaftlich zur Vertretung und
Zeichnung der Firma BASF Aktiengesellschaft mit dem
Sitz in Ludwigshafen am Rhein berechtigt sind.

Ludwigshafen am Rhein, den 17. März 1989

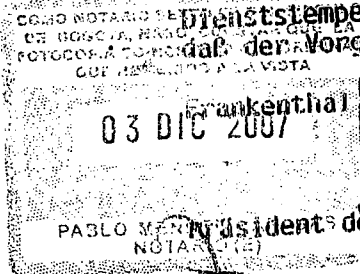


[Handwritten signature of Thomas Walter]

Th. Walter
als amtlich bestellter Vertreter
des Notars Dr. Wolfgang Kohler

Die Echtheit vorstehender Unterschrift des Notarassessors
Thomas Walter

als amtlich bestellter Vertreter des Notars Justizrat Dr. Kohler
in Ludwigshafen am Rhein und die Echtheit des beigedruckten
Dienststempels werden hiermit bestätigt. Zugleich wird bescheinigt,
daß der Vorgenannte zur Vornahme der Amtshandlung befugt war.



Frankenthal (Pfalz), den einundzwanzigsten März neunzehnhundert-
neunundachtzig

PABLO M. V. Justizrat des Landgerichts
NOTAR (1/2)

(Franz Serfas)



Kostenvermerk: Gebühr 20,-- DM

LUZ ARRIAGA DE ARRIAGA
PRODUCCION Y DISTRIBUCION
100% 2052 100%
Resolución No. 559, 11/11/2010



CONSULADO GENERAL DE COLOMBIA

Nº - 0077

El suscrito Cónsul General de Colombia en Frankfurt am Main, República Federal de Alemania, vistos los documentos presentados por los interesados,

C E R T I F I C A:

Que el señor Thomas Walter-----
quien como Notario en Ludwigshafen am Rhein
autenticó la(s) firma(s) del(os) signatario(s) del
Poder precedente, ejercía las funciones indicadas
su firma corresponde a la registrada ante el Tribunal
Regional de Frankenthal (Pfalz)-----
que la compañía BASF Aktiengesellschaft-----
es una sociedad constituida de acuerdo con las leyes
de la República Federal de Alemania y cumple su objeto
conforme a las mismas; que el(los) señor(es) Dr. Gottfried
WELZEL y el Dr. Peter RICHTERS-----
quien(es) en sus carácter(es) de apoderados-----
----- y cuya(s) firma(s) no
(fueron) autenticada(s) ante el Notario Thomas Walter-----
----- es(son) su(s) representante(s)
te(s) legal(es) en este país.

El Cónsul General no asume responsabilidad por el contenido del documento.

Esta Certificación se expide en Frankfurt am Main, el seis de Abril de mil novecientos ochenta y nueve.

Frankfurt a. M 06 ABR 1989

PAGADO IMPUESTO DE TIMBRE
Nº 43.64 de Ley E. S. N. N.

COMO NOTARIO SEXTO (E) DEL CIRCULO
DE NOTARIOS DE LA REPUBLICA FEDERAL DE ALEMANIA
AUTENTICO PORQUE HE VISTO EL ORIGINAL
DE LA FIRMA DEL SEÑOR WALTER
03/DIC 2007
PAULO ARNESTO LARAJAS
NOTARIO (E)

Nº - 0077



Martha Ruido de Staud
Cónsul General de Colombia

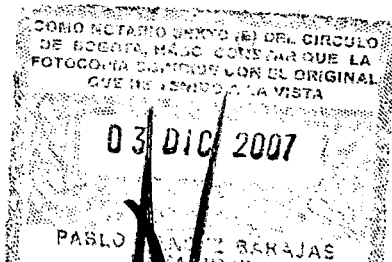
MINISTERIO DE RELACIONES EXTERIORES
LEGALIZACIONES
Bogotá No. 85061
12 ABR. 1989
HACE CONSTAR
Que el señor Carla Nino
cuyo firma aparece al pie del presente
documento, desempeñaba en esa fecha
las funciones allí indicadas

CORO NOTARIO TEXTO IN: DEL CIRCULO
DE BOGOTA, HAGO CONSTAR QUE LA
FOTOCOPIA CONCORDA CON EL ORIGINAL
QUE HE VISTO A LA VISTA
03 DIC 2007
PABLO MENDEZ BARAJAS
NOTARIO (E)

Carla Nino
MICHAEL E. MARCOSO ACUÑA
Jefe de Oficina General
L

Die konsularische Legalisierung ist notwendig.

NOTA PARA EL SEÑOR CONSUL COLOMBIANO: Según los artículos 65 y 66 del C. de P. C. y 480 del C. de Co., si el poderdante es una sociedad, el señor Cónsul debe certificar que ha visto a la vista las pruebas de su existencia, que ejerce su objeto social, que quien confiere el poder es su representante y puede otorgar poder, seguidamente autenticar la firma de éste.



LEA LAS INSTRUCCIONES
REGLAMENTARIAS QUE TODOS LOS

RESPONDIENTES DE ESTE FORMULARIO
DEBEN ESTAR DE ACUERDO CON ALGUN VALOR

881051599954

B C C 15
SECURIDAD CORPORATIVA

16 013 01 000045 1

RECIBO DE IMPUESTOS

16 013 01 000045 1

1 Administración de Impuestos de:

BOGOTA

Código

0,3

2 Teléfono

2120100

3 Documento de identificación (marque X)

C.C. y T.I. ☐

NIT. ☒

No. 860041367

D.V.

9

4 Apellidos y Nombres o Razón Social de las partes (máximo 150 caracteres)

CAVELIER ABOGADOS

6

C.C. y T.I. ☒

NIT. ☐

No. 19' 301.629

D.V.

6 Apellidos y Nombres o Razón Social de las partes (máximo 150 caracteres)

FORERO ROCHA JAIME

7 Dirección (de la persona o entidad identificada en la casilla 4)

Cra. 4a. No. 72-35

Municipio

BOGOTA

Departamento

CUNDINAMARCA

8 Número de documento(s) de identificación de la transacción

1

9 Descripción (tipo de documento(s), contenido, número, fecha, valor y naturaleza de la transacción)

TIMBRE TRADUCCION OFICIAL No. 2056 DE ABRIL 26 DE 1989

PAGO DERECHOS TRADUCCION DE UN PODER

COLO 0361-52-218-8

REVISADO
SECCION DE NEGOCIOS GENERALES
DIRECCION DE ASUNTOS CONSULARES
DIRECCION DE RELACIONES EXTERIORES

Responsable del pago

Nombre

C.C. No.

19301629

PAGO EN BANCOS

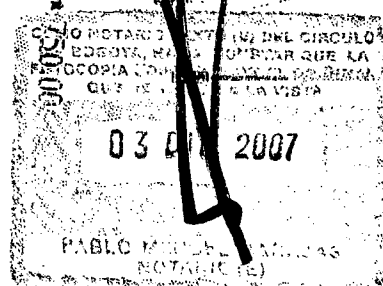
FORMA

VALORES

VP
VS
IM
TP

DEM-31-V-00

CONTRIBUYENTE



TRADUCCION OFICIAL NO. 2056

de un documento escrito en Alemán, el cual para su identificación se sella con el sello de la traductora, lo mismo que la presente.-

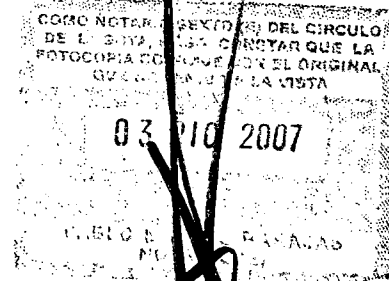
(A continuación del poder conferido a GERMAN CAVELIER, GONZALO PERDOMO, ERNESTO CAVELIER y EMILIO FERRERO, domiciliados en la Cra. 4 No. 72-35, Bogotá, el 17 de marzo de 1989, por la sociedad BASF Aktiengesellschaft, domiciliada en Ludwigshafen, RFA:)

Protocolo notarial No. 1407/89

Certifico la autenticidad de las firmas anteriores puestas ante mí, por los señores:

1. Dr. Gunther W e l z e l , químico, domiciliado en Ludwigshafen am Rhein,
2. Dr. Peter R i c h t e r s , químico, domiciliado en Ludwigshafen am Rhein.

A los doctores Welzel y Richters los conozco en persona.



TRADUCTORA E INTERPRETE OFICIAL
Resolución No. 599 Ministerial

Certifico, por haber tenido a la vista el registro de comercio HR B 3000, del juzgado de Ludwigshafen, que los doctores Wizer y Richters, en su calidad de apoderados, están facultados para representar conjuntamente y firmar por la sociedad BASF Aktiengesellschaft, con sede en Ludwigshafen.

Ludwigshafen am Rhein, 17 de marzo de 1989

(sello redondo:)

Dr. Siegfried Kohler

Notario de Ludwigshafen

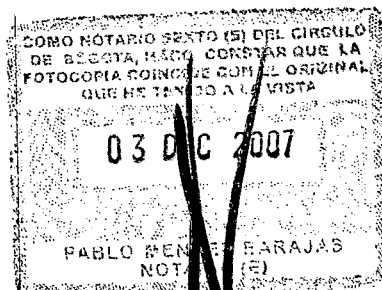
Fdo.: firma ilegible

Th. Walter

Asesor del notario como representante oficialmente designado del notario Dr. Siegfried Kohler

Se certifica la autenticidad de la firma anterior del asesor del notario, consejero de justicia Dr. Kohler, domiciliado en Ludwigshafen am Rhein, y la del sello oficial que la acompaña. Al mismo tiempo se certifica que el mencionado notario estaba facultado para realizar ese acto oficial.

Frankenthal (Pfalz), veintiuno de marzo de mil novecientos ochenta y nueve



El Presidente del Tribunal Regional

Fdo.: firma ilegible (sello redondo:)

(Franz Serfas)

El Presidente del Tribunal Regional
de Frankenthal (Pfalz)

Nota: Derrechos 20,-- DM

EN ESPAÑOL: La legalización de las firmas anteriores por el
Consulado de General de Colombia en Frankfurt, bajo el No.
0077 (Certificación consular) del 6 de abril de 1989 y del
Ministerio de Relaciones Exteriores de Colombia bajo el No.
85061 del 24 de abril de 1989.

Pagado impuesto de timbre US\$ 6,00

ES TRADUCCION FIEL Y COMPLETA, de la cual se deja copia en
los archivos de estas oficinas para su confrontación.

Bogotá, 26 de abril de 1989

LUZ ARRIAGA DE HERBER
TRADUCTORA E INTERPRETE OFICIAL

Regulación No. 599 Minjusticia

COMO NOTARIO SEXTO DEL CIRCULO DE SANTAFE DE BOGOTA, HA DE ESTAR QUE LA(S) ANTERIOR(ES) FOLIO MA(S) PUESTA(S) EN

Luz Arriaga de Herber

CONTINUA CON C. NO. (S)

05 AGO. 1999

SANTAFE DE BOGOTA

COMO NOTARIO SEXTO (S) DEL CIRCULO DE BOGOTA, HA DE CONSTAR QUE LA FOTOCOPIA COINCIDE CON EL ORIGINAL QUE HE TENIDO A LA VISTA

03 DIC 2007

PAULO MENDEZ BARAJAS
NOTARIO (E)

NOTARI
BLON MENDEZ
BARAJAS
Sendo Encargado

MINISTERIO DE RELACIONES EXTERIORES
LEGALIZACIONES
No. 28 ABR 1989
HACE CONSTAR
Que el señor LUIZ DE HEER
cuya firma aparece al pie del presente
documento, desempeñaba en esa fecha
las funciones allí indicadas.

89045

COMO NOTARIO SEXTO (S) DEL CIRCUITO
DE BOGOTA, HAGO CONSTAR QUE LA
FOTOCOPIA COINCIDE CON EL ORIGINAL
QUE HE TENIDO A LA VISTA.
03 D/C 2007
PAER

Generales
División Consular
Encargado

RECEIVED
CONSULADO
BOGOTA

CAVELIER

ABOGADOS

EDIFICIO SISKI
CARRERA 4 No. 72 - 35
BOGOTA 8, COLOMBIA

TELEFONOS: (57) (1) 347-36 11
(57) (1) 212-01 00
TELEFAX: (57) (1) 217-92 11
(57) (1) 235-88 50

LNLT®
CABLES: CAVELEYES
TELEFAX: 5479 CAVE-CQ
TELEFONO: 707375 CAVE-UC

Señor Jefe de la
DIVISION DE SIGNOS DISTINTIVOS
Superintendencia de Industria y Comercio
E. S. D.

Poderdante: BASF AKTIENGESellschaft

Poder conferido el: 17-03-89

Yo, GERMAN CAVELIER, obrando en mi calidad de apoderado principal del poderdante arriba mencionado, atentamente manifiesto a Usted que sustituyo el poder que me ha sido conferido en la persona del doctor EMILIO FERRERO, Abogado con Tarjeta Profesional N° 31.929, con todas las facultades que me fueron conferidas.

Hago la anterior sustitución conforme al artículo 66 del Código de Procedimiento Civil ya que los otros sustitutos faltan en este momento.

Señor Jefe,

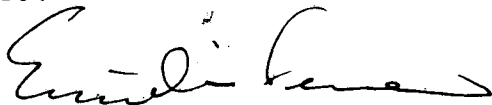


GERMAN CAVELIER

T.P.A. No. 832

C.C. No. 2.877.924 de Bogotá

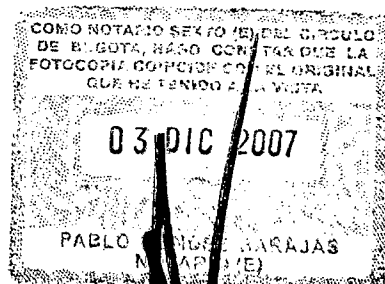
Acepto:



EMILIO FERRERO

T.P.A. N° 31.929

C.C. No. 438.019 de Usaquén



2e-780

NOTARIA SEXTA DE BOGOTA
RECONOCIMIENTO Y PRESENTACION PERSONAL

Santafé de Bogotá D. C. **06 MAR 1998**

Ante Mí **JUAN MANUEL BOTERO MEDINA**
NOTARIO SEXTO DEL CIRCULO DE BOGOTA

Compareció(eron) personalmente,

[Signature]

[Signature]

quien(es) exhibió(eron) la(s) C. C. **438019**

2877924

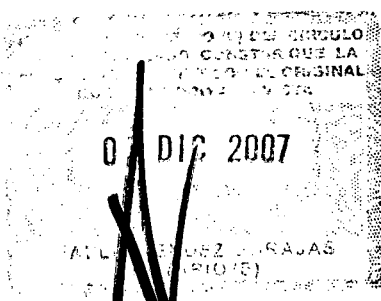
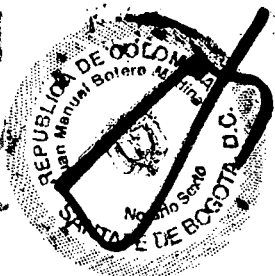
y la(s) Libreta(s) Militar(es): **87 832**

87 31524

de(los) el(la) en Bogotá, y declaró(aron) que la(s) firma(s) que
aparece(n) en el presente documento es(son) la(s) suya(s) y que
el contenido del mismo es cierto.
En constancia se firma esta diligencia..

[Signature]

[Signature]



Colombia

0000056764

5200B
12

CAVELIER
ABOGADOS
EDIFICIO SISKI
CARRERA 4a No. 72-35
BOGOTA, 8 - COLOMBIA

CESION

Yo, (nosotros), abajo firmado(s)

domiciliado(s) en

declaro(amos) bajo juramento ser único(s) y verdadero(s)
inventor(es) de la invención:

declaro(amos) así mismo que cedo(emos) y
transfiero(erimos), sin limitación, a favor de la sociedad

constituida y existente de conformidad con las leyes de

domiciliada en

ASSIGNMENT

I (we), the undersigned

Ulrich Karl
Bordolloring 29, 67269 Grünstadt
Germany
Citizen of Germany

Christopher Koradin
Riedlangstr. 15, 67067 Ludwigshafen
Germany
Citizen of Germany

John H. Thomas
18 Young Way, Bridgewater, NJ 08807
United States of America
Citizen of United States of America

Hassan Oloumi-Sadeghi
12105 Pawley's Mill Circle, Raleigh, NC 27614
United States of America
Citizen of United States of America

David G. Kuhn
1208 Dalgarn Drive, Apex, NC 27502
United States of America
Citizen of United States of America

state(s) under oath to be sole and true inventor(s) of the
invention:

Composition for the impregnation of fibers, fabrics and
nettings imparting a protective activity against pests

state as well, that assign, without reservations or limitations
in favour of

BASF Aktiengesellschaft

a corporation constituted and existing in conformity with
the laws of
Germany

domiciled in
67056 Ludwigshafen, Germany

13

todos los derechos inherentes a dicha invención y que la citada Compañía queda facultada para solicitar en su nombre la patente correspondiente en la República de Colombia

all rights inherent to said invention and that the above mentioned company hereby is enabled to apply, in its name, for the corresponding patent in the Republic of Colombia.

14

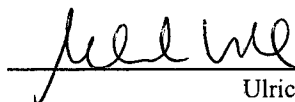
Dado y firmado hoy

Given and signed this

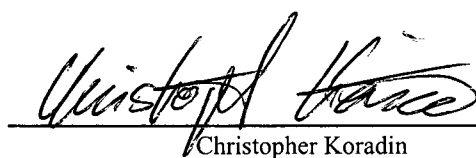
01. Juni 2006

Firma

Signature



Ulrich Karl



Christopher Koradin



John H. Thomas



Hassan Oloumi-Sadeghi



David G. Kuhn

Notarization and legalized by means of Apostille

© CAVELIER ABOGADOS
WPPODERE-343

CO Assignment Form 01 11/98

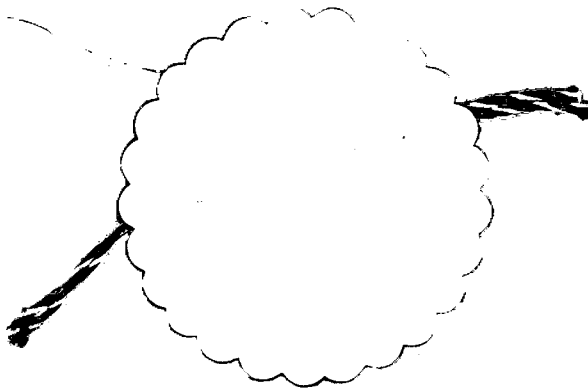
15
U.R.Nr. 1265/2006

I, Ludwig Draxel-Fischer, notary public at Ludwigs-
hafen/Rhine, Federal Republic of Germany, hereby
testify and confirm that the foregoing signatures
of

1. Mr. Ulrich **Karl**, residing at Bordolloring 29,
67269 Grünstadt, Germany, personally known to
me,
2. Mr. Christopher **Koradin**, residing at
Riedlangstr. 15, 67067 Ludwigshafen, Germany,
personally known to me,

are true and valid.

Ludwigshafen/Rhine, this 1st day of June, 2006



notary public

Wert 5.112,92 €

18

APOSTILLE

(Convention de La Haye du 5 octobre 1961)

1. Land : Bundesrepublik Deutschland
Diese öffentliche Urkunde
2. ist unterschrieben von Notar
Draxel-Fischer
3. in seiner Eigenschaft als
öffentlicher Notar
4. sie ist versehen mit dem Siegel/Stempel
des Notars Ludwig Draxel-Fischer
in Ludwigshafen am Rhein

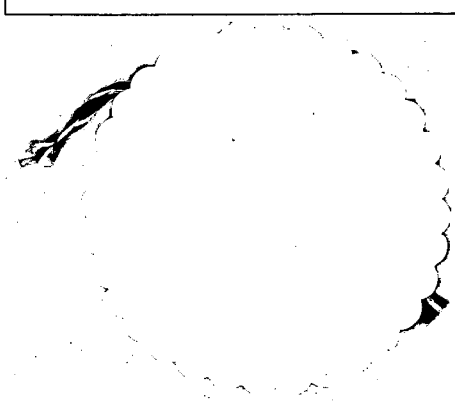
Bestätigt

5. in Frankenthal (Pfalz)
6. am 12. Juni 2006
7. durch den Präsidenten des Landgerichts
8. unter Nr. 91 Eb - 722/06

- | | |
|--------------------|--------------------------------|
| 9. Siegel/Stempel: | 10. Unterschrift
Im Auftrag |
|--------------------|--------------------------------|



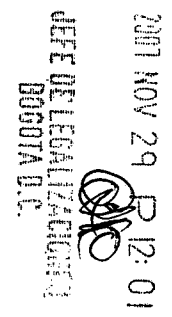
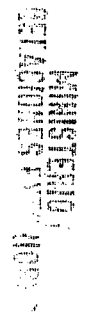
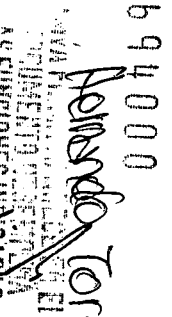
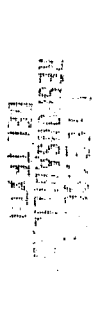
.....
(Christian Köneke)
Richter am Landgericht



Kostenvermerk:
Gebühr 12,- €

La presente traducción oficial No. 053/07 fue elaborada por Hernando Torres Barrera, Traductor e Intérprete Oficial, según Resolución 01305 de 1998 del Ministerio de Justicia y del Derecho.

A continuación se traduce la apostilla en alemán.

APOSTILLA	
(Convention de la Haye du 5 octobre 1961)	
1. País: República Federal de Alemania	
2. Este documento público	
3. está firmado por el notario	
Draxel-Fischer	
4. en su calidad de Notario Público	
5. lleva el sello del Notario Ludwig Draxel-Fisher	
6. en Ludwigshafen am Rhein	
Certificado	
7. en Frankenthal (Pfalz)	
8. el 12 de junio de 2006	
9. por el Presidente del Tribunal Regional	
10. bajo el No. 91 Eb - 722/06	
11. Sello/timbre	
12. Firma	
13. En representación:	
	
(Christian Köneke)	
Juez del Tribunal Regional	

Anotación de Gastos Notariales:
Tasa 12,00 €

HILO Y OBLEA NOTARIAL: LUDWIG DRAXEL-FISCHER * NOTARIO EN LUDWIGSHAFEN AM RHEIN *

Bogotá, D.C., 27 de noviembre de 2007


HERNANDO TORRES BARRERA
TRADUCTOR E INTERPRETE OFICIAL
RES. No. 1305 MINJUSTICIA 1998

18

TRADUCCIÓN OFICIAL No. 11.28/07a realizada por Diego Vargas, Traductor Oficial, Resolución No. 0001 de 1999 del Ministerio de Justicia, registrado ante el Ministerio de Relaciones Exteriores de Colombia.

A continuación se traducen los sellos y legalizaciones de un documento de cesión marcado con el número 000056764 por medio del cual se transfiere la invención titulada "Composición para la impregnación de fibras textiles y redes impartiendo una actividad protectora contra pestes" a favor de **BASF Aktiengesellschaft**, una sociedad constituida y existente de conformidad con las leyes de Alemania y domiciliada en 67056 Ludwigshafen, Alemania.

Dado y firmado el 01 de junio de 2006 por Ulrich Karl y Christopher Koradin.

Urk.R. Nr. 1265/2006

Yo, Ludwig Draxel-Fischer, Notario Público de Ludwigshafen/Rhine, República Federal de Alemania, por el presente testifico y confirmo que las firmas anteriores de

1. El señor Ulrich **Karl**, domiciliado en Bordolloring 29, 67296 Grünstadt, Alemania, a quién conozco personalmente,
2. El señor Christopher **Koradin**, domiciliado en Riedlangstr. 15, 67067 Ludwigshafen, Alemania, a quién conozco personalmente,

son auténticas y válidas.

Ludwigshafen/Rhine, hoy 1 de junio de 2006

Sello de
Oblea

Firma Ilegible
Notario Público

(Anexo)

Sello de Apostille expedido en la República Federal de Alemania y certificado el 12 de junio de 2006 con el Nr. **91 Eb - 722/06** firmado por Christian Köneke.

Es traducción fiel y completa de la cual se deja copia en esta oficina para su confrontación.

DVZ\ID-113256\WPCL002G\COLO 00361-841-186-6

Diego F. Vargas
DIEGO F. VARGAS Z.
TRADUCTOR E INTERPRETE OFICIAL
ESPAÑOL - INGLÉS - INGLÉS - ESPAÑOL
RES. 0001 DE ENERO 4 DE 1999
MINISTERIO DE JUSTICIA

2007 NOV 29 P 12:01
JEFE DE LEYALIZACIONES
BOGOTÁ D.C.

694001
Diego Vargas
DIRECCIÓN DE LEYALIZACIONES
AS FUNDACIONES INDICADAS

MINISTERIO DE JUSTICIA
SECRETARÍA DE LEYALIZACIONES

REPOSICIÓN DE SELLOS
RECEIVED

5200-17
0

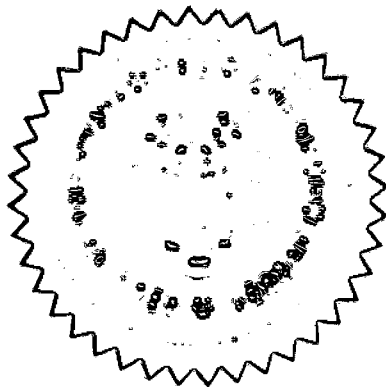
APOSTILLE

(CONVENTION DE LA HAYE DU 5 OCTOBRE 1961)

1. COUNTRY: UNITED STATES OF AMERICA
2. THIS PUBLIC DOCUMENT HAS BEEN SIGNED BY:
JOANN LIVECCHIA
3. ACTING IN THE CAPACITY OF:
NOTARY PUBLIC OF NEW JERSEY
4. BEARS THE SEAL/STAMP OF:
JOANN LIVECCHIA, NOTARY

CERTIFIED

5. AT TRENTON, NEW JERSEY
6. THE 8TH DAY OF AUGUST 2006
7. BY: Bradley Abelow, NEW JERSEY TREASURER
8. NQ. A267546
9. SEAL/STAMP:
10. SIGNATURE



Bradley Abelow

CAVELIER
ABOGADOS
EDIFICIO SISKI
CARRERA 4a No. 72-35
BOGOTA, 8 - COLOMBIA

CESION

Yo, (nosotros), abajo firmado(s)

domiciliado(s) en

declaro(amos) bajo juramento ser único(s) y verdadero(s)
inventor(es) de la invención:

declaro(amos) así mismo que cedo(emos) y
transfiero(erimos), sin limitación, a favor de la sociedad

constituída y existente de conformidad con las leyes de

domiciliada en

ASSIGNMENT

I (we), the undersigned

Ulrich Karl
Bordolloring 29, 67269 Grünstadt
Germany
Citizen of Germany

Christopher Koradin
Riedlangstr. 15, 67067 Ludwigshafen
Germany
Citizen of Germany

John H. Thomas
18 Young Way, Bridgewater, NJ 08807
United States of America
Citizen of United States of America

Hassan Oloumi-Sadeghi
12105 Pawley's Mill Circle, Raleigh, NC 27614
United States of America
Citizen of United States of America

David G. Kuhn
1208 Dalgarn Drive, Apex, NC 27502
United States of America
Citizen of United States of America

state(s) under oath to be sole and true inventor(s) of the
invention:

Composition for the impregnation of fibers, fabrics and
nettings imparting a protective activity against pests

state as well, that assign, without reservations or limitations
in favour of

BASF Aktiengesellschaft

a corporation constituted and existing in conformity with
the laws of

Germany

domiciled in
67056 Ludwigshafen, Germany

72

todos los derechos inherentes a dicha invención y que la citada Compañía queda facultada para solicitar en su nombre la patente correspondiente en la República de Colombia

all rights inherent to said invention and that the above mentioned company hereby is enabled to apply, in its name, for the corresponding patent in the Republic of Colombia.

23

Dado y firmado hoy

Given and signed this

Firma

Signature

Ulrich Karl

Christopher Koradin

John H. Thomas

Hassan Oloumi-Sadeghi

David G. Kuhn

Notarization and legalized by means of Apostille

© CAVELIER ABOGADOS
WPPODERE-343

CO Assignment Form 01 11/98

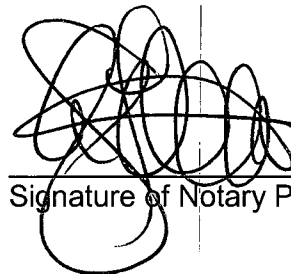
29

State of New Jersey)
County of Somerset) ss.:

I, JoAnn Livecchia, a Notary Public for the aforementioned jurisdiction,
do hereby certify that John H. Thomas personally appeared before me this day and
acknowledge the due execution of the foregoing instrument.

Witness my hand and official seal
this 17 day of July 2006

JO ANN LIVECCHIA
NOTARY PUBLIC OF NEW JERSEY
My Commission Expires June 26, 2007



Signature of Notary Public

My Commission Expires _____.



Office of Register of Deeds

CERTIFICATION OF NOTARY

STATE OF NORTH CAROLINA
DURHAM COUNTY

I, Willie L. Covington, Register of Deeds of the aforesaid County and State, do hereby certify that Deborah Martin, at the time of signing this document was a duly commissioned Notary Public in and for the County of Durham, State of North Carolina.

IN WITNESS WHEREOF, I have hereunto set my hand and affixed my official seal. This 27th day of July, 2006.

Willie L. Covington
Register of Deeds

BY Nicole Wise
Nicole Wise, Deputy Register of Deeds



Office of Register of Deeds

CERTIFICATION OF NOTARY

STATE OF NORTH CAROLINA
DURHAM COUNTY

I, Willie L. Covington, Register of Deeds of the aforesaid County and State, do hereby certify that Deborah Martin, at the time of signing this document was a duly commissioned Notary Public in and for the County of Durham, State of North Carolina.

IN WITNESS WHEREOF, I have hereunto set my hand and affixed my official seal. This 27th day of July, 2006.

Willie L. Covington
Register of Deeds

BY Nicole Wise
Nicole Wise, Deputy Register of Deeds

STATE OF NORTH CAROLINA



29
Department of The
Secretary of State

APOSTILLE

(Convention de La Haye 5 octobre 1961)

1. COUNTRY: **UNITED STATES OF AMERICA**
2. This Public Document
has been signed by NICOLE WISE
3. acting in the capacity of DEPUTY REGISTER OF DEEDS
WILLIE L. COVINGTON, REGISTER OF DEEDS
4. bears the seal/stamp of COUNTY OF DURHAM, NORTH CAROLINA

CERTIFIED

5. at Raleigh, North Carolina
6. the 23RD DAY OF AUGUST, 2006
7. by Secretary of State or Deputy Secretary of State, State of North Carolina
8. No. 19296
9. Seal/Stamp
10. Signature



by:

Haley H. Montgomery
Haley H. Montgomery
Deputy Secretary of State

Elaine J. Marshall

Secretary of State

STATE OF NORTH CAROLINA



Department of The
Secretary of State

APOSTILLE

(Convention de La Haye 5 octobre 1961)

1. COUNTRY: **UNITED STATES OF AMERICA**
2. This Public Document
has been signed by NICOLE WISE
3. acting in the capacity of DEPUTY REGISTER OF DEEDS
WILLIE L. COVINGTON, REGISTER OF DEEDS
4. bears the seal/stamp of COUNTY OF DURHAM, NORTH CAROLINA

CERTIFIED

5. at Raleigh, North Carolina
6. the 23RD DAY OF AUGUST, 2006
7. by Secretary of State or Deputy Secretary of State, State of North Carolina
8. No. 19294
9. Seal/Stamp
10. Signature



by:

Haley H. Montgomery
Haley H. Montgomery
Deputy Secretary of State

Claine J. Marshall

Secretary of State

TRADUCCIÓN OFICIAL No. 11/11.07 preparada por María Elvira Martelo, traductora oficial aprobada por el Ministerio de Justicia mediante Resolución No. 2879 de 1995 y reconocida por el Ministerio de Relaciones Exteriores.

A continuación se traducen los sellos y legalizaciones otorgados en inglés en un documento identificado "**Colombia** – 0000056764" por el cual la invención "*Composiciones para la impregnación de fibras, textiles y redes impartiendo una actividad protectora contra las pestes*" es cedida por sus inventores a la sociedad **BASF AKTIENGESELLSCHAFT**, firmado en este ejemplar por John H. Thomas, Hassan Oloumi-Sadeghi y David G. Kuhn:

Estado de New Jersey)

Condado de Somerset) ss.:

Yo, Jo Ann Livecchia, Notario Público de y para dicha jurisdicción, por el presente certifico que John H. Thomas compareció personalmente ante mí el día de hoy y reconoció la debida ejecución del documento anterior.

Certifican mi firma y sello oficial

Hoy 17 de julio de 2006

[Firma ilegible]

Firma del Notario Público

JO ANN LIVECCHIA
NOTARIO PÚBLICO DE NEW JERSEY
Mi comisión expira el 26 de junio de 2007
Mi comisión expira el (en blanco)

32

Estado de North Carolina)

Condado de Durham) ss.:

Yo, Deborah Martin, Notario Público de dicha jurisdicción, por el presente certifico que Hassan Oloumi-Sadeghi compareció personalmente ante mí el día de hoy y reconoció la debida ejecución del documento anterior.

Certifican mi firma y sello oficial

Hoy 2 de mayo de 2006

[Firma ilegible]

Firma del Notario Público

DEBORAH MARTIN
NOTARIO PÚBLICO
CONDADO DE DURHAM, N.C.
Mi comisión expira el 10-13-2009

CERTIFICADO DE AUTENTICIDAD ANEXO

Estado de North Carolina)

Condado de Durham) ss.:

Yo, Deborah Martin, Notario Público de dicha jurisdicción, por el presente certifico que David G. Kuhn compareció personalmente ante mí el día de hoy y reconoció la debida ejecución del documento anterior.

Certifican mi firma y sello oficial

Hoy 2 de mayo de 2006

[Firma ilegible]

Firma del Notario Público

DEBORAH MARTIN
NOTARIO PÚBLICO
CONDADO DE DURHAM, N.C.
Mi comisión expira el 10-13-2009

CERTIFICADO DE AUTENTICIDAD ANEXO

CONDADO DE DURHAM

NORTH CAROLINA

Registraduría Civil

CERTIFICACIÓN DE UN NOTARIO

ESTADO DE NORTH CAROLINA

CONDADO DE DURHAM

Yo, Willie L. Covington, Registrador Civil de dichos Condado y Estado, por el presente certifico que Deborah Martin, en el momento de firmar este documento, era un Notario Público debidamente comisionado de y para el Condado de Durham, Estado de North Carolina.

EN FE DE LO CUAL, he firmado e impuesto mi sello oficial hoy 27 de julio de 2006.

Willie L. Covington

Registrador Civil

POR [Firmado] Nicole Wise

Nicole Wise, Registrador Civil Encargado

**ESTADO DE
NORTH CAROLINA**

Secretaría de Estado

APOSTILLA

(Convención de La Haya del 5 de octubre de 1961)

1. País: **ESTADOS UNIDOS DE AMÉRICA**

34

2. Este documento público ha sido firmado por **NICOLE WISE**

3. Actuando en su capacidad de **REGISTRADOR CIVIL ENCARGADO**
WILLIE L. COVINGTON, REGISTRADOR CIVIL

4. Lleva el sello/timbre de **CONDADO DE DURHAM, CAROLINA DEL**
NORTE

CERTIFICADO

5. En Raleigh, Carolina del Norte

6. El **23 de AGOSTO de 2006**

7. Por el Secretario o el Subsecretario de Estado, Estado de Carolina del Norte.

8. **No. 19294**

9. Sello/Timbre:

ESTADO DE CAROLINA DEL NORTE,
DEPARTAMENTO DEL SECRETARIO
DE ESTADO

10. Firma

[Firmado]
Por: **Haley H. Montgomery**
Subsecretario de Estado

[Firmado] Elaine Z. Marshall
Secretario de Estado

Maria E. Martelo
TRADUCCION No.: 11/11.07

MARIA ELVIRA MARTELO
Traductora e Interprete Oficial
Inglés - Español - Inglés
Res. No. 2879 Min. Justicia

CONDADO DE DURHAM

NORTH CAROLINA

Registraduría Civil

CERTIFICACIÓN DE UN NOTARIO

ESTADO DE NORTH CAROLINA

CONDADO DE DURHAM

Yo, Willie L. Covington, Registrador Civil de dichos Condado y Estado, por el
presente certifico que Deborah Martin, en el momento de firmar este documento, era

COMO NOTARIO SEXTO DEL CIRCULO DE SANTAFE DE
BOGOTA, HAGO CONSTAR QUE LA(S) FIRMA(S) DE

Maria Elvira Mastelo

CONCORDA CON LA FIRMA REGISTRADA POR
EL CENOTARIO EN ESTA NOTARIA

SANTAFE DE BOGOTA 27 NOV 2007

 CODEX JURIS CIVILIS



REPUBLICA DE COLOMBIA
Notario Sexto
SANTA FE DE BOGOTA D.C.

25

un Notario Público debidamente comisionado de y para el Condado de Durham,
Estado de North Carolina.

EN FE DE LO CUAL, he firmado e impuesto mi sello oficial hoy 27 de julio de 2006.

Willie L. Covington

Registrador Civil

POR [Firmado] Nicole Wise

Nicole Wise, Registrador Civil Encargado

MINISTERIO DE
RELACIONES EXTERIORES
2007 NOV 27 A 11:52
JEFE DE LEGALIZACIONES
BOGOTA D.C.

ESTADO DE NORTH CAROLINA

APOSTILLA

(Convención de La Haya del 5 de octubre de 1961)

Secretaría de Estado

69833
bata martelo
SECRETARIA DE ESTADO
DEL TERN
BOGOTA D.C.

1. País: **ESTADOS UNIDOS DE AMÉRICA**
2. Este documento público ha sido firmado por **NICOLE WISE**
3. Actuando en su capacidad de **REGISTRADOR CIVIL ENCARGADO**
WILLIE L. COVINGTON, REGISTRADOR CIVIL
4. Lleva el sello/timbre de **CONDADO DE DURHAM, CAROLINA DEL NORTE**

CERTIFICADO

5. En Raleigh, Carolina del Norte
6. El **23 de AGOSTO de 2006**
7. Por el Secretario o el Subsecretario de Estado, Estado de Carolina del Norte.
8. **No. 19296**

Maria E. Martelo.
TRADUCCION No. 11/1107
MARIA ELVIRA MARTELO
Traductora e Interprete Oficial
Inglés - Español - Inglés
Res. No. 2879 Min. Justicia

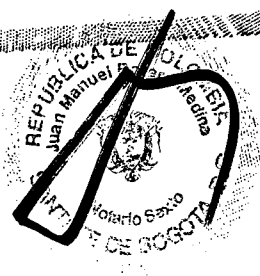
COMO NOTARIO SEXTO DEL CIRCULO DE SANTAFE DE BOGOTA, HAGO CONSTAR QUE LA(S) FIRMA(S) DE

Maria Elvira Martelo

CONSEJO(N) CON LA FIRMA REGISTRADA POR EL (ELLOS) 27 NOV 2007

SANTAFE DE BOGOTA

 CODEX JURIS CIVILIS



TECNOLOGIA
 MARIA ELVIRA MARTELO
 Profesora de Lengua Oficial
 Ingles - Espanol - Japonés
 Rest. 190. 204 W. 114. 10

9. Sello/Timbre:

ESTADO DE CAROLINA DEL NORTE,
DEPARTAMENTO DEL SECRETARIO
DE ESTADO

10. Firma

[Firmado]
Por: **Haley H. Montgomery**
Subsecretario de Estado

[Firmado] Elaine Z. Marshall
Secretario de Estado

APOSTILLA

(Convención de La Haya del 5 de octubre de 1961)

1. PAÍS: ESTADOS UNIDOS DE AMÉRICA
2. ESTE DOCUMENTO PÚBLICO HA SIDO FIRMADO POR
JOANN LIVECCHIA
3. ACTUANDO EN SU CAPACIDAD DE:
NOTARIO PÚBLICO DE NEW JERSEY
4. LLEVA EL SELLO/TIMBRE DE
JOANN LIVECCHIA, NOTARIO

MINISTERIO DE
RELACIONES EXTERIORES
2007 NOV 27 A 11:52
Jefe de Legación
BOGOTÁ D.C.

CERTIFICADO

5. EN TRENTON, NEW JERSEY
6. EL 8 DE AGOSTO DE 2006
7. POR Bradley Abelow, TESORERO DE NEW JERSEY
8. No. **A267546**
9. SELLO: SELLO DEL (ILEGIBLE), ESTADO DE NEW JERSEY
10. FIRMA (FIRMA ILEGIBLE)

692832
BOGOTÁ D.C.
REPUBLICA DE COLOMBIA
MINISTERIO DE JUSTICIA
FIRMA

Es traducción fiel y completa de la cual se deja copia en esta oficina para su confrontación.

COLO 00361-841-186-6

MMA\MMA\ID-113235\WPCL0361

NOV 26/07

Maria E. Martelo
TRADUCCION No. 11/11.07
MARIA ELVIRA MARTELO
Traductora e Interprete Oficial
Inglés - Español - Inglés
Res. No. 2879 Min. Justicia

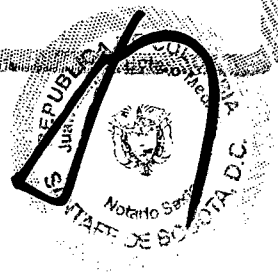
COMO NOTARIO SEXTO DEL CIRCULO DE SANTAFE DE BOGOTA, HAGO CONSTAR QUE LA(S) FIRMA(S) DE

Maria Elvira Martelo

COINCIDE(N) CON LA FIRMA REGISTRADA POR EL (ELLOS) EN ESTA NOTARIA

SANTAFE DE BOGOTA, **27 NOV 2007**

 CODEX JURIS CIVILIS



TRANSMISION DE BIENES
MAYOR AL VALOR DE CINCO MIL
QUINIENTOS (5.500) DOLARES
DE LOS CUALES CINCO MIL (5.000) DOLARES
SON DE CAPITAL Y CINCO CIENTOS (500) DOLARES
SON DE DEUDA.

37

(12) INTERNATIONAL APPLICATION PUBLISHED UNDER THE PATENT COOPERATION TREATY (PCT)

(19) World Intellectual Property Organization
International Bureau



(43) International Publication Date
7 December 2006 (07.12.2006)

PCT

(10) International Publication Number
WO 2006/128870 A3

(51) International Patent Classification:

A01N 53/12 (2006.01) A01N 25/34 (2006.01)
A01N 37/52 (2006.01) D06M 15/29 (2006.01)
A01P 7/04 (2006.01) D06M 15/285 (2006.01)
A01N 25/10 (2006.01)

(21) International Application Number:

PCT/EP2006/062724

(22) International Filing Date: 30 May 2006 (30.05.2006)

(25) Filing Language: English

(26) Publication Language: English

(30) Priority Data:

60/687,028 3 June 2005 (03.06.2005) US

(71) Applicant (for all designated States except US): BASF Aktiengesellschaft [DE/DE]; 67056 Ludwigshafen (DE).

(72) Inventors; and

(75) Inventors/Applicants (for US only): KARL, Ulrich [DE/DE]; Bordolloring 29, 67269 Grünstadt (DE). KORADIN, Christopher [DE/DE]; Riedlangstr. 15, 67067 Ludwigshafen (DE). THOMAS, John, H. [US/US]; 18 Young Way, Bridgewater, NJ 08807 (US). OLOUMI-SADEGHI, Hassan [US/US]; 12105 Pawley's Mill Circle, Raleigh, NC 27614 (US). KUHN, David, G. [US/US]; 1208 Dalgarn Drive, Apex, NC 27502 (US).

(74) Common Representative: BASF Aktiengesellschaft; 67056 Ludwigshafen (DE).

(81) Designated States (unless otherwise indicated, for every kind of national protection available): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, LY, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

(84) Designated States (unless otherwise indicated, for every kind of regional protection available): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), Eurasian (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), European (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, NL, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Published:

- with international search report
- before the expiration of the time limit for amending the claims and to be republished in the event of receipt of amendments

(88) Date of publication of the international search report:
10 May 2007

For two-letter codes and other abbreviations, refer to the "Guidance Notes on Codes and Abbreviations" appearing at the beginning of each regular issue of the PCT Gazette.



WO 2006/128870 A3

(54) Title: COMPOSITION FOR THE IMPREGNATION OF FIBERS, FABRICS AND NETTINGS IMPARTING A PROTECTIVE ACTIVITY AGAINST PESTS

(57) Abstract: Insecticide composition for application to a non-living material, which insecticide composition comprises a mixture including at least one N-arylhydrazine derivative, and at least one polymeric binder; an impregnated non-living material comprising at least one N-arylhydrazine derivative, and at least one polymeric binder; a process for impregnation of a non-living material, a process for coating of a non-living material and the use of the insecticide composition of the present invention for impregnation of a non-living material.

38

Composition for the impregnation of fibers, fabrics and nettings imparting a protective activity against pests

Description

5

The present invention relates to an insecticide composition for application to a non-living material, which insecticide composition comprises a mixture including at least one N-arylhydrazine derivative, and at least one polymeric binder; an impregnated non-living material comprising at least one N-arylhydrazine derivative, and at least one
10 polymeric binder; a process for impregnation of a non-living material, a process for coating of a non-living material and the use of the insecticide composition of the present invention for impregnation of a non-living material.

Infectious diseases cause huge damages by debilitating or even killing humans and
15 animals in many countries, especially in tropical countries. Many of these diseases (e.g. malaria, dengue and yellow fever, lymphatic filariasis, and leishmaniasis) are transmitted by insects. Since many medical methods like vaccination or medical treatments are either impossible or too expensive or have been rendered ineffective due to spreading resistance against drugs, efforts have been concentrated on controlling the
20 transmitting insects. Methods to control these insects comprise treating surfaces of huts and houses, air spraying and impregnation of curtains and bednets. The latter treatment is up to now mostly done by dipping the textile material into emulsions or dispersions of insecticides or spraying them onto the nets. Since this provides only a loose adhesion of the insecticide molecules on the surface of the fibers, this treatment
25 is not wash-permanent and has to be repeated after each washing. Studies have proven long-lasting insecticide-treated nets (LLINs) to be more reliable in preventing carrier-borne diseases in comparison with conventional nets, which have to be re-impregnated with insecticide after each washing. Experience shows, however, that washed nets are *not* re-treated in many cases leaving them without any biological ac-
30 tivity. WHO, UNICEF and global relief organisations therefore recommend pre-treated, long-lasting insecticide-treated nets which are wash-permanent as an effective means for the containment of deadly tropical diseases, especially malaria and dengue fever. This is not only comfortable for the user but gives him an economic advantage as well, saving the costs for the repeated impregnation. It is an ecological advantage as well,
35 since the permanent treatment is done under controlled conditions in textile finishing plants.

WO 01/37662 discloses impregnated nettings or fabrics for insect or tick killing and/or repellent of an insect or tick comprising an insecticide and/or a repellent, and a film
40 forming component reducing the wash off and degradation of the insecticide compo-

39

ment from the netting or fabric by forming a water- and optionally an oil-resistant film. The film forming component preferably comprises one or more components selected from paraffin oil or wax derivatives, silicon derivatives, silicon oils or wax derivatives, and polyfluorocarbon derivatives. The netting or fabric is impregnated by adding a solution or a water emulsion of an insecticide and/or repellent and a film forming component successively (in two steps) or in one process step. According to the specification of WO 01/37662 is the insecticide and/or repellent dissolved in an organic solvent in the process for impregnation of a fabric or a netting. Preferred insecticides are according to WO 01/37662 from the group of pyrethroid compounds.

10

WO 03/034823 discloses an insecticide composition for application to a fabric material, which composition comprises a mixture including an insecticide, a copolymeric binder, that, after drying and while the fabric material is dry, imparts hydrophobicity to the insecticide, and a dispersing agent, that, after application of the composition to a fabric and upon wetting the fabric, reduces the hydrophobicity imparted to the insecticide by the binder to permit limited insecticide release. The copolymeric binder is prepared as a copolymer emulsion that is derived by an emulsion polymerization technique from monomers selected from at least one of the groups including a) vinyl esters of aliphatic acid having 1 to 18 carbon atoms, such as vinyl acetate and vinyl versatate; b) acrylic and methacrylic esters of an alcohol having 1 to 18 carbon atoms, such as butyl acrylate, 2-ethylhexylacrylate, and methyl acrylate; and c) mono- and di-ethylenically unsaturated hydrocarbons, such as styrene, and aliphatic diens, such as butadiene. The preferred copolymeric binder is prepared by emulsion polymerisation of two different monomers. The insecticide composition of WO 03/034823 is applied to the fabric or netting by dipping, spraying, brushing, and the like. According to the examples the insecticides have to be dissolved in organic solvents before applying the insecticide composition to a fabric material. Suitable insecticides are according to WO 03/034823 pyrethroids and non-pyrethroids such as Carbosulphan.

15

20

25

30

35

40

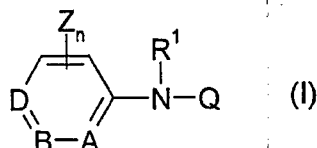
US 5,631,072 discloses the manufacture of fabric intended to be made into washable garments, more specifically to the placement of an insecticide such as permethrin in the fabric by impregnation with polymeric binders and a cross-linking agent, or by surface coating with a polymeric binder and a thickening agent to improve the efficiency as an insect repellent and retention of the permethrin in the fabric as an effective insecticide through successive washings of the garments. According to the examples, suitable binders are acrylic binders and polyvinylacetate binders, which are not further specified. The amount of insecticide in the solutions for impregnation of the fabric is very high (1250 mg insecticide per m²). As insecticide permethrin, a synthetic pyrethroid, is used.

Typical problems arising with the use of presently available public health pest control agents such as pyrethroids are e.g. resistance of pests or unfavorable environmental or toxicological properties. Another problem encountered concerns the need to have available public health pest control agents which are effective against a broad spectrum of public health pests. Accordingly, there is a need to provide a new and improved ways of public health pest control. It is an object of the present invention to provide an insecticide composition (in the following also: composition) for application to a non-living material, wherein the public health pest control agent is not washed out and in which the bioavailability of the public health pest control agent for killing insects is maintained after multiple washes or multiple contacts with water. It is a further object of the present invention to provide a composition comprising alternative public health pest control agents, preferably exhibiting an enhanced pesticidal spectrum of action.

It is a further object of the present invention to provide impregnated and/or coated non-living materials comprising alternative public health pest control agents which are not washed out and in which the bioavailability of the public health pest control agent for killing insects is maintained after multiple washes or multiple contacts with water.

According to the present invention there is provided an insecticide composition for application to a non-living material which composition comprises a mixture including

- a) at least one arylhydrazine derivative of formula I as component A,



wherein

A is C-R² or N;

B is C-R³ or N;

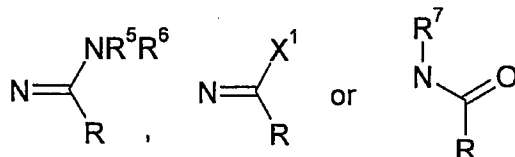
D is C-R⁴ or N;

with the proviso that at least one of A, B or D must be other than N;

Z is halogen, CN, NO₂, C₁-C₆-alkyl, C₁-C₆-haloalkyl, C₁-C₆-alkoxy or C₁-C₆-haloalkoxy;

n is an integer of 0, 1 or 2;

Q is



wherein

R is

hydrogen;

C₁-C₁₀-alkyl, optionally substituted with one or more halogens; C₃-C₆-cycloalkyl; C₁-C₄-alkoxy; C₁-C₄-haloalkoxy; (C₁-C₄-alkyl)SO_x; (C₁-C₄-haloalkyl)SO_x; phenyl, optionally substituted with one to three halogen, C₁-C₄-alkyl, C₁-C₄-haloalkyl, C₁-C₄-alkoxy, C₁-C₄-haloalkoxy, (C₁-C₄-alkyl)SO_x, (C₁-C₄-haloalkyl)SO_x, NO₂ or CN groups; phenoxy, optionally substituted with one to three halogen, C₁-C₄-alkyl, C₁-C₄-haloalkyl, C₁-C₄-alkoxy, C₁-C₄-haloalkoxy, (C₁-C₄-alkyl)SO_x, (C₁-C₄-haloalkyl)SO_x, NO₂ or CN groups; C₃-C₁₂-cycloalkyl, optionally substituted with one or more halogens, C₁-C₆-alkyl, C₁-C₆-haloalkyl, C₁-C₄-alkoxy, C₁-C₄-haloalkoxy, (C₁-C₄-alkyl)SO_x, (C₁-C₄-haloalkyl)SO_x; phenyl, optionally substituted with one to three halogen, C₁-C₄-alkyl, C₁-C₄-haloalkyl, C₁-C₄-alkoxy, C₁-C₄-haloalkoxy, NO₂ or CN groups; phenoxy, optionally substituted with one to three halogen, C₁-C₄-alkyl, C₁-C₄-haloalkyl, C₁-C₄-alkoxy, C₁-C₄-haloalkoxy, NO₂ or CN groups;

or

phenyl, optionally substituted with one or more halogens, C₁-C₄-alkyl, C₁-C₄-haloalkyl, C₁-C₄-alkoxy, C₁-C₄-haloalkoxy, NO₂ or CN groups;

or

CR¹⁷R¹⁸R¹⁹;

R¹⁷ and R¹⁸ are each independently C₁-C₆-alkyl, C₃-C₆-alkenyl, C₃-C₆-alkynyl, or C₃-C₆-cycloalkyl which may be substituted with 1 to 3 halogen atoms;

R¹⁹ is hydrogen or C₁-C₆-alkyl;

R¹ and R⁷ are each independently hydrogen or C₁-C₄-alkyl;

R⁵ and R⁶ are each independently hydrogen;

C₁-C₁₀-alkyl, optionally substituted with one or more halogen, hydroxy, C₁-C₄-alkoxy, (C₁-C₄-alkyl)SO_x, CONR⁸R⁹, CO₂R¹⁰, R¹¹, R¹²;

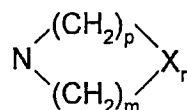
C₃-C₆-cycloalkyl, optionally substituted with one to three halogen, C₁-C₄-alkyl, C₁-C₄-haloalkyl, C₁-C₄-alkoxy, C₁-C₄-haloalkoxy, NO₂ or CN groups; phenyl, optionally substituted with one or more halogen, C₁-C₄-alkyl, C₁-C₄-haloalkyl, C₁-C₄-alkoxy, C₁-C₄-haloalkoxy, NO₂ or CN groups;

pyridyl, optionally substituted with one or more halogen, C₁-C₄-alkyl, C₁-C₄-haloalkyl, C₁-C₄-alkoxy, C₁-C₄-haloalkoxy, NO₂ or CN groups;

C₃-C₁₀-alkenyl, optionally substituted with one or more halogen, hydroxy, C₁-C₄-alkoxy, (C₁-C₄-alkyl)SO_x, CONR⁸R⁹, CO₂R¹⁰, R¹¹, R¹²;

C₃-C₆-cycloalkyl, optionally substituted with one to three halogen, C₁-C₄-alkyl, C₁-C₄-haloalkyl, C₁-C₄-alkoxy, C₁-C₄-haloalkoxy, NO₂ or CN groups;

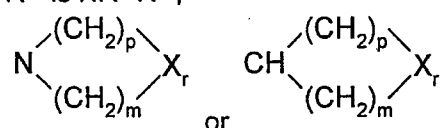
- phenyl, optionally substituted with one or more halogen, C₁-C₄-alkyl, C₁-C₄-haloalkyl, C₁-C₄-alkoxy, C₁-C₄-haloalkoxy, NO₂ or CN groups;
- pyridyl, optionally substituted with one or more halogen, C₁-C₄-alkyl, C₁-C₄-haloalkyl, C₁-C₄-alkoxy, C₁-C₄-haloalkoxy, NO₂ or CN groups;
- 5 C₃-C₁₀-alkynyl, optionally substituted with one or more halogen, hydroxy, C₁-C₄-alkoxy, (C₁-C₄-alkyl)SO_x, CONR⁸R⁹, CO₂R¹⁰, R¹¹, R¹²;
- C₃-C₆-cycloalkyl, optionally substituted with one to three halogen, C₁-C₄-alkyl, C₁-C₄-haloalkyl, C₁-C₄-alkoxy, C₁-C₄-haloalkoxy, NO₂ or CN groups;
- phenyl, optionally substituted with one or more halogen, C₁-C₄-alkyl, C₁-C₄-haloalkyl, C₁-C₄-alkoxy, C₁-C₄-haloalkoxy, NO₂ or CN groups;
- 10 pyridyl, optionally substituted with one or more halogen, C₁-C₄-alkyl, C₁-C₄-haloalkyl, C₁-C₄-alkoxy, C₁-C₄-haloalkoxy, NO₂ or CN groups;
- C₃-C₁₂-cycloalkyl, optionally substituted with one or more halogen, hydroxy, C₁-C₄-alkoxy, (C₁-C₄-alkyl)SO_x, CONR⁸R⁹, CO₂R¹⁰, R¹¹, R¹²;
- 15 C₃-C₆-cycloalkyl, optionally substituted with one to three halogen, C₁-C₄-alkyl, C₁-C₄-haloalkyl, C₁-C₄-alkoxy, C₁-C₄-haloalkoxy, NO₂ or CN groups;
- phenyl, optionally substituted with one or more halogen, C₁-C₄-alkyl, C₁-C₄-haloalkyl, C₁-C₄-alkoxy, C₁-C₄-haloalkoxy, NO₂ or CN groups;
- pyridyl, optionally substituted with one or more halogen, C₁-C₄-alkyl, C₁-C₄-haloalkyl, C₁-C₄-alkoxy, C₁-C₄-haloalkoxy, NO₂ or CN groups;
- 20 R⁵ and R⁶ may be taken together to form a ring represented by the structure



- 25 R², R³ and R⁴ are each independently hydrogen, halogen, CN, NO₂, (C₁-C₄-alkyl)SO_x, (C₁-C₄-haloalkyl)SO_x, C₁-C₆-alkyl, C₁-C₆-haloalkyl, C₁-C₆-alkoxy or C₁-C₆-haloalkoxy;

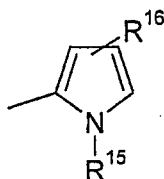
R⁸, R⁹ and R¹⁰ are each independently hydrogen or C₁-C₄-alkyl;

R¹¹ is NR¹³R¹⁴,



30

R¹² is



R¹³, R¹⁴, R¹⁵ and R¹⁶ are each independently hydrogen or C₁-C₄-alkyl;

X is O, S or NR¹⁵;

X¹ is chlorine, bromine or fluorine;

r is an integer of 0 or 1;

5 p and m are each independently an integer of 0, 1, 2 or 3, with the proviso that only one of p, m or r can be 0 and with the further proviso that the sum of p + m + r must be 4, 5 or 6;

x is an integer of 0, 1 or 2; or

the enantiomers or the salts thereof;

10 b) at least one polymeric binder, as component B.

The N-arylhydrazine derivatives of formula I of the insecticide compositions of the present invention are known from and can be prepared according to preparation methods described or referenced in EP-A 604 798. This document relates to plant protection in
15 the agricultural field and discloses the insecticidal and acaricidal activity of compounds of formula I and other compounds against crop pests of the Coleoptera, Lepidoptera and Acarina orders.

Further, the use of the N-arylhydrazine derivatives of formula I for combating non-crop
20 pests is disclosed in application PCT/EP/04/013687 having the title " The use of N-arylhydrazine derivatives for combating pests" which has been filed on December 2, 2004, which is fully incorporated by reference.

Activity of a compound against pests for plant protection in the agricultural field, that is,
25 against crop pests, does not generally suggest activity of that compound against public health pests. Crop pest control always is a part of plant protection. Public health pest control, on the contrary, relates to protection of non-living organic materials, or hygiene and disease prevention.

30 It has now been found that a certain group of N-arylhydrazines, namely the compounds of formula I, exhibit broad spectrum activity against public health pests. It has further been found that insecticide compositions comprising component A (at least one N-arylhydrazine derivative of formula I) as well as component B (at least one polymeric binder) provide a very good wash resistance while permitting a continuous release of
35 the N-arylhydrazine derivative at a controlled rate.

The insecticide composition of the present invention may be in form of a solid or an aqueous formulation, wherein the aqueous formulation is preferred.

40 The insecticide composition of the present application provides wash resistance while permitting continuous release of the N-arylhydrazine derivative at a controlled rate, in

order to provide the required bioavailability of the N-arylhydrazine derivative. Further, the insecticide emission to the environment is decreased by using the composition of the present invention which is applied to a non-living material.

- 5 In the context of the present invention the non-living material is preferably a textile material or plastics material selected from the group consisting of yarn, fibers, fabric, knit-
goods, nonwovens, netting material, foils, tarpaulins and coating compositions. The
netting material may be prepared by any method known in the art, for example by cir-
cular knitting or warp knitting, or by sewing parts of a netting to obtain the desired net-
10 tings.

- The textile material or plastics material may be made from a variety of natural and syn-
thetic fibers, also as textile blends in woven or non-woven form, as knit goods, yarns or
fibers. Natural fibers are for example cotton, wool, silk, jute or hemp. Synthetic fibers
15 are for example polyamides, polyesters, polyacryl nitriles, polyolefines, for example
polypropylene or polyethylene, Teflon, and mixtures of fibers, for example mixtures of
synthetic and natural fibers. Polyamides, polyolefins and polyesters are preferred.
Polyethylene terephthalate is especially preferred.

- 20 According to the present invention the term non-living material also discloses non-
textile substrates such as coating compositions, leathers, synthetic adaptations of
leather, flocked fabrics, sheetings, foils and packaging material.

- Further, the term non-living material discloses cellulose-containing materials e.g. cotton
25 materials such as garment or cotton nets and also wooden materials such as houses,
trees, board fences, or sleepers and also paper.

- Furthermore, the term non-living material also discloses protective window and closet
30 gratings or grills made from suitable metals.

- Preferably, the non-living material is a textile material or plastics material as mentioned
above.

- Most preferred are nettings made from polyester, especially polyethylene terephtha-
35 late. In a further preferred embodiment the non-living material is a cellulose containing
non-living material.

- The insecticide composition of the present invention comprises in general 0.001 to 95
% by weight preferably 0.1 to 45 % by weight, more preferably 0.5 to 30 % by weight,
40 most preferably 1 to 25 % by weight, based on the weight of the insecticide composi-
tion, of at least one N-arylhydrazine derivative of formula I.

The insecticide composition preferably comprises the following components, based on the solids content of the composition

- 5 a) 0.1 to 45 % by weight, preferably 0.5 to 30% by weight, more preferably 1 to 25 %
by weight of at least one N-arylhydrazine derivative of formula I (component A),
and
b) 55 to 99 % by weight, preferably 70 to 98 % by weight, more preferably 75 to 90
by weight of at least one polymeric binder (component B),
- 10 wherein the sum of the components is 100 % by weight of solids content of the insecti-
cide composition.

In a further preferred embodiment the insecticide composition comprises the following components, based on the solids content of the composition

- 15 a) 20 to 70 % by weight, preferably 25 to 65 % by weight, more preferably 30 to 65
% by weight of at least one N-arylhydrazine derivative of formula I (component A),
and
b) 30 to 80 % by weight, preferably 35 to 75 % by weight, more preferably 35 to 70 by
weight of at least one polymeric binder (component B),
- 20 wherein the sum of the components is 100 % by weight of solids content of the insecti-
cide composition.

25 The aim of the invention is to control and/or to combat a variety of pests, such as ticks,
cockroaches, bed bugs, mites, fleas, lice, leeches, houseflies, mosquitoes, termites,
ants, moths, spiders, grasshoppers, crickets, silverfish, also in form of their larvae and
eggs, and other flying and crawling insects, and molluscs, e.g. snails and slugs, and
rodents, eg. rats and mice.

30 The insecticide compositions of the present invention are useful for controlling and/or
combating public health pests such as pests of the classes Chilopoda and Diplopoda
and of the orders Isoptera, Diptera, Blattaria (Blattodea), Dermaptera, Hemiptera, Hy-
menoptera, Orthoptera, Siphonaptera, Thysanura, Phthiraptera, Araneida and Acarina.

35 The insecticide compositions of the present invention are particularly useful for the con-
trol of pests from the orders Diptera, Hemiptera, Hymenoptera, Acarina and Siphonap-
tera.

40 In particular, the insecticide compositions of the present invention are useful for the
control of Diptera (*Culicidae*, *Simuliidae*, *Ceratopogonidae*, *Tabanidae*, *Muscidae*, *Cal-*

liphoridae, Oestridae, Sarcophagidae, Hippoboscidae), Siphonaptera (*Pulicidae, Rhopalopsyllidae, Ceratophyllidae*) and Acarina (*Ixodidae, Argasidae, Nuttalliellidae*).

- 5 In a further preferred embodiment of the present invention the insecticide compositions of the present invention are useful for combating pests of the Diptera order, especially flies and mosquitoes.

- 10 Moreover, the insecticide compositions of the present invention are especially useful for combating pests of the Siphonaptera.

In a further preferred embodiment of the present invention the insecticide compositions of the present invention are useful for combating pests of the Acarina, especially the Ixodida order, especially flies and mosquitoes.

- 15 The compositions of the present invention comprising compounds of the formula I are especially suitable for efficiently controlling and/or combating the following pests:

centipedes (Chilopoda), e.g. *Scutigera coleoptrata*,

- 20 millipedes (Diplopoda), e.g. *Narceus spp.*,

spiders (Araneida), e.g. *Latrodectus mactans*, and *Loxosceles reclusa*,

scabies (Acaridida): e.g. *sarcoptes sp*,

- 25 ticks and parasitic mites (Parasitiformes): ticks (Ixodida), e.g. *Ixodes scapularis, Ixodes holocyclus, Ixodes pacificus, Rhipicephalus sanguineus, Dermacentor andersoni, Dermacentor variabilis, Amblyomma americanum, Amblyomma maculatum, Ornithodoros hermsi, Ornithodoros turicata* and parasitic mites (Mesostigmata), e.g. *Ornithonyssus bacoti* and *Dermanyssus gallinae*,
- 30

termites (Isoptera), e.g. *Calotermes flavicollis, Leucotermes flavipes, Heterotermes aureus, Reticulitermes flavipes, Reticulitermes virginicus, Reticulitermes lucifugus, Termes natalensis*, and *Coptotermes formosanus*,

- 35 cockroaches (Blattaria - Blattodea), e.g. *Blattella germanica, Blattella asahinae, Periplaneta americana, Periplaneta japonica, Periplaneta brunnea, Periplaneta fuliginosa, Periplaneta australasiae*, and *Blatta orientalis*,

- flies, mosquitoes (Diptera), e.g. *Aedes aegypti*, *Aedes albopictus*, *Aedes vexans*, *Anastrepha ludens*, *Anopheles maculipennis*, *Anopheles crucians*, *Anopheles albimanus*, *Anopheles gambiae*, *Anopheles freeborni*, *Anopheles leucosphyrus*, *Anopheles minimus*, *Anopheles quadrimaculatus*, *Calliphora vicina*, *Chrysomya bezziana*, *Chrysomya hominivorax*, *Chrysomya macellaria*, *Chrysops discalis*, *Chrysops silacea*, *Chrysops atlanticus*, *Cochliomyia hominivorax*, *Cordylobia anthropophaga*, *Culicoides furens*, *Culex pipiens*, *Culex nigripalpus*, *Culex quinquefasciatus*, *Culex tarsalis*, *Culiseta inornata*, *Culiseta melanura*, *Dermatobia hominis*, *Fannia canicularis*, *Gasterophilus intestinalis*, *Glossina morsitans*, *Glossina palpalis*, *Glossina fuscipes*, *Glossina tachinoides*, *Haematobia irritans*, *Haplodiplosis equestris*, *Hippelates* spp., *Hypoderma lineata*, *Leptoconops torrens*, *Lucilia caprina*, *Lucilia cuprina*, *Lucilia sericata*, *Lycoria pectoralis*, *Mansonia* spp., *Musca domestica*, *Muscina stabulans*, *Oestrus ovis*, *Phlebotomus argentipes*, *Psorophora columbiae*, *Psorophora discolor*, *Prosimulium mixtum*, *Sarcophaga haemorrhoidalis*, *Sarcophaga* sp., *Simulium vittatum*, *Stomoxys calcitrans*, *Tabanus bovinus*, *Tabanus atratus*, *Tabanus lineola*, and *Tabanus similis*,
- Earwigs (Dermaptera), e.g. *forficula auricularia*,
- true bugs (Hemiptera), e.g. *Cimex lectularius*, *Cimex hemipterus*, *Reduvius senilis*, *Triatoma* spp., *Rhodnius prolixus*, and *Arilus critatus*,
- ants, bees, wasps, sawflies (Hymenoptera), e.g. *Crematogaster* spp., *Hoplocampa minuta*, *Hoplocampa testudinea*, *Monomorium pharaonis*, *Solenopsis geminata*, *Solenopsis invicta*, *Solenopsis richteri*, *Solenopsis xyloni*, *Pogonomyrmex barbatus*, *Pogonomyrmex californicus*, *Dasymutilla occidentalis*, *Bombus* spp. *Vespula squamosa*, *Paravespula vulgaris*, *Paravespula pennsylvanica*, *Paravespula germanica*, *Dolichovespula maculata*, *Vespa crabro*, *Polistes rubiginosa*, *Camponotus floridanus*, and *Linepithema humile*,
- crickets, grasshoppers, locusts (Orthoptera), e.g. *Acheta domestica*, *Gryllotalpa gryllotalpa*, *Locusta migratoria*, *Melanoplus bivittatus*, *Melanoplus femurrubrum*, *Melanoplus mexicanus*, *Melanoplus sanguinipes*, *Melanoplus spretus*, *Nomadacris septemfasciata*, *Schistocerca americana*, *Schistocerca gregaria*, *Dociostaurus maroccanus*, *Tachycines asynamorus*, *Oedaleus senegalensis*, *Zonozelus variegatus*, *Hieroglyphus daganensis*, *Kraussaria angulifera*, *Calliptamus italicus*, *Chortoicetes terminifera*, and *Locustana pardalina*,
- fleas (Siphonaptera), e.g. *Ctenocephalides felis*, *Ctenocephalides canis*, *Xenopsylla cheopis*, *Pulex irritans*, *Tunga penetrans*, and *Nosopsyllus fasciatus*,
- silverfish, firebrat (Thysanura), e.g. *Lepisma saccharina* and *Thermobia domestica*,

lice (Phthiraptera), e.g. *Pediculus humanus capitis*, *Pediculus humanus corporis*, *Pthirus pubis*, *Haematopinus eurytarnus*, *Haematopinus suis*, *Linognathus vituli*, *Bovicola bovis*, *Menopon gallinae*, *Menacanthus stramineus* and *Solenopotes capillatus*.

5

The non-living material may be a textile material or plastics material in form of coverings, for example bedclothes, mattresses, pillows, duvets, cushions, curtains, wall coverings, carpeting and window, cupboard and door screens. Further typical textile materials or plastics materials are geotextiles, tents, inner soles of shoes, garments, such as socks, trousers, shirts, i.e. preferably garments, e.g. uniforms, used in body areas exposed to insecticide bites and the like as well as horse blankets. The nettings are for example used as bed nets for example mosquito nets, or for covering or as nets in agriculture and viniculture. Other applications are movable fences for the protection of humans and animals against air-borne low-flying insects. Fabrics or nettings may be used for packages, wrapping sacks, containers for food, seeds and feed thus protecting the material from attack by insects but avoiding direct contact with the insecticide-treated nets or fabrics.

Treated foils or tarpaulins can be used on all human premises which are permanently or temporarily inhabited such as refugee camps.

It is further possible to use the treated nettings in dwellings having mud walls. A treated netting is pressed into a fresh, wet wall mud before it dries. The mud will ooze into the holes in the net but the yarn of the net will not be covered. When this wall covering is dried the insecticide and/or repellent of the treated net is slowly released and can repel or kill pests that come into contact with the wall.

Further, the non-living material may be in the form of cellulose-containing materials e.g. wooden materials such as houses, trees, board fences, or sleepers and also paper; and also construction materials, furniture, leathers, animal, plant and synthetic fibers, vinyl articles, electric wires and cables.

The insecticide composition of the present invention is particularly suitable for application to polyester nettings as used for mosquito nets.

35

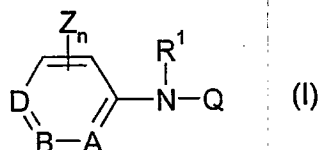
The insecticide composition of the present invention may be applied to the non-living material, for example to textile material or plastics material, before their formation into the desired products, i.e. while still a yarn or in sheet form, or after formation of the desired products.

40

N-arylhydrazine derivative (component A)

The at least *N*-arylhydrazine derivative is at least one *N*-arylhydrazine derivative of formula I

5



wherein

A is C-R² or N;

B is C-R³ or N;

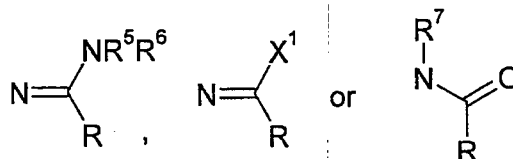
10 D is C-R⁴ or N;

with the proviso that at least one of A, B or D must be other than N;

Z is halogen, CN, NO₂, C₁-C₆-alkyl, C₁-C₆-haloalkyl, C₁-C₆-alkoxy or C₁-C₆-haloalkoxy;

n is an integer of 0, 1 or 2;

Q is



15

wherein

R is

hydrogen;

20 C₁-C₁₀-alkyl, optionally substituted with one or more halogens; C₃-C₆-cycloalkyl; C₁-C₄-alkoxy; C₁-C₄-haloalkoxy; (C₁-C₄-alkyl)SO_x; (C₁-C₄-haloalkyl)SO_x; phenyl, optionally substituted with one to three halogen, C₁-C₄-alkyl, C₁-C₄-haloalkyl, C₁-C₄-alkoxy, C₁-C₄-haloalkoxy, (C₁-C₄-alkyl)SO_x, (C₁-C₄-haloalkyl)SO_x, NO₂ or CN groups; phenoxy, optionally substituted with one to three halogen, C₁-C₄-alkyl, C₁-C₄-haloalkyl, C₁-C₄-alkoxy, C₁-C₄-haloalkoxy, (C₁-C₄-alkyl)SO_x, (C₁-C₄-haloalkyl)SO_x, NO₂ or CN groups;

25 C₃-C₁₂-cycloalkyl, optionally substituted with one or more halogens, C₁-C₆-alkyl, C₁-C₆-haloalkyl, C₁-C₄-alkoxy, C₁-C₄-haloalkoxy, (C₁-C₄-alkyl)SO_x, (C₁-C₄-haloalkyl)SO_x; phenyl, optionally substituted with one to three halogen, C₁-C₄-alkyl, C₁-C₄-haloalkyl, C₁-C₄-alkoxy, C₁-C₄-haloalkoxy, NO₂ or CN groups; phenoxy, optionally substituted with one to three halogen, C₁-C₄-alkyl, C₁-C₄-haloalkyl, C₁-C₄-alkoxy, C₁-C₄-haloalkoxy, NO₂ or CN groups;

30

or

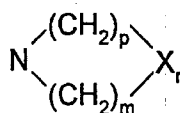
phenyl, optionally substituted with one or more halogens, C₁-C₄-alkyl, C₁-C₄-haloalkyl, C₁-C₄-alkoxy, C₁-C₄-haloalkoxy, NO₂ or CN groups;

or

- CR¹⁷R¹⁸R¹⁹;
R¹⁷ and R¹⁸ are each independently C₁-C₆-alkyl, C₃-C₆-alkenyl, C₃-C₆-alkynyl, or C₃-C₆-cycloalkyl which may be substituted with 1 to 3 halogen atoms;
R¹⁹ is hydrogen or C₁-C₆-alkyl;
- 5 R¹ and R⁷ are each independently hydrogen or C₁-C₄-alkyl;
R⁵ and R⁶ are each independently hydrogen;
C₁-C₁₀-alkyl, optionally substituted with one or more halogen, hydroxy, C₁-C₄-alkoxy, (C₁-C₄-alkyl)SO_x, CONR⁸R⁹, CO₂R¹⁰, R¹¹, R¹²;
- 10 C₃-C₆-cycloalkyl, optionally substituted with one to three halogen, C₁-C₄-alkyl, C₁-C₄-haloalkyl, C₁-C₄-alkoxy, C₁-C₄-haloalkoxy, NO₂ or CN groups;
phenyl, optionally substituted with one or more halogen, C₁-C₄-alkyl, C₁-C₄-haloalkyl, C₁-C₄-alkoxy, C₁-C₄-haloalkoxy, NO₂ or CN groups;
pyridyl, optionally substituted with one or more halogen, C₁-C₄-alkyl, C₁-C₄-haloalkyl,
- 15 C₁-C₄-alkoxy, C₁-C₄-haloalkoxy, NO₂ or CN groups;
C₃-C₁₀-alkenyl, optionally substituted with one or more halogen, hydroxy, C₁-C₄-alkoxy, (C₁-C₄-alkyl)SO_x, CONR⁸R⁹, CO₂R¹⁰, R¹¹, R¹²;
C₃-C₆-cycloalkyl, optionally substituted with one to three halogen, C₁-C₄-alkyl, C₁-C₄-haloalkyl, C₁-C₄-alkoxy, C₁-C₄-haloalkoxy, NO₂ or CN groups;
- 20 phenyl, optionally substituted with one or more halogen, C₁-C₄-alkyl, C₁-C₄-haloalkyl, C₁-C₄-alkoxy, C₁-C₄-haloalkoxy, NO₂ or CN groups;
pyridyl, optionally substituted with one or more halogen, C₁-C₄-alkyl, C₁-C₄-haloalkyl, C₁-C₄-alkoxy, C₁-C₄-haloalkoxy, NO₂ or CN groups;
C₃-C₁₀-alkynyl, optionally substituted with one or more halogen, hydroxy, C₁-C₄-alkoxy, (C₁-C₄-alkyl)SO_x, CONR⁸R⁹, CO₂R¹⁰, R¹¹, R¹²;
- 25 C₃-C₆-cycloalkyl, optionally substituted with one to three halogen, C₁-C₄-alkyl, C₁-C₄-haloalkyl, C₁-C₄-alkoxy, C₁-C₄-haloalkoxy, NO₂ or CN groups;
phenyl, optionally substituted with one or more halogen, C₁-C₄-alkyl, C₁-C₄-haloalkyl, C₁-C₄-alkoxy, C₁-C₄-haloalkoxy, NO₂ or CN groups;
- 30 pyridyl, optionally substituted with one or more halogen, C₁-C₄-alkyl, C₁-C₄-haloalkyl, C₁-C₄-alkoxy, C₁-C₄-haloalkoxy, NO₂ or CN groups;
C₃-C₁₂-cycloalkyl, optionally substituted with one or more halogen, hydroxy, C₁-C₄-alkoxy, (C₁-C₄-alkyl)SO_x, CONR⁸R⁹, CO₂R¹⁰, R¹¹, R¹²;
C₃-C₆-cycloalkyl, optionally substituted with one to three halogen, C₁-C₄-alkyl, C₁-C₄-haloalkyl, C₁-C₄-alkoxy, C₁-C₄-haloalkoxy, NO₂ or CN groups;
- 35 phenyl, optionally substituted with one or more halogen, C₁-C₄-alkyl, C₁-C₄-haloalkyl, C₁-C₄-alkoxy, C₁-C₄-haloalkoxy, NO₂ or CN groups;
pyridyl, optionally substituted with one or more halogen, C₁-C₄-alkyl, C₁-C₄-haloalkyl, C₁-C₄-alkoxy, C₁-C₄-haloalkoxy, NO₂ or CN groups;
- 40 R⁵ and R⁶ may be taken together to form a ring represented by the structure

51

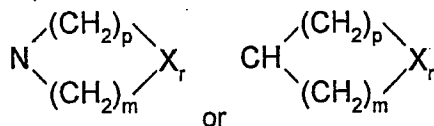
14



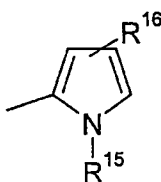
R^2 , R^3 and R^4 are each independently hydrogen, halogen, CN, NO_2 , $(\text{C}_1\text{-C}_4\text{-alkyl})\text{SO}_x$, $(\text{C}_1\text{-C}_4\text{-haloalkyl})\text{SO}_x$, $\text{C}_1\text{-C}_6\text{-alkyl}$, $\text{C}_1\text{-C}_6\text{-haloalkyl}$, $\text{C}_1\text{-C}_6\text{-alkoxy}$ or $\text{C}_1\text{-C}_6\text{-haloalkoxy}$;

5 R^8 , R^9 and R^{10} are each independently hydrogen or $\text{C}_1\text{-C}_4\text{-alkyl}$;

R^{11} is $\text{NR}^{13}\text{R}^{14}$,



R^{12} is



10 R^{13} , R^{14} , R^{15} and R^{16} are each independently hydrogen or $\text{C}_1\text{-C}_4\text{-alkyl}$;

X is O, S or NR^{15} ;

X^1 is chlorine, bromine or fluorine;

r is an integer of 0 or 1;

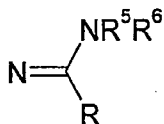
p and m are each independently an integer of 0, 1, 2 or 3, with the proviso that only

15 one of p , m or r can be 0 and with the further proviso that the sum of $p + m + r$ must be 4, 5 or 6;

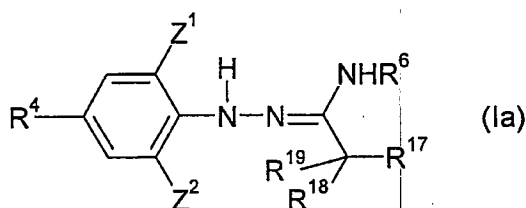
x is an integer of 0, 1 or 2; or

the enantiomers or the salts thereof.

20 In a preferred embodiment Q in formula I is



More preferably, the least one N-arylhydrazine derivative is a compound of formula Ia



25 wherein

R^4 is chlorine or trifluoromethyl;

52

15

Z¹ and Z² are each independently chlorine or bromine;

R⁶ is C₁-C₆-alkyl, C₃-C₆-alkenyl, C₃-C₆-alkynyl, or C₃-C₆-cycloalkyl which may be substituted with 1 to 3 halogen atoms, or C₂-C₄-alkyl which is substituted by C₁-C₄-alkoxy;

R¹⁷ and R¹⁸ are each independently C₁-C₆-alkyl, C₃-C₆-alkenyl, C₃-C₆-alkynyl, or C₃-C₆-cycloalkyl which may be substituted with 1 to 3 halogen atoms;

R¹⁹ is hydrogen or C₁-C₆-alkyl;
or enantiomers or salts thereof.

In the definition of formula I and formula Ia shown above, the substituents have the following meanings:

"Halogen" will be taken to mean fluoro, chloro, bromo and iodo.

The term "alkyl" as used herein refers to a branched or unbranched saturated hydrocarbon group having 1 to 4 or 6 carbon atoms, especially C₁-C₆-alkyl such as methyl, ethyl, propyl, 1-methylethyl, butyl, 1-methylpropyl, 2-methylpropyl, 1,1-dimethylethyl, pentyl, 1-methylbutyl, 2-methylbutyl, 3-methylbutyl, 2,2-dimethylpropyl, 1-ethylpropyl, hexyl, 1,1-dimethylpropyl, 1,2-dimethylpropyl, 1-methylpentyl, 2-methylpentyl, 3-methylpentyl, 4-methylpentyl, 1,1-dimethylbutyl, 1,2-dimethylbutyl, 1,3-dimethylbutyl, 2,2-dimethylbutyl, 2,3-dimethylbutyl, 3,3-dimethylbutyl, 1-ethylbutyl, 2-ethylbutyl, 1,1,2-trimethylpropyl, 1,2,2-trimethylpropyl, 1-ethyl-1-methylpropyl and 1-ethyl-2-methylpropyl.

"Alkoxy" refers to a straight-chain or branched alkyl group having 1 to 4 carbon atoms (methyl, ethyl, propyl, 1-methylethyl, butyl, 1-methylpropyl, 2-methylpropyl, 1,1-dimethylethyl) bonded through an oxygen linkage, at any bond in the alkyl group. Examples include methoxy, ethoxy, propoxy, and isopropoxy.

"Cycloalkyl" refers to a monocyclic 3- to 6-membered saturated carbon atom ring, i.e. cyclopropyl, cyclobutyl, cyclopentyl, and cyclohexyl.

With respect to the intended use of the compounds of formula I, particular preference is given to the following meanings of the substituents, in each case on their own or in combination:

Preference is given to compounds of formula I wherein R⁴ is trifluoromethyl.

Preference is further given to compounds of formula I wherein Z¹ and Z² are both chlorine.

Moreover, preferred are compounds of formula I wherein R⁶ is C₁-C₆-alkyl, especially ethyl.

5 Preference is further given to compounds of formula I wherein R¹⁷ and R¹⁸ are both methyl.

Moreover, preferred are compounds of formula I wherein R¹⁷ and R¹⁸ form a cyclopropyl ring which is unsubstituted or substituted by 1 to 3 halogen atoms, especially chlorine and bromine.

10 Moreover, particularly preferred are compounds of formula I wherein R¹⁷ and R¹⁸ form a cyclopropyl ring which is substituted by 2 halogen atoms.

Moreover, particularly preferred are compounds of formula I wherein R¹⁷ and R¹⁸ form a 15 cyclopropyl ring which is substituted by 2 chlorine atoms.

Particularly preferred are compounds of formula I wherein R¹⁷ and R¹⁸ form a 2,2-dichlorocyclopropyl ring.

20 Preference is further given to compounds of formula I wherein R¹⁹ is C₁-C₆ alkyl, especially methyl.

Particularly preferred are compounds of formula I wherein R¹⁷, R¹⁸ and R¹⁹ are all methyl.

25 Moreover, particularly preferred are compounds of formula I wherein R¹⁷, R¹⁸ and R¹⁹ form a moiety 1-methyl-2,2-dichlorocyclopropyl.

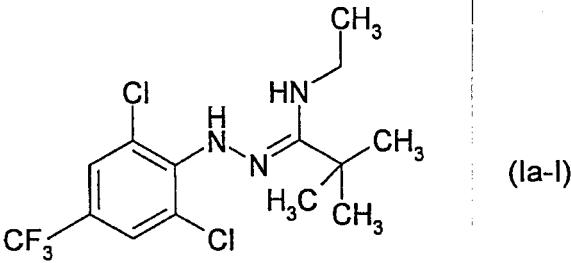
Preference is further given to compounds of formula I wherein
30 R⁴ is trifluoromethyl;
Z¹ and Z² are each independently chlorine or bromine;
R⁶ is C₁-C₆-alkyl;
R¹⁷ and R¹⁸ are C₁-C₆-alkyl or may be taken together to form C₃-C₆-cycloalkyl which is substituted by 1 to 2 halogen atoms;
35 R¹⁹ is C₁-C₆-alkyl;
or the enantiomers or salts thereof.

Particular preference is given to N-ethyl-2,2-dimethylpropionamide-2-(2,6-dichloro-
40 α,α,α-trifluoro-p-tolyl)hydrazone and N-ethyl-2,2-dichloro-1-methylcyclopropane-carboxamide-2-(2,6-dichloro-α,α,α-trifluoro-p-tolyl)hydrazone.

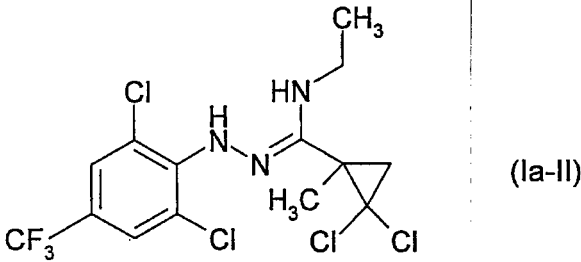
54

17

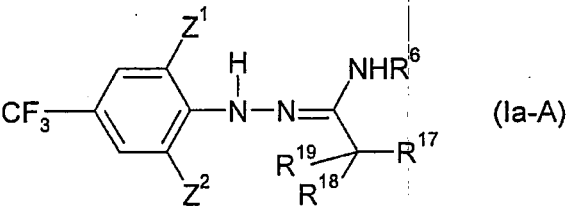
Furthermore, particular preference with respect to the use in the present invention is given to the compound of formula Ia-I (N-ethyl-2,2-dimethylpropionamide-2-(2,6-dichloro- α,α,α -trifluoro-p-tolyl)-hydrazone):



- 5 Moreover, particular preference with respect to the use in the present invention is given to the compound of formula Ia-II (N-Ethyl-2,2-dichloro-1-methylcyclopropanecarboxamide-2-(2,6-dichloro- α,α,α -tri-fluoro-p-tolyl)hydrazone):



- 10 With respect to their use, particular preference is given to the compounds Ia-A compiled in the tables below. Moreover, the groups mentioned for a substituent in the tables are on their own, independently of the combination in which they are mentioned, a particularly preferred embodiment of the substituent in question.
- 15 With respect to their use, particular preference is also given to the hydrochloric acid, maleic acid, dimaleic acid, fumaric acid, difumaric acid, methane sulfenic acid, methane sulfonic acid, and succinic acid adducts of the compounds of the tables below.



20

Table A

No.	R ⁶	R ¹⁷	R ¹⁸	R ¹⁹	Z ¹	Z ²
A-1	CH ₃	2,2-dichlorocyclopropyl		H	Cl	Cl
A-2	CH ₃	2,2-dibromocyclopropyl		H	Cl	Cl
A-3	CH ₃	CH ₃	CH ₃	CH ₃	Cl	Cl
A-4	CH ₃	CH ₂ CH ₃	CH ₃	CH ₃	Cl	Cl
A-5	CH ₃	2,2-dichlorocyclopropyl		CH ₃	Cl	Cl
A-6	CH ₃	2,2-dibromocyclopropyl		CH ₃	Cl	Cl
A-7	CH ₃	2,2-dichlorocyclopropyl		H	Br	Br
A-8	CH ₃	2,2-dibromocyclopropyl		H	Br	Br
A-9	CH ₃	CH ₃	CH ₃	CH ₃	Br	Br
A-10	CH ₃	CH ₂ CH ₃	CH ₃	CH ₃	Br	Br
A-11	CH ₃	2,2-dichlorocyclopropyl		CH ₃	Br	Br
A-12	CH ₃	2,2-dibromocyclopropyl		CH ₃	Br	Br
A-13	CH ₂ CH ₃	2,2-dichlorocyclopropyl		H	Cl	Cl
A-14	CH ₂ CH ₃	2,2-dibromocyclopropyl		H	Cl	Cl
A-15	CH ₂ CH ₃	CH ₃	CH ₃	CH ₃	Cl	Cl
A-16	CH ₂ CH ₃	CH ₂ CH ₃	CH ₃	CH ₃	Cl	Cl
A-17	CH ₂ CH ₃	2,2-dichlorocyclopropyl		CH ₃	Cl	Cl
A-18	CH ₂ CH ₃	2,2-dibromocyclopropyl		CH ₃	Cl	Cl
A-19	CH ₂ CH ₃	2,2-dichlorocyclopropyl		H	Br	Br
A-20	CH ₂ CH ₃	2,2-dibromocyclopropyl		H	Br	Br
A-21	CH ₂ CH ₃	CH ₃	CH ₃	CH ₃	Br	Br
A-22	CH ₂ CH ₃	CH ₂ CH ₃	CH ₃	CH ₃	Br	Br
A-23	CH ₂ CH ₃	2,2-dichlorocyclopropyl		CH ₃	Br	Br
A-24	CH ₂ CH ₃	2,2-dibromocyclopropyl		CH ₃	Br	Br
A-25	CH ₂ CH ₂ CH ₃	2,2-dichlorocyclopropyl		H	Cl	Cl
A-26	CH ₂ CH ₂ CH ₃	2,2-dibromocyclopropyl		H	Cl	Cl
A-27	CH ₂ CH ₂ CH ₃	CH ₃	CH ₃	CH ₃	Cl	Cl
A-28	CH ₂ CH ₂ CH ₃	CH ₂ CH ₃	CH ₃	CH ₃	Cl	Cl
A-29	CH ₂ CH ₂ CH ₃	2,2-dichlorocyclopropyl		CH ₃	Cl	Cl
A-30	CH ₂ CH ₂ CH ₃	2,2-dibromocyclopropyl		CH ₃	Cl	Cl
A-31	CH ₂ CH ₂ CH ₃	2,2-dichlorocyclopropyl		H	Br	Br
A-32	CH ₂ CH ₂ CH ₃	2,2-dibromocyclopropyl		H	Br	Br
A-33	CH ₂ CH ₂ CH ₃	CH ₃	CH ₃	CH ₃	Br	Br

The N-arylhydrazine derivatives of formula I of the insecticide composition of the present invention may be either used in form of a single N-arylhydrazine derivative of formula I or in form of mixtures of different N-arylhydrazine derivatives of formula I or in

form of mixtures of at least one N-arylhydrazine derivative of formula I with one or more further pesticides.

- 5 The following list of pesticides together with which the N-arylhydrazine derivatives of formula I can be used, is intended to illustrate the possible combinations, but not to impose any limitation:

10 A.1. Organo(thio)phosphates: acephate, azamethiphos, azinphos-methyl, chlorpyrifos, chlorpyrifos-methyl, chlorfenvinphos, diazinon, dichlorvos, dicrotophos, dimethoate, disulfoton, ethion, fenitrothion, fenthion, isoxathion, malathion, methamidophos, methi-

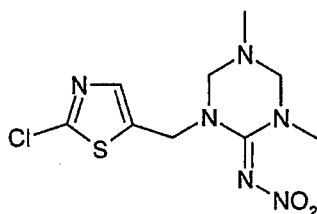
15 dathion, methyl-parathion, mevinphos, monocrotophos, oxydemeton-methyl, paraoxon, parathion, phenthoate, phosalone, phosmet, phosphamidon, phorate, phoxim, pirimi-

A.2. Carbamates: alanycarb, aldicarb, bendiocarb, benfuracarb, carbaryl, carbofuran, carbosulfan, fenoxycarb, furathiocarb, methiocarb, methomyl, oxamyl, pirimicarb, propoxur, thiodicarb, triazamate;

20 A.3. Pyrethroids: allethrin, bifenthrin, cyfluthrin, cyhalothrin, cyphenothrin, cypermethrin, alpha-cypermethrin, beta-cypermethrin, zeta-cypermethrin, deltamethrin, esfenvalerate, etofenprox, fenpropathrin, fenvalerate, imiprothrin, lambda-cyhalothrin, permethrin, prallethrin, pyrethrin I and II, resmethrin, silafluofen, tau-fluvalinate, tefluthrin, tetramethrin, tralomethrin, transfluthrin, profluthrin, dimefluthrin;

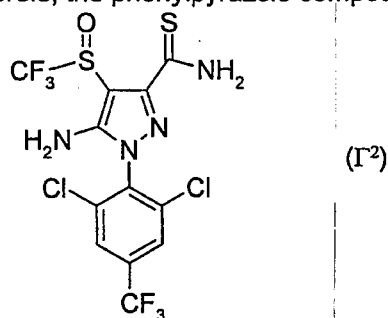
25 A.4. Growth regulators: a) chitin synthesis inhibitors: benzoylureas: chlorfluazuron, diflubenzuron, flucycloxuron, flufenoxuron, hexaflumuron, lufenuron, novaluron, te-flubenzuron, triflumuron; buprofezin, diofenolan, hexythiazox, etoxazole, clofentazine; b) ecdysone antagonists: halofenozide, methoxyfenozide, tebufenozide, azadirachtin; 30 c) juvenoids: pyriproxyfen, methoprene, fenoxycarb; d) lipid biosynthesis inhibitors: spirotetramat, spiromesifen, spirotetramat;

A.5. Nicotinic receptor agonists/antagonists compounds: clothianidin, dinotefuran, imidacloprid, thiamethoxam, nitenpyram, acetamiprid, thiacloprid; 35 the thiazol compound of formula I¹



(I¹)

A.6. GABA antagonist compounds: acetoprole, endosulfan, ethiprole, fipronil, vaniliprole, pyrafluprole, pyriprole, the phenylpyrazole compound of formula Γ^2



5 A.7. Macrocyclic lactone insecticides: abamectin, emamectin, milbemectin, lepimectin, spinosad,

A.8. METI I compounds: fenazaquin, pyridaben, tebufenpyrad, tolfenpyrad, flufenerim;

10 A.9. METI II and III compounds: acequinocyl, fluacyprim, hydramethylnon;

A.10. Uncoupler compounds: chlorfenapyr;

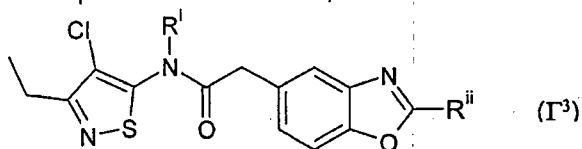
15 A.11. Oxidative phosphorylation inhibitor compounds: cyhexatin, diafenthiuron, fenbutatin oxide, propargite;

A.12. Moulting disruptor compounds: cyromazine;

A.13. Mixed Function Oxidase inhibitor compounds: piperonyl butoxide;

20 A.14. Sodium channel blocker compounds: indoxacarb, metaflumizone,

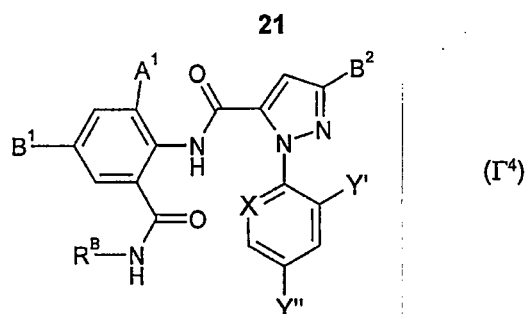
A.15. Various: benclothiaz, bifenazate, cartap, flonicamid, pyridalyl, pymetrozine, sulfur, thiocyclam, flubendiamide, cyenopyrafen, flupyrazofos, cyflumetofen, amidoflumet, the aminoisothiazole compounds of formula Γ^3 ,



25

wherein R^I is $-\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_3$ or H and R^{II} is $\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_3$ or $\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)_3$,
the anthranilamide compounds of formula Γ^4

58



wherein A¹ is CH₃, Cl, Br, I, X is C-H, C-Cl, C-F or N, Y' is F, Cl, or Br, Y'' is hydrogen, F, Cl, CF₃, B¹ is hydrogen, Cl, Br, I, CN, B² is Cl, Br, CF₃, OCH₂CF₃, OCF₂H, and R^B is hydrogen, CH₃ or CH(CH₃)₂, and the malononitrile compounds as described in JP

5 2002 284608, WO 02/89579, WO 02/90320, WO 02/90321, WO 04/06677, WO 04/20399, JP 2004 99597, WO 05/68423, WO 05/68432, or WO 05/63694, especially the malononitrile compounds CF₂HCF₂CF₂CF₂CH₂C(CN)₂CH₂CH₂CF₃ (2-(2,2,3,3,4,4,5,5-octafluoropentyl)-2-(3,3,3-trifluoropropyl)malononitrile), CF₃(CH₂)₂C(CN)₂CH₂(CF₂)₅CF₂H (2-(2,2,3,3,4,4,5,5,6,6,7,7-Dodecafluoro-heptyl)-2-(3,3,3-trifluoro-propyl)-malononitrile), CF₃(CH₂)₂C(CN)₂(CH₂)₂C(CF₃)₂F (2-(3,4,4,4-Tetrafluoro-3-trifluoromethyl-butyl)-2-(3,3,3-trifluoro-propyl)-malononitrile), CF₃(CH₂)₂C(CN)₂(CH₂)₂(CF₂)₃CF₃ (2-(3,3,4,4,5,5,6,6,6-Nonafluoro-hexyl)-2-(3,3,3-trifluoro-propyl)-malononitrile), CF₂H(CF₂)₃CH₂C(CN)₂CH₂(CF₂)₃CF₂H (2,2-Bis-(2,2,3,3,4,4,5,5-octafluoro-pentyl)-malononitrile), CF₃(CH₂)₂C(CN)₂CH₂(CF₂)₃CF₃ (2-(2,2,3,3,4,4,5,5,5-Nonafluoro-pentyl)-2-(3,3,3-trifluoro-propyl)-malononitrile), CF₃(CF₂)₂CH₂C(CN)₂CH₂(CF₂)₃CF₂H (2-(2,2,3,3,4,4,4-Heptafluoro-butyl)-2-(2,2,3,3,4,4,5,5-octafluoro-pentyl)-malononitrile) and CF₃CF₂CH₂C(CN)₂CH₂(CF₂)₃CF₂H (2-(2,2,3,3,4,4,5,5-Octafluoro-pentyl)-2-(2,2,3,3,3-pentafluoro-propyl)-malononitrile).

10 15 20

The commercially available compounds of the group A may be found in The Pesticide Manual, 13th Edition, British Crop Protection Council (2003) among other publications. Thiamides of formula I² and their preparation have been described in WO 98/28279. Aminoisothiazole compounds of formula I³ and their preparation have been described

25 in WO 00/06566. Lepimectin is known from Agro Project, PJB Publications Ltd, November 2004. Benclothiaz and its preparation have been described in EP-A1 454621. Methidathion and Paraoxon and their preparation have been described in Farm Chemicals Handbook, Volume 88, Meister Publishing Company, 2001. Acetoprole and its preparation have been described in WO 98/28277. Metaflumizone and its preparation

30 have been described in EP-A1 462 456. Flupyrzofos has been described in Pesticide Science 54, 1988, p.237-243 and in US 4822779. Pyrafluprole and its preparation have been described in JP 2002193709 and in WO 01/00614. Pyriprole and its preparation have been described in WO 98/45274 and in US 6335357. Amidoflumet and its preparation have been described in US 6221890 and in JP 21010907. Flufenerim and its

preparation have been described in WO 03/007717 and in WO 03/007718. Cyflumetofen and its preparation have been described in WO 04/080180.

Anthranilamides of formula I⁴ and their preparation have been described in WO 01/70671; WO 02/48137; WO 03/24222, WO 03/15518, WO 04/67528;

- 5 WO 04/33468; and WO 05/118552. The malononitrile compounds
 $\text{CF}_2\text{HCF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CH}_2\text{C}(\text{CN})_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CF}_3$ (2-(2,2,3,3,4,4,5,5-octafluoropentyl)-2-(3,3,3-trifluoropropyl)malononitrile), $\text{CF}_3(\text{CH}_2)_2\text{C}(\text{CN})_2\text{CH}_2(\text{CF}_2)_5\text{CF}_2\text{H}$ (2-(2,2,3,3,4,4,5,5,6,6,7,7-Dodecafluoro-heptyl)-2-(3,3,3-trifluoro-propyl)-malononitrile),
 $\text{CF}_3(\text{CH}_2)_2\text{C}(\text{CN})_2(\text{CH}_2)_2\text{C}(\text{CF}_3)_2\text{F}$ (2-(3,4,4,4-Tetrafluoro-3-trifluoromethyl-butyl)-2-
 10 (3,3,3-trifluoro-propyl)-malononitrile), $\text{CF}_3(\text{CH}_2)_2\text{C}(\text{CN})_2(\text{CH}_2)_2(\text{CF}_2)_3\text{CF}_3$ (2-(3,3,4,4,5,5,6,6,6-Nonafluoro-hexyl)-2-(3,3,3-trifluoro-propyl)-malononitrile),
 $\text{CF}_2\text{H}(\text{CF}_2)_3\text{CH}_2\text{C}(\text{CN})_2\text{CH}_2(\text{CF}_2)_3\text{CF}_2\text{H}$ (2,2-Bis-(2,2,3,3,4,4,5,5-octafluoro-pentyl)-malononitrile), $\text{CF}_3(\text{CH}_2)_2\text{C}(\text{CN})_2\text{CH}_2(\text{CF}_2)_3\text{CF}_3$ (2-(2,2,3,3,4,4,5,5,5-Nonafluoro-pentyl)-2-(3,3,3-trifluoro-propyl)-malononitrile), $\text{CF}_3(\text{CF}_2)_2\text{CH}_2\text{C}(\text{CN})_2\text{CH}_2(\text{CF}_2)_3\text{CF}_2\text{H}$ (2-
 15 (2,2,3,3,4,4,4-Heptafluoro-butyl)-2-(2,2,3,3,4,4,5,5-octafluoro-pentyl)-malononitrile) and $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CH}_2\text{C}(\text{CN})_2\text{CH}_2(\text{CF}_2)_3\text{CF}_2\text{H}$ (2-(2,2,3,3,4,4,5,5-Octafluoro-pentyl)-2-(2,2,3,3,3-pentafluoro-propyl)-malononitrile) have been described in WO 05/63694.

- 20 Preferred mixtures of N-arylhydrazine derivatives and at least one pesticide are mixtures with similar diffusion/migration properties.

Especially preferred are mixtures of N-arylhydrazine derivatives and at least one pyrethroids.

- 25 If the at least one N-arylhydrazine derivative or the at least one pesticide mentioned above have one or more chiral centers in their molecules, they may be applied as racemates, pure enantiomers or diastereomers or in chirally or diastereomerically enriched mixtures.
- 30 The at least one N-arylhydrazine derivative of formula I mentioned in the present invention also may be included in the insecticide composition as one of a water-based concentrate or a solvent, preferably an organic solvent, based concentrate or a concentrate based on a mixture of water and a solvent, preferably an organic solvent. Water-based concentrates may be in the form of suspensions or dispersions comprising suitable dispersing agents if necessary or in the form of emulsions comprising emulsifiers,
 35 solvents and co-solvents if appropriate. The concentration of the N-arylhydrazine derivative in the water based or solvent based concentrates is in general between 0.5 to 60 %, preferably 1 to 40 %, more preferably 3 to 20 %. Preferred concentrates are water-based concentrates.

Polymeric binder (component B)

The polymeric binder (component B) may be any polymeric binder known in the art. Especially preferred are polymeric binders used in the area of impregnating or coating
5 textile materials or plastics materials.

Preferred binders are for example binders obtainable by polymerization, preferably radical polymerization, of at least one ethylenically unsaturated monomer selected from the group consisting of acrylates, preferably C₁-C₁₂-esters of acrylic acid or acrylates
10 having crosslinked ester functionalities, methacrylates, preferably C₁-C₁₂-esters of methacrylic acid or methacrylates having crosslinked ester functionalities, acrylic acid, methacrylic acid, acrylonitrile, maleic acid, maleic acid anhydride, mono or diesters of maleic acid, styrene, derivatives of styrene such as methyl styrene, butadiene, vinyl acetate, vinyl alcohol, ethylene, propylene, allylic alcohol, vinyl pyrrolidone, vinyl chlo-
15 ride and vinyl dichloride.

The polymerization, preferably radical polymerization, may be carried out for example as bulk polymerization, gas phase polymerization, solvent polymerization, emulsion polymerization or suspension polymerization.
20

The conditions and further necessary and suitable components for the preparation of suitable polymers by polymerization, preferably radical polymerization, of the monomers mentioned above are known by a person skilled in the art.

25 Suitable polymeric binders obtained by polymerization, preferably radical polymerization, of the above-mentioned monomers are homopolymers or copolymers, preferably selected from the group consisting of polyacrylates, polymethacrylates, polyacrylonitrile, polymaleic acid anhydride, polystyrene, poly(methyl)styrene, polybutadiene, polyvinylacetate, polyvinylalcohol as well as copolymers obtained by polymerization of at
30 least two different ethylenically unsaturated monomers of the group of monomers mentioned above and blends of said homopolymers and/or copolymers, for example poly(styrene-acrylates), poly(styrene-butadiene), ethylene-acrylate-copolymers, ethylene-vinylacetate-copolymers, which may be partially or completely hydrolyzed.

35 Further suitable polymeric binders are selected from polyurethanes and/or polyisocyanurates, blends comprising polyurethanes and/or polyisocyanurates, preferably blends comprising polyurethanes and/or polyisocyanurates and polycarbonates; mineral waxes, zirconium waxes, silicones, polysiloxanes; fluorocarbon resins;
40 melamine formaldehyde condensation resins, methylol urea derivatives; and curable polyesters;

or

blends or preparations comprising at least one of said polymeric binders.

5 The polymeric binders mentioned above are known in the art and are either commercially available or can be prepared by preparation processes known in the art.

10 Further suitable polymeric binders are polyvinylacetates in a formulation comprising a thickener like carboxymethyl cellulose and optionally a cross linking agent like a melamine resin; curable polyesters; formulations comprising reactive silicones (organic polysiloxanes), polyvinyl alcohol, polyvinyl acetate or an acrylic copolymer.

15 The crosslinking may be carried out thermally or by UV-light or by the dual cure technique. Optionally, a catalyst or a crosslinking agent may be used together with the polymeric binder.

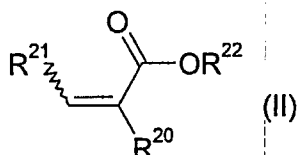
Preferred polymeric binders are selected from the group consisting of acrylic binders and polyurethane and/or polyisocyanurate binders.

20 Most preferred polymeric binders are acrylic binders. Especially preferred acrylic binders are mentioned below (component B1).

Acrylic binders (Component B1)

25 Most preferred are acrylic binders, which may be homopolymers or copolymers, wherein the copolymers are preferred.

30 The acrylic binders are preferably obtained by radical polymerization, more preferably radical emulsion polymerization, of at least one monomer of formula II as component B1A



wherein

35 R^{20} , R^{21} and R^{22} are independently selected from C_1 - to C_{10} -alkyl which may be linear or branched, for example methyl, ethyl, n-propyl, i-propyl, n-butyl, i-butyl, sec-butyl, t-butyl, n-pentyl, i-pentyl, sec-pentyl, neo-pentyl, 1,2-dimethylpropyl, i-amyl, n-hexyl, i-hexyl, sec-hexyl, n-heptyl, n-octyl, 2-ethylhexyl, n-nonyl, n-decyl, preferably C_1 - to C_4 -

alkyl, for example methyl, ethyl, n-propyl, i-propyl, n-butyl, i-butyl, sec-butyl, tert-butyl; substituted or unsubstituted aryl, preferably substituted or unsubstituted C₆- to C₁₀-aryl, more preferably substituted or unsubstituted C₆-aryl, for example phenyl or tolyl;

5 R²⁰ and R²¹ may further be H.

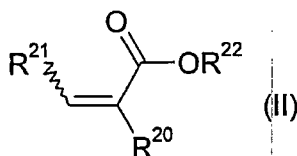
Preferably R²⁰ is H or methyl. R²¹ is preferably H; R²² is preferably methyl, ethyl, n-butyl or 2-ethylhexyl.

10 More preferably R²⁰ is H or methyl, R²¹ is H and R²² is methyl, ethyl, n-butyl or 2-ethylhexyl.

Most preferably the monomer of formula II (component BA) is selected from the group consisting of 2-ethylhexylacrylate, n-butylacrylate, methylacrylate, methylmethacrylate and ethylacrylate. Most preferably a copolymer obtainable by polymerization of at least two different acrylic monomers of formula II is employed.

Most preferably an acrylic binder is used as component B obtainable by emulsion polymerization of

20 b1a) at least one monomer of formula II as component B1A



wherein

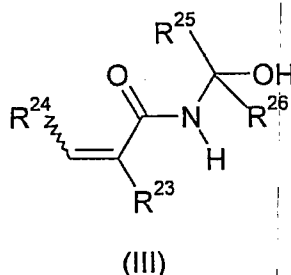
25 R²⁰, R²¹ and R²² are independently selected from C₁- to C₁₀-alkyl which may be linear or branched, for example methyl, ethyl, n-propyl, i-propyl, n-butyl, i-butyl, sec-butyl, t-butyl, n-pentyl, i-pentyl, sec-pentyl, neo-pentyl, 1,2-dimethylpropyl, i-amyl, n-hexyl, i-hexyl, sec-hexyl, n-heptyl, n-octyl, 2-ethylhexyl, n-nonyl, n-decyl, preferably C₁- to C₄-alkyl, for example methyl, ethyl, n-propyl, i-propyl, n-butyl, i-butyl, sec-butyl, tert-butyl; substituted or unsubstituted aryl, preferably substituted or unsubstituted C₆- to C₁₀-aryl, more preferably substituted or unsubstituted C₆-aryl, for example phenyl or tolyl;

35 R²⁰ and R²¹ may further be H.

Preferably R²⁰ is H or methyl. R²¹ is preferably H; R²² is preferably methyl, ethyl, n-butyl or 2-ethylhexyl.

More preferably R^{20} is H or methyl, R^{21} is H and R^{22} is methyl, ethyl, n-butyl or 2-ethylhexyl.

- 5 b1b) at least one monomer of formula III as component B1B



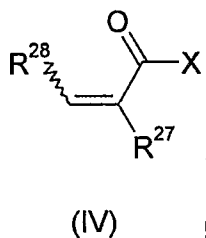
wherein

- 10 R^{23} , R^{24} , R^{25} and R^{26} are independently selected from the group consisting of H, C_1 - to C_{10} -alkyl which may be linear or branched, for example, methyl, ethyl, n-propyl, i-propyl, n-butyl, i-butyl, sec-butyl, tert-butyl, n-pentyl, i-pentyl, sec-pentyl, neo-pentyl, 1,2-dimethylpropyl, i-amyl, n-hexyl, i-hexyl, sec-hexyl, n-heptyl, n-octyl, 2-ethylhexyl, n-nonyl and n-decyl; preferably R^{23} , R^{24} , R^{25} and R^{26} are selected from the group consisting of H, C_1 - to C_4 -alkyl, which may be linear or
- 15 branched, for example methyl, ethyl, n-propyl, iso-propyl, n-butyl, i-butyl, sec-butyl and tert-butyl; substituted or unsubstituted aryl, preferably substituted or unsubstituted C_6 - to C_{10} -aryl, more preferably substituted or unsubstituted C_6 -aryl, for example phenyl or tolyl;

- 20 more preferably R^{23} is H or methyl, R^{24} , R^{25} and R^{26} are preferably independent of each other H;

most preferably R^{23} is H or methyl and R^{24} , R^{25} and R^{26} are H;

- 25 b1c) optionally at least one monomer of formula IV as component B1C



wherein

- 30 R^{27} and R^{28} are independently selected from the group consisting of H, C_1 - to C_{10} -alkyl which may be linear or branched, for example, methyl, ethyl, n-propyl, i-

54

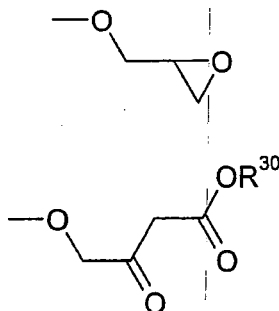
27

propyl, n-butyl, i-butyl, sec-butyl, tert-butyl, n-pentyl, i-pentyl, sec-pentyl, neo-pentyl, 1,2-dimethylpropyl, i-amyl, n-hexyl, i-hexyl, sec-hexyl, n-heptyl, n-octyl, 2-ethylhexyl, n-nonyl and n-decyl; preferably R^{27} and R^{28} are selected from the group consisting of H, C_1 - to C_4 -alkyl, which may be linear or branched, for example methyl, ethyl, n-propyl, iso-propyl, n-butyl, i-butyl, sec-butyl and tert-butyl; substituted or unsubstituted aryl, preferably substituted or unsubstituted C_6 - to C_{10} -aryl, more preferably substituted or unsubstituted C_6 -aryl, for example phenyl or tolyl;

most preferably R^{27} and R^{28} are H;

X is selected from the group consisting of H, OH, NH_2 , $OR^{29}OH$, glycidyl, hydroxypropyl,

groups of the formula



wherein

R^{30} is selected from the group consisting of C_1 - to C_{10} -alkyl which may be branched or linear, for example methyl, ethyl, n-propyl, i-propyl, n-butyl, i-butyl, sec-butyl, tert-butyl, n-pentyl, i-pentyl, sec-pentyl, neo-pentyl, 1,2-dimethylpropyl, i-amyl, n-hexyl, i-hexyl, sec-hexyl, n-heptyl, n-octyl, 2-ethylhexyl, n-nonyl, n-decyl; preferably C_1 - to C_4 -alkyl, which may be branched or linear, for example methyl, ethyl, n-propyl, iso-propyl, n-butyl, iso-butyl, sec-butyl and tert-butyl; substituted or unsubstituted aryl, preferably substituted or unsubstituted C_6 - to C_{10} -aryl, more preferably substituted or unsubstituted C_6 -aryl, for example phenyl or tolyl;

R^{29} is selected from the group consisting of C_1 - to C_{10} -alkylene, for example methylene, ethylene, propylene, butylene, pentylene, hexylene, heptylene, octylene, nonylene, decylene; preferably C_1 - to C_4 -alkylene, for example methylene, ethylene, propylene, butylenes; substituted or unsubstituted arylenes, preferably substituted or unsubstituted C_6 - to C_{10} -arylene, more preferably substituted or unsubstituted C_6 -arylene, for example phenylene; most preferably X is acetoacetyl;

b1d) further monomers which are copolymerizable with the monomers mentioned above selected from

65

- b1d1) polar monomers, preferably (meth)acrylic nitrile and/or methyl(meth)acrylate as component B1D1; and/or
- b1d2) non polar monomers, preferably styrene and/or a-methylstyrene as component B1D2.

- The acrylic binder is preferably obtainable by emulsion polymerization of
- b1a) 10 to 95 % by weight, preferably 30 to 95 % by weight, more preferably 50 to 90 % by weight of component B1A;
- b1b) 1 to 5 % by weight of component B1B;
- b1c) 0 to 5 % by weight, preferably 1 to 4 % by weight, more preferably 0.2 to 3% by weight of component B1C;
- b1d) further monomers which are copolymerizable with the monomers mentioned above selected from
- b1d1) 0 to 30 % by weight, preferably 0 to 25 % by weight, more preferably 5 to 20 % by weight of component B1D1; and/or
- b1d2) 0 to 40 % by weight, preferably 0 to 30 % by weight, more preferably 5 to 20 % by weight of component B1D2;

wherein the sum of the components B1A, B1B and optionally B1C and B1D is 100 % by weight.

- In a further preferred embodiment the acrylic binder is obtainable by emulsion polymerization of
- b1a) 10 to 95 % by weight, preferably 30 to 95 % by weight, more preferably 50 to 90 % by weight of at least one acrylic binder (component B1A) as defined above, comprising;
- b1a1) 10 to 90% by weight, preferably 15 to 85% by weight, more preferably 30 to 85% by weight based on the acrylic binder of n-butyl acrylate;
- b1a2) 10 to 90% by weight, preferably 12 to 85% by weight, more preferably 15 to 65% by weight based on the acrylic binder of at least one monomer of formula II, different from n-butyl acrylate;
- b1b) 1 to 5 % by weight based on the acrylic binder of at least one monomer of formula III (component B1B);
- b1c) 0 to 5 % by weight, preferably 0.1 to 4 % by weight, more preferably 0.2 to 3% by weight based on the acrylic binder of at least one monomer of formula III (component B1C);
- b1d) further monomers which are copolymerizable with the monomers mentioned (component B1D) above selected from
- b1d1) 0 to 30 % by weight, preferably 0 to 25 % by weight, more preferably 5 to 20 % by weight based on the acrylic binder of at least one polar

momomer, preferably (meth)acrylic nitrile and/or methyl(meth)acrylate (component B1D1); and/or
b1d2) 0 to 40 % by weight, preferably 0 to 30 % by weight, more preferably 5 to 20 % by weight based on the acrylic binder of at least one non polar momomer, preferably styrene and/or a-methylstyrene (component B1D2);

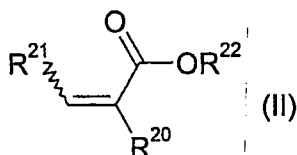
wherein the sum of the components B1A, B1B and optionally B1C and B1D is 100 % by weight.

The acrylic binder may comprise further additives as known by a person skilled in the art, for example film forming agents and plastisizers, e.g. adipate, phthalate, butyl diglycol, mixtures of diesters preparable by reaction of dicarboxylic acids and alcohols which may be linear or branched. Suitable dicarboxylic acids and alcohols are known by a person skilled in the art.

The insecticide compositions comprising the binder as claimed in the present invention are wash resistant while permitting continuous release of the insecticide at a controlled rate, in order to provide the required bioavailability of the insecticide. It is not necessary to add for example a dispersing agent that, after application of the composition to a fabric and upon wetting of the fabric, reduces the hydrophobicity imparted to the insecticide by the binder to permit limited insecticide release. Preferably, the insecticide composition of the present invention does therefore not comprise a dispersing agent in addition to the polymeric binder.

Most preferably the acrylic binder is obtainable by emulsion polymerization of the following components:

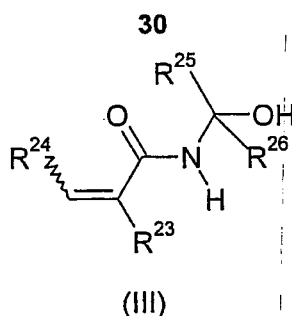
b1a) 50 to 90 % by weight of at least one monomer of formula II as component B1A



wherein

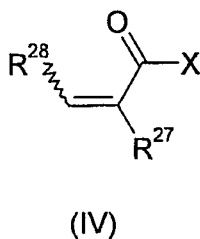
R²⁰ is H or methyl, R²¹ is H and R²² is methyl, ethyl, n-butyl, or 2-ethylhexyl, as component B1A, most preferably component B1A is 2-ethylhexylacrylate, n-butylacrylate, methylacrylate, methylmethacrylate or ethylacrylate;

b1b) 1 to 5 % by weight of at least one monomer of formula III

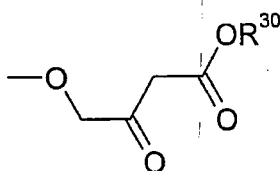


wherein R^{23} is H or methyl, R^{24} , R^{25} and R^{26} each are H as component B1B;

b1c) 1 to 10 % by weight, preferably 1 to 7 % by weight, more preferably 2 to 5 % by weight of at least one monomer of formula IV



wherein R^{27} and R^{28} are H and X is H, OH, NH_2 , $OR^{29}OH$, glycidyl or a group of the formula



wherein

R^{30} is selected from the group consisting of C_1 - to C_{10} -alkyl which may be branched or linear, for example methyl, ethyl, n-propyl, i-propyl, n-butyl, i-butyl, sec-butyl, tert-butyl, n-pentyl, i-pentyl, sec-pentyl, neo-pentyl, 1,2-dimethylpropyl, i-amyl, n-hexyl, i-hexyl, sec-hexyl, n-heptyl, n-octyl, 2-ethylhexyl, n-nonyl, n-decyl; preferably C_1 - to C_4 -alkyl, which may be branched or linear, for example methyl, ethyl, n-propyl, iso-propyl, n-butyl, iso-butyl, sec-butyl and tert-butyl; substituted or unsubstituted aryl, preferably substituted or unsubstituted C_6 - to C_{10} -aryl, more preferably substituted or unsubstituted C_6 -aryl, for example phenyl or tolyl;

R^{29} is selected from the group consisting of C_1 - to C_{10} -alkylene, for example methylene, ethylene, propylene, butylene, pentylene, hexylene, heptylene, octylene, nonylene, decylene; preferably C_1 - to C_4 -alkylene, for example methylene, ethylene, propylene, butylenes; substituted or unsubstituted arylenes, preferably sub-

stituted or unsubstituted C₆- to C₁₀-arylene, more preferably substituted or unsubstituted C₆-arylene, for example phenylene;

as component B1C, most preferably X is acetoacetyl;

5

b1d) further monomers which are copolymerizable with the monomers mentioned above selected from

10

b1d1) 0 to 30 % by weight, preferably 0 to 25 % by weight, more preferably 5 to 20 % by weight of component B1D1, preferably (meth)acrylic nitrile and/or methyl(meth)acrylate;

and/or

b1d2) 0 to 40 % by weight, preferably 0 to 30 % by weight, more preferably 5 to 20 % by weight of component BD2, preferably styrene and/or *o*-methylstyrene;

15 wherein the sum of components BA, BB and optionally BC and BD is 100 % by weight.

In a further most preferred embodiment the amount of *n*-butylacrylate as component BA is from 30 to 90 % by weight, and the other components B1B and optionally a further monomer of formula II (component B1A), B1C and B1D are chosen as mentioned
20 before, wherein the sum of components B1A, B1B and optionally B1C and B1D is 100 % by weight.

The acrylic binder of the present invention is preferably obtainable by emulsion polymerization of the monomers mentioned before. Suitable process conditions are known by
25 a person skilled in the art.

The monomers are polymerized under usual conditions of temperature and pressure, i.e. at from atmospheric pressure to 10 bar and in general at temperatures of from 20 to 100 °C, preferably 50 to 85 °C, depending on the initiator used. Usually the polymerization is carried out in a stirred reaction vessel under an inert atmosphere.
30

The copolymerization is generally carried out in water. However, it is also possible to add before, within or after the polymerization process up to 80 % by weight, relating to the aqueous phase, of a lower alcohol like methanol, ethanol or isopropanol or a lower
35 ketone like acetone. Preferably the copolymerization is carried out in water without addition of further solvents.

The polymerization process may be carried out continuously or batch-wise, and it is possible to employ the usual methods of batch-wise polymerization, e.g. mixing all polymerization components at once or feeding emulsified monomers and catalysts from
40 one or more metering vessels to a batch containing a portion of a monomer. It is possi-

ble to add polymer seed to the polymerization mixture to adjust the particle size of the emulsion polymers obtained.

- 5 The emulsion polymerization is preferably carried out in the presence at least one initiator which form radicals under the polymerization conditions. Suitable initiators are for example all common peroxy compounds or azo compounds.

- 10 Suitable peroxides are for example alkali metal peroxodisulfates, for example sodium peroxodisulfate, ammonium peroxodisulfate; hydrogen peroxide; organic peroxides, for example diacetyl peroxide, di-tert-butyl peroxide, diamylperoxide, dioctanoyl peroxide, didecanoyl peroxide, dilauroyl peroxide, dibenzol peroxide, bis-(o-toloyl)peroxide, succinyl peroxide, tert-butyl peracetate, tert-butyl permaleinate, tert-butyl perpivalate, tert-butylperoctoate, tert-butyl perneodecanoate, tert-butyl perbenzoate, tert-butyl peroxide, tert-butyl hydroperoxide, cumene hydroperoxide, tert-butyl-peroxy-2-ethylhexanoate, 15 and diisopropyl peroxodicarbamate. Further suitable initiators are azo compounds, for example azobis isobutyronitrile, azobis(2-amidopropane)dihydrochloride, and 2,2'-azobis(2-methylbutyronitrile).

- 20 The initiators are added in usual amounts, for example in an amount of 0.05 to 5 % by weight, preferably 0.05 to 2 % by weight, based on the total weight of monomers.

- 25 If the polymerization is carried out at low temperature, use may be made of conventional redox catalysts. For example, it is possible to use, in addition to the peroxide catalysts of the above kinds, from 0.05 to 2 % by weight, based on the total of monomers, of reducing agents such as hydrazine, soluble oxidizable sulfoxy compounds such as alkali metal salts of hydrosulfites, sulfoxylates, thiosulfates, sulfites, and bisulfites, which may be optionally activated by the addition of traces of heavy metals, e.g. salts of Ce, Mo, Fe, and Cu, in the usual manner. Preferred redox catalysts are redox catalysts of acetone disulfite and organic peroxides like tert-C₄Hg-OOH; Na₂S₂O₅ and 30 organic peroxides like tert-C₄Hg-OOH; or HO-CH₂SO₂H and organic peroxides like tert-C₄Hg-OOH. Further preferred are redox catalysts like ascorbic acid and hydrogen peroxide.

- 35 The initiator may be added completely at the beginning of the polymerization, but it is also possible to add the initiator in the course of the emulsion polymerization process in a continuous or stepwise way. The way of adding the initiator is known in the art.

- 40 The polymerization process is carried out until a conversion of at least 95 % by weight of the monomers is reached. For removal of the residual monomer at the end of the emulsion polymerization initiator may be added for chemical deodorization.

70

The emulsion polymerization is carried out by adding emulsifiers or mixtures of emulsifiers known in the art. The emulsifiers generally used are ionic (anionic or cationic) and/or non-ionic emulsifiers such as polyglycoethers, sulfonated paraffin hydrocarbons, higher alkylsulfates such as oleyl amine, laurylsulfate, alkali metal salts of fatty acids such as sodium stearate and sodium oleate, sulphuric acid esters of fatty alcohols, ethoxylated C₈₋₁₂-alkylphenols, usually having from 5 to 30 ethylene oxide radicals, and their sulfonation products, and also sulfosuccinic acid esters. The emulsifier or mixtures of emulsifiers are usually employed in an amount of 0.05 to 7 % by weight, preferably 0.5 to 4 % by weight, based on the total weight of monomers.

10

In some cases there is added a co-solvent or a mixture of co-solvents to the emulsifiers. Preferred co-solvents are aliphatic C₁- to C₃₀-alcohols which are linear or branched, alicyclic C₃- to C₃₀-alcohols and mixtures thereof. Examples are n-butanol, n-hexanol, cyclohexanol, 2-ethylhexanol, i-octanol, n-octanol, n-decanol, n-dodecanol, stearyl alcohol, oleyl alcohol or cholesterol. Further possible co-solvents are alkane diol, ethylene glycol alkyl ethers, N-alkyl pyrrolidones, and N-alkyl and N,N-dialkyle acid amides like ethylene glycol monobutyl ether, diethylen glycol monoethyl ether, tetraethylen glycol dimethyl ether, N-methyl pyrrolidone, N-hexyl pyrrolidone, diethyl acid amide or N-octyl acid amide. The co-solvents or mixture of co-solvents is added in an amount of 0 to 20 % by weight, preferably 1 to 5% by weight.

20

In many cases use is also made of a protective colloid, examples of which are polyvinyl alcohol, partially saponified polyvinyl acetates, cellulose derivatives, copolymers of methyl acrylate with acrylic amide and methacrylic amide or vinyl pyrrolidine polymers in amounts of from 0.5 to 10 % by weight and in particular 1.0 to 5 % by weight of the weight of the monomers.

25

Further, it is possible to add in general up to 10 % by weight, preferably 0.05 to 5 % by weight of mono- or di-olefinically unsaturated monomers containing reactive or cross-linking groups. Examples of such monomers are in particular the amides of α, β -olefinically unsaturated C₃₋₅-carboxylic acids, particularly acryl amides, methacryl amides and maleic diamides, and their N-methylol derivatives such as N-methylol acrylic amide, N-methylol methacrylic amide, N-alkoxy methyl amides of α, β -monoolefinically unsaturated C₃₋₅-carboxylic acids such as N-methoxy methacrylic amide and N-n-butoxymethylacrylic amide, vinyl sulfonic acid, monoesters of acrylic and methacrylic acids with alkanediols such as glycol, butanediol-1,4, hexane diol-1,6, and 3-chloropropanediol-1,2, and also allyl and methallyl esters of α, β -olefinically unsaturated mono- and di-carboxylic acids such as diallyl maleate, dimethyl allyl fumarate, allyl acrylate and allyl methacrylate, diallyl phthalate, diallyl terephthalate, p-di-vinyl benzene, methylene-bis-acrylamide and ethylene glycol di-allylether.

40

71

The solids content of the aqueous dispersions of polymers obtained in the emulsion polymerization is usual 15 to 75 % by weight, preferably 25 to 50 % by weight. To obtain high space time yields of the reactor dispersions having a high solids content are preferred. To obtain solids contents of more than 60 % by weight a bi- or polymodal particle distribution should be adjusted, because otherwise it is not possible to handle the dispersion, because of the high viscosity. New particle generations (for obtaining bi- or polymodal particle size distributions) are for example formed by addition of seed (EP-A 0 810 831), addition of an excess of emulsifier or addition of mini-emulsions. The formation of new particle generations may be carried out at any time and is depending on the desired particle size distribution for a low viscosity.

The molecular weight of the non crosslinked emulsion polymers obtained is in general 40,000 to 250,000 (determined by GPC). The molecular weight is usually controlled by the use of conventional chain stoppers in conventional amounts. Conventional chain stoppers are for example sulfoorganic compounds.

The acrylic binder of the present invention is obtained in form of its aqueous dispersion and is preferably employed in the insecticide compositions of the present invention in form of the aqueous dispersion.

Polyurethane binders and/or Polyisocyanurate binders (Component B2)

In a further preferred embodiment the polymeric binders are polyurethanes and/or polyisocyanurates. Said polyurethanes and/or polyisocyanurates may be employed either alone as polymeric binders or in combination with further polymeric binders, especially polymeric binders mentioned before, for example in combination with the acrylic binders mentioned before.

Suitable polymeric binders are therefore:

at least one polyurethane as component B2, obtainable by reaction of the following components:

b2a) at least one diisocyanate or polyisocyanate as component B2A, preferably aliphatic, cycloaliphatic, araliphatic and/or aromatic isocyanates, more preferably diisocyanates, which are optionally biuretized and/or isocyanurized, most preferably 1-isocyanato-3,3,5-trimethyl-5-isocyanatomethylene cyclohexane (IPDI) and hexamethylene diisocyanate-1,6 (HMDI);

b2b) at least one diol, triol or polyol as component B2B, preferably aliphatic, cycloaliphatic and/or araliphatic diols having 2 to 14, preferably 4 to 10 carbon atoms, more preferably 1,6-hexanediol or neopentyl glycol;

b2c) optionally further components as component B2C, preferably adipic acid or carbonyl diimidazole (CDI); and

b2d) optionally further additives as component B2D.

The polyurethane is preferably obtainable by reaction of the following components:

- 5 b2a) 55 to 99 % by weight, preferably 70 to 98 % by weight, more preferably 75 to 90
by weight based on the polyurethane of at least one diisocyanate or polyisocyanate (component B2a), preferably aliphatic, cycloaliphatic, araliphatic and/or
aromatic isocyanates, more preferably diisocyanates, which are optionally bi-
uretized and/or isocyanurized, more preferably alkylene diisocyanates having
10 from 4 to 12 carbon atoms in the alkylene unit, like 1,12-dodecane diisocyanate,
2-ethyltetramethylene diisocyanate-1,4, 2-methylpentamethylene diisocyanate-
1,5, tetramethylene diisocyanate-1,4, lysinester diisocyanate (LDI), hexamethyl-
ene diisocyanate-1,6 (HMDI), cyclohexane-1,3-and/or-1,4-diisocyanate, 2,4-and
15 2,6-hexahydro-toluylene diisocyanate as well as the corresponding isomeric mix-
tures 4,4'-, 2,2'- and 2,4'-dicyclohexylmethane diisocyanate as well as the corre-
sponding mixtures, 1-isocyanato-3,3,5-trimethyl-5-isocyanatomethyl cyclohexane
(IPDI), 2,4- and/or 2,6-toluylene diisocyanate, 4,4'-, 2,4' and/or 2,2'-
diphenylmethane diisocyanate (monomeric MDI), polyphenylpolymethylene poly-
isocyanate (polymeric MDI) and/or mixtures comprising at least 2 of the isocyanates mentioned before; further ester-, urea-, allophanate-, carbodiimid-, uret-
20 dione- and/or urethane groups comprising di- and/or polyisocyanates may be
used; most preferably 1-isocyanato-3,3,5-trimethyl-5-isocyanatomethylene cyclo-
hexane (IPDI) and hexamethylene diisocyanate-1,6 (HMDI);
- 25 b2b) 10 to 90% by weight, preferably 12 to 85% by weight, more preferably 15 to 65%
by weight based on the polyurethane of at least one diol, triol or polyol (compo-
nent B2B), preferably aliphatic, cycloaliphatic and/or araliphatic diols having 2 to
14, preferably 4 to 10 carbon atoms, more preferably polyols, selected from the
group consisting of polyetherols, e.g. polytetrahydrofurane, polyesterols,
30 polythioetherpolyols, hydroxyl group containing polyacetals and hydroxyl group
containing aliphatic polycarbonates or mixtures of at least 2 of the polyols men-
tioned before. Preferred are polyesterols and/or polyetherols. The hydroxyl num-
ber of the polyhydroxy compounds is in general from 20 to 850 mg KOH/g and
preferably 25 to 80 mg KOH/g. Further, diols and/or triols having a molecular
35 weight of from in general 60 to <400, preferably from 60 to 300 g/mol are em-
ployed. Suitable diols are aliphatic, cycloaliphatic and/or araliphatic diols having
from 2 to 14, preferably 4 to 10 carbon atoms, e.g. ethylene glycol, propane diol-
1,3, decane diol-1,10, o-, m-, p-dihydroxycyclohexane, diethylene glycol, dipro-
pylene glycol and preferably butane diol-1,4, neopentyl glycol, hexane diol-1,6
40 and bis-(2-hydroxy-ethyl)hydroquinone, triols, like 1,2,4-, 1,3,5-trihydroxy-
cyclohexane, glycerine and trimethylol propane and mixtures of low molecular

hydroxyl groups containing polyalkylene oxides based on ethylene oxide and/or 1,2-propylene oxide and the diols and/or triols mentioned before;

5 b2c) 0 to 10 % by weight, preferably 0.1 to 5 % by weight, more preferably 1 to 5 % by weight based on the polyurethane of further components (component B2C), preferably adipic acid or carbonyl diimidazole (CDI); and

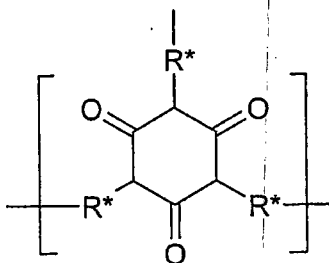
10 b2d) 0 to 10 % by weight, preferably 0.1 to 5 % by weight, more preferably 0.5 to 5 % by weight based on the polyurethane of further additives (component B2D);

wherein the sum of the components B2A, B2B, B2C and B2D is 100 % by weight.

15 The polyurethanes are prepared by methods known in the art. Further, additives as known by a person skilled in the art may be used in the process for preparing the polyurethanes.

Component B may also be a polyisocyanurate or a mixture of a polyisocyanurate and a polyurethane, preferably a polyurethane as mentioned above.

20 Polyisocyanurates are polymers comprising groups of the following formula:

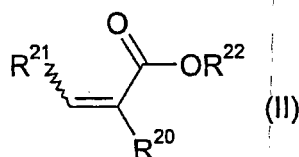


25 wherein R* is an alkylene or arylene residue depending on the isocyanate employed in the preparation of the isocyanurate.

30 Polyisocyanurates are usually prepared by cyclotrimerization of isocyanates. Preferred isocyanates are the same isocyanates as mentioned before (component B2A). Preparation processes and conditions for the preparation of polyisocyanurates are known by a person skilled in the art.

35 According to a preferred embodiment of the present invention there is provided an insecticide composition for application to a non-living material which composition comprises a mixture including

- a) at least one N-arylhydrazine derivative of formula I as component A, and
b1) at least one acrylic binder as component B1 obtainable by polymerization, preferably emulsion polymerisation, of the following components:
5 b1a) at least one monomer of formula II as component B1A



wherein

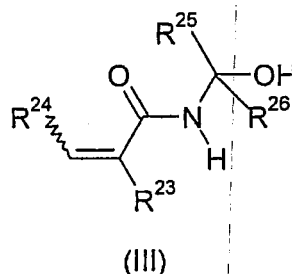
- 10 R^{20} , R^{21} and R^{22} are independently selected from C_1 - to C_{10} -alkyl which may be linear or branched, for example methyl, ethyl, n-propyl, i-propyl, n-butyl, i-butyl, sec-butyl, t-butyl, n-pentyl, i-pentyl, sec-pentyl, neo-pentyl, 1,2-dimethylpropyl, i-amyl, n-hexyl, i-hexyl, sec-hexyl, n-heptyl, n-octyl, 2-ethylhexyl, n-nonyl, n-decyl, preferably C_1 - to C_4 -alkyl, for example methyl, ethyl, n-propyl, i-propyl, n-butyl, i-butyl, sec-butyl, tert-butyl; substituted or unsubstituted aryl, preferably substituted or unsubstituted C_6 - to C_{10} -aryl, more preferably substituted or unsubstituted C_6 -aryl, for example phenyl or tolyl;

R^{20} and R^{21} may further be H.

20 Preferably R^{20} is H or methyl. R^{21} is preferably H; R^{22} is preferably methyl, ethyl, n-butyl or 2-ethylhexyl.

25 More preferably R^{20} is H or methyl, R^{21} is H and R^{22} is methyl, ethyl, n-butyl or 2-ethylhexyl.

b1b) at least one monomer of formula III as component B1B



30 wherein

R^{23} , R^{24} , R^{25} and R^{26} are independently selected from the group consisting of H, C_1 - to C_{10} -alkyl which may be linear or branched, for example, methyl, ethyl, n-

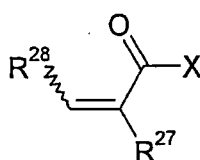
propyl, i-propyl, n-butyl, i-butyl, sec-butyl, tert-butyl, n-pentyl, i-pentyl, sec-pentyl, neo-pentyl, 1,2-dimethylpropyl, i-amyl, n-hexyl, i-hexyl, sec-hexyl, n-heptyl, n-octyl, 2-ethylhexyl, n-nonyl and n-decyl; preferably R^{23} , R^{24} , R^{25} and R^{26} are selected from the group consisting of H, C_1 - to C_4 -alkyl, which may be linear or

5 branched, for example methyl, ethyl, n-propyl, iso-propyl, n-butyl, i-butyl, sec-butyl and tert-butyl; substituted or unsubstituted aryl, preferably substituted or unsubstituted C_6 - to C_{10} -aryl, more preferably substituted or unsubstituted C_6 -aryl, for example phenyl or tolyl;

10 more preferably R^{23} is H or methyl, R^{24} , R^{25} and R^{26} are preferably independent of each other H;

most preferably R^{23} is H or methyl and R^{24} , R^{25} and R^{26} are H;

15 b1c) optionally at least one monomer of formula IV as component B1C



(IV)

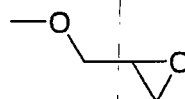
wherein

20 R^{27} and R^{28} are independently selected from the group consisting of H, C_1 - to C_{10} -alkyl which may be linear or branched, for example, methyl, ethyl, n-propyl, i-propyl, n-butyl, i-butyl, sec-butyl, tert-butyl, n-pentyl, i-pentyl, sec-pentyl, neo-pentyl, 1,2-dimethylpropyl, i-amyl, n-hexyl, i-hexyl, sec-hexyl, n-heptyl, n-octyl, 2-ethylhexyl, n-nonyl and n-decyl; preferably R^{27} and R^{28} are selected from the group consisting of H, C_1 - to C_4 -alkyl, which may be

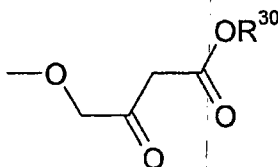
25 linear or branched, for example methyl, ethyl, n-propyl, iso-propyl, n-butyl, i-butyl, sec-butyl and tert-butyl; substituted or unsubstituted aryl, preferably substituted or unsubstituted C_6 - to C_{10} -aryl, more preferably substituted or unsubstituted C_6 -aryl, for example phenyl or tolyl;

30 most preferably R^{27} and R^{28} are H;

X is selected from the group consisting of H, OH, NH_2 , $OR^{29}OH$, glycidyl, hydroxypropyl,



groups of the formula



wherein

5 R^{30} is selected from the group consisting of C_1 - to C_{10} -alkyl which may be branched or linear, for example methyl, ethyl, n-propyl, i-propyl, n-butyl, i-butyl, sec-butyl, tert-butyl, n-pentyl, i-pentyl, sec-pentyl, neo-pentyl, 1,2-dimethylpropyl, i-amyl, n-hexyl, i-hexyl, sec-hexyl, n-heptyl, n-octyl, 2-ethylhexyl, n-nonyl, n-decyl; preferably C_1 - to C_4 -alkyl, which may be branched or linear, for example methyl, ethyl, n-propyl, iso-propyl, n-butyl, iso-butyl, sec-butyl and tert-butyl; substituted or unsubstituted aryl, preferably substituted or unsubstituted C_6 - to C_{10} -aryl, more preferably substituted or unsubstituted C_6 -aryl, for example phenyl or tolyl;

15 R^{29} is selected from the group consisting of C_1 - to C_{10} -alkylene, for example methylene, ethylene, propylene, butylene, pentylene, hexylene, heptylene, octylene, nonylene, decylene; preferably C_1 - to C_4 -alkylene, for example methylene, ethylene, propylene, butylenes; substituted or unsubstituted arylenes, preferably substituted or unsubstituted C_6 - to C_{10} -arylene, more preferably substituted or unsubstituted C_6 -arylene, for example phenylene; most preferably X is acetoacetyl;

b1d) further monomers which are copolymerizable with the monomers mentioned above selected from

25 b1d1) polar monomers, preferably (meth)acrylic nitrile and/or methyl(meth)acrylate as component B1D1;

and/or

b1d2) non polar monomers, preferably styrene and/or a-methylstyrene as component B1D2.

30 and/or

b2) at least one polyurethane and/or polyisocyanurate as component B2, wherein the polyurethane is obtainable by reaction of the following components:

35 b2a) at least one diisocyanate or polyisocyanate as component B2A, preferably aliphatic, cycloaliphatic, araliphatic and/or aromatic isocyanates, more preferably diisocyanates, which are optionally biure-

tisized and/or isocyanurized, most preferably 1-isocyanato-3,3,5-trimethyl-5-isocyanatomethylene cyclohexane (IPDI) and hexamethylene diisocyanate-1,6 (HMDI);

- 5 b2b) at least one diol, triol or polyol as component B2B, preferably aliphatic, cycloaliphatic and/or araliphatic diols having 2 to 14, preferably 4 to 10 carbon atoms, more preferably 1,6-hexanediol or neopentyl glycol;
- b2c) optionally further components as component B2C, preferably adipic acid or carbonyl diimidazole (CDI); and
- 10 b2d) optionally further additives as component B2D.

Preferably, the insecticide composition comprises at least one acrylic binder (component B1) as defined before.

- 15 In a preferred embodiment the insecticide composition of the present invention comprises:
- a) 0.1 to 45 % by weight, preferably 0.5 to 30% by weight, more preferably 1 to 25 % by weight of at least one N-arylhydrazine derivative of formula I (component A), and
- 20 b1) 55 to 99 % by weight, preferably 70 to 98 % by weight, more preferably 75 to 90 by weight of at least one acrylic binder (component B1), and/or
- b2) 55 to 99 % by weight, preferably 70 to 98 % by weight, more preferably 75 to 90 by weight of at least one polyurethane and/or polyisocyanurate (component B2),
- 25 wherein the sum of the components is 100 % by weight of solids content of the insecticide composition.

Preferably, the insecticide composition comprises at least one acrylic binder (component B1) as defined before.

- 30 In a further preferred embodiment the insecticide composition comprises the following components, based on the solids content of the composition
- a) 20 to 70 % by weight, preferably 25 to 65 % by weight, more preferably 30 to 65 % by weight of at least one N-arylhydrazine derivative of formula I (component A),
- 35 and
- b1) 30 to 80 % by weight, preferably 35 to 75 % by weight, more preferably 35 to 70 by weight of at least one acrylic binder (component B1); and/or
- b2) 30 to 80 % by weight, preferably 35 to 75 % by weight, more preferably 35 to 70
- 40 by weight of at least one polyurethane and/or polyisocyanurate (component B2),

wherein the sum of the components is 100 % by weight of solids content of the insecticide composition.

Preferably, the insecticide composition comprises at least one acrylic binder (component B1) as defined before.

Preferred non-living materials, N-arylhydrazine derivatives of formula I and acrylic binders (component B1) and polyurethane and/or polyisocyanurate binders (component B2) as well as preferred amounts of said components in the insecticide compositions of the present invention are mentioned before.

Insecticide compositions

The insecticide compositions of the present invention may be aqueous compositions comprising water or dry compositions, e.g. compositions which do not comprise water.

In a preferred embodiment the ready-to-use insecticide compositions are aqueous compositions, preferably comprising 55 to 97 % by weight, more preferably 85 to 95 % by weight of water, and 3 to 45 % by weight, preferably 5 to 15 % by weight of solids, based on the total of the components in the insecticide compositions of the present invention, wherein the total is 100 % by weight. The solids are preferably selected from the group consisting of at least one N-arylhydrazine of formula I as component A as defined above, and at least one polymeric binder as component B as defined above, and optionally at least one fixative agent as component C as defined below, and optionally further components depending on the use of the final product as defined above.

The treatment baths from which the insecticide compositions are applied to the non-living material are preferably aqueous formulations comprising 95 to 99.5 % by weight, preferably 95 to 99 % by weight, more preferably 97 to 99 % by weight of water, and 0.5 to 5 % by weight, preferably 1 to 5 % by weight of solids, based on the total of the components in the insecticide compositions of the present invention. The solids are preferably selected from the group consisting of at least one N-arylhydrazine of formula I as component A as defined above, and at least one polymeric binder as component B as defined above, and optionally at least one fixative agent as component C as defined below, and optionally further components depending on the use of the final product as defined above.

Depending on the use of the final product the insecticide composition of the present invention may further comprise one or more components selected from water, preservatives, detergents, fillers, impact modifiers, anti-fogging agents, blowing agents, clarifiers, nucleating agents, coupling agents, conductivity-enhancing agents (anti-

79

stats), stabilizers such as anti-oxidants, carbon and oxygen radical scavengers and peroxide decomposing agents and the like, flame retardants, mould release agents, agents having UV protecting properties, optical brighteners, spreading agents, anti-blocking agents, anti-migrating agents, foam-forming agents, anti-soiling agents, thickeners, further biocides, wetting agents, plasticizers and film forming agents, adhesive or anti-adhesive agents, optical brightening (fluorescent whitening) agents, fragrance, pigments and dyestuffs.

Suitable anti-foam agents are for example silicon anti-foam agents. Suitable UV-protecting agents for protecting UV-sensitive insecticides and/or repellents are for example para-aminobenzoic acids (PABA), octylmethoxysinameth, stilbenes, styryl or benzotriazole derivatives, benzoxazol derivatives, hydroxy-substituted benzophenones, salicylates, substituted triazines, cinnamic acid derivatives (optionally substituted by 2-cyano groups), pyrazoline derivatives, 1,1'-biphenyl-4,4'-bis-2-(methoxyphenyl)-ethenyl or other UV protecting agents. Suitable optical brighteners are dihydroquinolinone derivatives, 1,3-diaryl pyrazoline derivatives, pyrenes, naphthalic acid imides, 4,4'-di-styryl biphenylene, 4,4'-diamino-2,2'-stilbene disulphonic acids, cumarin derivatives and benzoxazole, benzisoxazole or benzimidazole systems which are linked by -CH=CH-bridges or other fluorescent whitening agents.

Typical pigments used in the insecticide compositions of the present invention are pigments which are used in pigment dyeing or printing processes or are applied for the coloration of plastics and are known by a person skilled in the art.

Pigments may be inorganic or organic by their chemical nature. Inorganic pigments are mainly used as white pigments (e.g., titanium dioxide in the form of rutile or anatase, ZnO, chalk) or black pigments (e.g., carbon black). Colored inorganic pigments may be used as well but are not preferred because of potential toxicologic hazards. For imparting color, organic pigments or dyestuffs are preferred. Organic pigments may be mono or disazo, naphthol, benzimidazolone, (thio) indigoid, dioxazine, quinacridone, phthalocyanine, isoindolinone, perylene, perinone, metal complex or diketo pyrrole pyrrole type pigments. Pigments may be used in powder or liquid form (i.e., as a dispersion). Preferred pigments are Pigment Yellow 83, Pigment Yellow 138, Pigment Orange 34, Pigment Red 170, Pigment Red 146, Pigment Violet 19, Pigment Violet 23, Pigment Blue 15/1, Pigment Blue 15/3, Pigment Green 7, Pigment Black 7. Other suitable pigments are known to a person skilled in the art.

Typical dyestuffs which may be used in the present invention are vat dyes, cationic dyes and disperse dyes in powder or liquid form. Vat dyes may be used as pigments or following the vatting (reduction) and oxidation procedure. Using the vat pigment form is preferred. Vat dyes may be of the indanthrone type, e.g. C.I. Vat Blue 4, 6 or 14; or of

the flavanthrone type, e.g. C.I. Vat Yellow 1; or of the pyranthrone type, e.g. C.I. Vat Orange 2 and 9; or of the isobenzanthrone (isoviolanthrone) type, e.g. C.I. Vat Violet 1; or of the dibenzanthrone (violanthrone) type, e.g. C.I. Vat Blue 16, 19, 20 and 22, C.I. Vat Green 1, 2 and 9, C.I. Vat Black 9; or of the anthraquinone carbazole type, e.g. C.I. Vat Orange 11 and 15, C.I. Vat Brown 1, 3 and 44, C.I. Vat Green 8 and C.I. Vat Black 27; or of the benzanthrone acridone type, e.g. C.I. Vat Green 3 and 13 and C.I. Vat Black 25; or of the anthraquinone oxazole type, e.g. C.I. Vat Red 10; or of the perylene tetra carbonic acid diimide type, e.g. C.I. Vat Red 23 and 32; or imidazole derivatives, e.g. C.I. Vat Yellow 46; or amino triazine derivatives, e.g. C.I. Vat Blue 66. Other suitable vat dyes are known by a person skilled in the art.

Typical disperse and cationic dyestuffs are known by a person skilled in the art.

If cellulosic substrates are employed as non-living material, said cellulosic substrates are preferably dyed with vat, direct, reactive or sulphur dyestuffs.

In a further embodiment the insecticide compositions of the present invention are insecticide compositions as mentioned before comprising at least one pigment and/or at least one dyestuff. The insecticide compositions of the present invention preferably comprise 10 to 300 % by weight, more preferably 20 to 150 % by weight of the pigment and/or dyestuff relating to the total weight of the solids content of the insecticide and/or repellent.

The non-living material, for example textile material or plastics material, according to the present invention and by use of a composition as described in the present invention may be impregnated locally when the composition is delivered in the form of a kit comprising the ingredients of the insecticide composition in a handy form. In a further embodiment the present invention therefore relates to an insecticide composition as described in the present invention which is provided as a kit for impregnation by the end-user or in a local factory. In a preferred embodiment the kit is adapted for preparing a solution or emulsion by adding water. The ingredients of the kit may accordingly be in form of a dry composition such as a powder, a capsule, a tablet, or an effervescent tablet. In a further embodiment, the kit comprises an emulsion wherein water is added by the end-user or in a local factory. The emulsion may be a micro-emulsion, which is generally very stable. The emulsion may be embodied in a capsule.

The kit comprises at least the following ingredients:

- a) at least one N-arylhydrazine derivative of formula I, and
- b) at least one polymeric binder; preferred polymeric binders are described in the present invention.

Preferred N-arylhydrazine derivatives as well as preferred polymeric binders are already mentioned in the present invention. The kit may contain further ingredients as mentioned above, especially one or more compounds selected from preservatives, detergents, stabilizers, agents having UV-protecting properties, optical brighteners, spreading agents, anti-migrating agents, foam-forming agents, wetting agents, anti-soiling agents, thickeners, further biocides, plasticizers, adhesive agents, fragrance, pigments and dyestuffs. Preferred kits comprise beside the N-arylhydrazine derivative and the polymeric binder at least one pigment and/or at least one dyestuff. Preferred pigments and dyestuffs are mentioned before.

In a further embodiment the present invention relates to an impregnated non-living material for combating of an insect comprising

- a) at least one N-arylhydrazine derivative of formula I, and
- b) at least one polymeric binder; preferred polymeric binders are described in the present invention..

Preferred N-arylhydrazine derivatives of formula I and preferred polymeric binders are mentioned before. Preferred non-living materials are also mentioned before.

A typical amount of N-arylhydrazine derivative of formula I in the impregnated non-living material is from 0.01 to 10 % (dry weight) of the (dry) weight of the non-living material dependent on the insecticidal efficiency of the N-arylhydrazine derivative of formula I. A preferred amount is between 0.05 and 7 % by weight of the non-living material depending on the N-arylhydrazine derivative of formula I.

A typical amount for the polymeric binder is from 0.001 to 10 % by weight (dry weight) of the (dry) weight of the non-living material. As a rule, the higher amount the N-arylhydrazine derivative of the specific type to be added, the higher the concentration of the polymeric binder so that the ratio between N-arylhydrazine derivative and binder is approximately constant with a value depending on the insecticidal and migratory ability of the N-arylhydrazine derivative. Preferred amounts of polymeric binder are from 0.1 to 5 % by weight, more preferably 0.2 to 3 % by weight of the (dry) weight of the non-living material.

In a further embodiment, the impregnated non-living material according to the present invention further comprises one or more components selected from preservatives, detergents, stabilizers, agents having UV-protecting properties, optical brighteners, spreading agents, anti-migrating agents, foam-forming agents, wetting agents, anti-soiling agents, thickeners, further biocides, plasticizers, adhesive agents, pigments and dyestuffs. Suitable examples of the components mentioned above are known by a person skilled in the art.

82

In a further embodiment of the present invention the impregnated non-living material comprises besides the at least one N-arylhydrazine derivative of formula I and the at least one polymeric binder as described before at least one pigment and/or at least one dyestuff. The amount of the at least one pigment is in general from 0.05 to 10 % by weight, preferably 0.1 to 5 % by weight, more preferably 0.2 to 3.5 % by weight of the (dry) weight of the non-living material. The amount of the at least one dyestuff is in general from 0.05 to 10 % by weight, preferably 0.1 to 5 % by weight, more preferably 0.2 to 3.5 % by weight of the (dry) weight of the non-living material. The non-living material comprises preferably either at least one pigment or at least one dyestuff. Suitable pigments and dyestuffs are mentioned before.

Process for impregnation of a non-living material

- 15 In a further embodiment, the present invention relates to a process for impregnation of a non-living material, for example a textile material or plastics material, comprising
- i) forming an aqueous formulation or a melt, wherein an aqueous formulation is preferred, comprising at least one N-arylhydrazine derivative of formula I and at least one polymeric binder, preferably a polymeric binder as defined in the present invention, and optionally further ingredients;
 - ii) applying the aqueous formulation to the non-living material by
 - 25 iia) passing the non-living material through the aqueous formulation;
or
 - iib) bringing the non-living material in contact with a roller that is partly or fully dipped into the aqueous formulation and drawing the aqueous formulation to the side of the non-living material in contact with the roller,
or
 - 30 iic) double-side coating of the non-living material
or
 - iid) spraying the aqueous formulation onto the non-living material, wherein the spraying is carried out with any suitable device for spraying by hand or automatically, for example with an aerosol can or devices usually used in a
35 factory;
or
 - iie) applying the aqueous formulation in form of a foam;
or
 - iif) submerging the non-living material into the aqueous formulation;
40 or
 - iig) brushing the aqueous formulation onto or into the non-living material ;

or

iih) pouring the aqueous formulation onto the non-living material ;

or

applying the melt by calandering or with a doctor-blade;

5

iii) optionally removing surplus aqueous formulation or surplus melt; and

iv) drying and/or curing the non-living material .

10

In the context of the present invention an aqueous formulation may be a solution, an emulsion or a suspension/dispersion.

15

The aqueous formulation or the melt preferably comprises the insecticide composition as disclosed in the present invention, which is preferably employed in form of an aqueous formulation.

20

In the context of the present invention "impregnation" is a process for applying the insecticide composition. This process may include a process for curing the applied insecticide composition to achieve a coating onto the non-living material, if desired. An "impregnated non-living material" is a material onto which the insecticide composition is applied. The "impregnated non-living material" may be coated by curing the applied insecticide composition, if desired.

25

The insecticide composition of the present invention may also be applied onto the non-living material by transfer printing, inkjet printing, a screen process, and powder printing.

30

Suitable non-living materials are mentioned before. It is possible to impregnate the non-living material, for example the textile or plastics material, in form of its finished product (end of line treatment, discontinuous treatment). In this case no further pass is necessary after impregnation. However, it is also possible to impregnate the non-living material, for example the textile or plastics material, in form of a yarn or fibers, which have to be further processed after impregnation to obtain the desired finished product (in line treatment). Preferred N-arylhydrazine derivatives of formula I used are also defined before as well as preferred polymeric binders.

35

The discontinuous treatment may be performed in factories, in local treatment centers (local factories) or even with mobile equipment which is e.g. mounted on trucks or pickups (e.g. in re-treatment antimalaria campaigns). The discontinuous treatment may be done on new (untreated non-living materials, for example textile materials or plastics materials, preferably nettings, in use or made-up form (preferably as nets)) or on used

40

84

non-living materials, for example textile materials or plastics materials (preferably nets), preferably after washing.

5 It is one advantage of the present invention that the impregnation is carried out in an aqueous formulation or in a melt. It is not necessary to add any organic solvents. In a preferred embodiment of the present invention the treatment bath is an aqueous formulation which does not comprise any further solvents, especially no organic solvents.

10 It is advantageous to avoid the use of organic solvents because the non-living material, for example the textile material or plastics material of the present invention may be used in close contact to the human body. The non-living material, for example textile material or plastics material, impregnated by the method of the present invention does not comprise any organic solvent residue which is beneficial both from a human toxicological and an ecological point of view.

15 The aqueous formulation or the melt employed in the impregnation process may further comprise one or more ingredients selected from the group consisting of preservatives, detergents, stabilisers, agents having UV-protecting properties, spreading agents, anti-migrating agents, foam-forming agents, wetting agents, anti-soiling agents, thickeners, 20 further biocides, plasticizers, adhesive agents, fragrance, pigments and dyestuffs.

In a further embodiment the aqueous formulations or the melts employed for impregnation of the non-living material comprise in addition to the at least one N-arylhydrazine derivative of formula I and the at least one polymeric binder at least one pigment 25 and/or at least one dyestuff. These aqueous formulations or melts are suitable for impregnation of the non-living material with at least one N-arylhydrazine derivative and additionally coloring the non-living material at the same time. Many of the non-living material which are impregnated with at least one N-arylhydrazine derivative are preferably colored. With the process of the present invention it is possible to color and 30 impregnate the non-living material with an N-arylhydrazine derivative at the same time. The method of the present invention is therefore very economical, because the coloring and impregnation with an N-arylhydrazine derivative is carried out in one step.

35 In a further embodiment of the present invention the present invention therefore relates to a process for impregnation of a non-living material as described before, wherein the dyeing of the non-living material is carried out simultaneously with the impregnation of the non-living material, wherein an aqueous formulation is formed further comprising at least one dyestuff and/or at least one pigment.

40 Suitable amounts of pigments are in general 0.01 to 20 % by weight, preferably 0.1 to 10 % by weight, more preferably 0.2 to 5 % by weight, based on the weight of the

aqueous formulation used for impregnation. Suitable dyestuffs are employed in general in an amount of from 0.01 to 20 % by weight, preferably 0.1 to 10 % by weight, more preferably 0.2 to 5 % by weight, based on the weight of the aqueous formulation used for impregnation.

5

Step i) Forming an aqueous formulation comprising at least one N-arylhydrazine derivative of formula I and at least one polymeric binder and optionally further ingredients

10 The aqueous formulation is formed by mixing all ingredients necessary for impregnation of the non-living material with water. The aqueous formulation is generally formed at temperatures of from 10 to 70 °C, preferably 15 to 50 °C, more preferably 20 to 40 °C. Suitable aqueous formulations comprise an insecticide composition for application to a non-living material as described in the present invention.

15

Step ii) Applying the aqueous formulation comprising at least one N-arylhydrazine derivative of formula I and at least one polymeric binder and optionally further ingredients to the non-living material

20 *Step iia)*

The insecticide composition is applied by passing the non-living material through the aqueous formulation. This step is known by a person skilled in the art as padding. In a preferred embodiment the non-living material is completely submerged in the aqueous
25 treatment liquor (aqueous formulation) either in a trough containing the liquor or passed through the treatment bath (aqueous formulation) which is held between two horizontally oriented rollers.

In accordance with the invention, the non-living material may either be passed through
30 the aqueous formulation or the aqueous formulation may be passed through the non-living material. These processes are preferred for impregnating open-width material, especially textile or plastics material, which is later tailored into nets. For small-scale production or re-impregnating of non-treated nets, use of a simple hand-held roller might be sufficient.

35

Step iib)

It is further possible to apply the aqueous formulation onto the non-living material by one-side only-coating applications methods. Suitable one-side only-coating application
40 methods are for example knife-/doctor-blade-coating, roller coating or screen-printing. By this methods it is possible to impregnate only one side of the non-living material

86

which is advantageous, if e.g. direct contact of the human skin with insecticide-treated material is to be avoided.

5 Knife-/doctor-blade-coating systems are for example knife-over-air-systems, knife-over-roller systems, knife-over-table systems or knife-over-rubber-belt systems. Further knife coating systems are for example commabar or Mayerbar knife systems.

10 Roller-coating systems are for example kiss-coating systems with one, two, three or more rollers, reverse-roll-coater systems and raster roll systems. In these roller-coating systems at least one roller is partly dipped into the aqueous formulation thus applying the aqueous formulation to the side of the non-living material in contact with the roller (kiss-rolling).

15 Screen-printing systems are for example rotary-screen printing systems and flat-screen printing systems. With these applications methods a dot coating or a full-surface coating can be applied to the non-living material, for example by using an additional whisper-blade behind the rotary-screen.

20 A person skilled in the art will adjust the viscosity of the aqueous formulation used by applying thickeners where appropriate.

Step iic)

25 It is further possible to apply the aqueous formulations to the non-living material by double-side coating application methods, for example double-side knife-coating systems, foulard with two air-knives or foulard with squeezing rollers.

30 By using the double-side-knife-coating system or by passing two times through a one-side-only coating system, it is possible to apply the aqueous formulation only to the surfaces of both sides of the non-living material and thus to reduce the quantity of the aqueous formulations needed for a certain effect.

Step iid) and step iie)

35 It is further possible to apply the aqueous formulation by spraying the solution or emulsion onto the non-living material. Further it is possible, to apply the emulsion in the form of a foam which is applied to the non-living material. A foam comprises less water than the solution or emulsion mentioned above. The drying process may therefore be very short.

40

Step iif), iig) and step iih)

It is further possible to apply the aqueous formulation onto the non-living material by submerging the non-living material into the aqueous formulation, brushing the aqueous
5 formulation onto or into the non-living material, or pouring the aqueous formulation onto the non-living material. Said methods are known by a person skilled in the art.

Impregnation of the non-living material in step iia), iib), iic), iid), iie), iif), iig), or iih) is carried out at temperatures of in general from 10 to 70 °C, preferably 15 to 50 °C, more
10 preferably 20 to 40 °C.

Step iii) Optionally removing the surplus aqueous formulation

The surplus aqueous formulation is usually removed by squeezing the non-living material, for example the textile material or plastics material, preferably by passing the non-living material rollers as known in the art, preferably by means of doctor blade, thus
15 achieving a defined liquor uptake. The squeezed-off liquor is usually re-used.

The surplus aqueous formulation may alternatively be removed by centrifuging or vacuum suction.
20

Step iv) Drying and/or curing the non-living material

The drying is in general carried out temperatures below 200 °C. Preferred temperatures are from 50 to 170 °C, more preferably from 70 to 150 °C. The temperature
25 choice is a function of the evaporation temperature and mobility of the insecticide in the formulation.

It should be noted that the drying process may be a passive drying as the process may be carried out in rather hot climates. An active drying process would normally be performed during high scale processing.
30

After or simultaneously to the drying, the impregnated non-living material is optionally finally cured and/or fixated. A person skilled in the art knows how to carry out a curing and/or fixation. The curing process is in general carried out at a temperature which
35 may be higher than the drying temperature. Preferred temperatures for curing are 60 to 170 °C, preferably 70 to 170 °C, more preferably 80 to 150 °C. Drying and curing can be advantageously be performed during one single process, e.g. in stenters with different compartments which can be heated to different temperatures. If a reactive
40 crosslinking agent is used temperatures may be lower, e.g. 30 to 130°C, preferably 30 to 100°C.

88

The drying and/or curing may for example be achieved in any equipment usually applied in non-living mills for these purposes, such as stenters, loop dryers, hotflues, tumble dryers, pad steam machines etc. In one embodiment of the present invention, equipment for continuous drying and/or curing is applied. In another embodiment of the present invention, equipment for discontinuous (batch-wise) drying and/or curing is used. Such equipment may comprise rotary or tumble dryers used in professional laundries, combined laundry/dryers which may be heated to the treatment temperatures, e.g. jeans stone-wash. The treatment chemicals may be added as a liquid or be sprayed onto the netting material and then brought to a homogeneous distribution by rotating the wet material before or during drying/curing. The treatment liquor may be added in excess if it is possible to remove the excess liquor e.g. by centrifuging. A person skilled in the art will be aware that treatment times might be longer than in the continuous process at the same temperature.

The curing process may also include or consist of passing the non-living material, for example the textile material or plastics material, by a heated surface under pressure such as an iron or a heated roller. During drying processes and curing the non-living material is preferably mechanically fixated in a way to prevent change of the form e.g. shrinkage or dimensional deformation. Further, it is prevented that the N-arylhydrazine derivative is washed out. The curing and/or fixation may be alternatively carried out by a dual-cure process combining heat and UV-light or only by UV-light. Suitable processes are known by a person skilled in the art.

The polymeric binder may advantageously be applied with a fixative agent for improved attachment of the N-arylhydrazine derivative on the non-living material. The fixative agent may comprise free isocyanate groups.

Suitable fixative agents are for example isocyanates or isocyanurates comprising free isocyanate groups. Preferably the isocyanurates are based on alkylene diisocyanates having from 4 to 12 carbon atoms in the alkylene unit, like 1,12-dodecane diisocyanate, 2-ethyltetramethylene diisocyanate-1,4, 2-methylpentamethylene diisocyanate-1,5, tetramethylene diisocyanate-1,4, lysinester diisocyanate (LDI), hexamethylene diisocyanate-1,6 (HMDI), cyclohexane-1,3-and/or-1,4-diisocyanate, 2,4-and 2,6-hexahydro-toluylene diisocyanate as well as the corresponding isomeric mixtures 4,4'-2,2'- and 2,4'-dicyclohexylmethane diisocyanate as well as the corresponding mixtures, 1-isocyanato-3,3,5-trimethyl-5-isocyanatomethyl cyclohexane (IPDI), 2,4- and/or 2,6-toluylene diisocyanate, 4,4'-, 2,4' and/or 2,2'-diphenylmethane diisocyanate (monomeric MDI), polyphenylpolymethylene polyisocyanate (polymeric MDI) and/or mixtures comprising at least 2 of the isocyanates mentioned before. More preferably the isocyanurates are based on hexamethylene diisocyanate-1,6 (HMDI).

More preferably the isocyanurate is a isocyanurate which is hydrophilized with a polyalkylene oxide based on ethylene oxide and/or 1,2-propylene oxide, preferably polyethylene oxide.

5

The isocyanurate used as fixative agent can be prepared by methods known in the art. Preferably 5 to 25 % by weight, more preferably 7 to 20 % by weight, most preferably 10 to 15 % by weight of the isocyanate groups based on the amount of isocyanate used as starting material for the preparation of the isocyanurate are free isocyanate groups.

10

Most preferably the isocyanurate used as fixative agent is dissolved in a polar aprotic solvent, e.g. THF, DMF or propylene or ethylene carbonate.

15

The most preferred fixative agent used is an isocyanurate based on HMDI which are hydrophilized with a polyethylene oxide and which is dissolved in propylene carbonate (70 % by weight of HMDI in 30 % by weight of propylene carbonate). The amount of free isocyanate groups is 11 to 12 % by weight, based on the amount of isocyanate used as starting material for the preparation of the isocyanurate.

20

The insecticide composition preferably comprises the following components, based on the solids content of the composition, if a fixative agent is used:

- a) 20 to 70 % by weight, preferably 25 to 65 % by weight, more preferably 30 to 65 % by weight of at least one N-arylhydrazine derivative of formula I (component A),
- and
- b) 29 to 72 % by weight, preferably 34 to 70 % by weight, more preferably 33 to 66 % by weight of at least one polymeric binder (component B) as defined above
- c) 1 to 8 % by weight, preferably 1 to 5 % by weight, more preferably 2 to 4 % by weight of at least one fixative agent (component C);

25

wherein the sum of the components is 100 % by weight of solids content of the insecticide composition.

30

Preferred fixative agents are mentioned before.

35

As described above, the solution or emulsion may further comprise one or more components selected from water, preservatives, detergents, fillers, impact modifiers, anti-fogging agents, blowing agents, clarifiers, nucleating agents, coupling agents, conductivity-enhancing agents (antistats), stabilizers such as anti-oxidants, carbon and oxygen radical scavengers and peroxide decomposing agents and the like, flame retardants, mould release agents, agents having UV protecting properties, spreading agents, anti-blocking agents, anti-migrating agents, foam-forming agents, anti-soiling

40

agents, thickeners, further biocides, wetting agents, plasticizers, adhesive or anti-adhesive agents, optical brightening (fluorescent whitening) agents, fragrance, pigments and dyestuffs.

- 5 The process may also involve using the kit as described before, accordingly, the impregnation process may be carried out by the end-user in a low-scale process or in a local factory. The present invention therefore relates to a process for impregnating a non-living material as described before, wherein the impregnating composition is provided as a kit for impregnation by the end-user or in a local factory.

10

In a further embodiment of the present invention the impregnation process which comprises applying an insecticide composition as described before may also take place before the non-living material is further processed, for example fibers are woven or knitted.

15

In a further embodiment the invention relates to a process for coating a non-living material by applying a composition comprising at least one N-arylhydrazine derivative of formula I and at least one polymeric binder as defined in the present invention to the non-living material. The coating is preferably carried out in a doctor-blade process. The process conditions are known by a person skilled in the art.

20

Preferred compositions for coating a non-living material and preferred further ingredients of the composition are already mentioned above.

- 25 In a further embodiment the present invention relates to the use of an insecticide composition of the present invention for impregnation of a non-living material. Preferred insecticide compositions as well as preferred non-living materials are mentioned before. Most preferably the non-living material is a netting made from or comprising as the main component polyester, preferably polyethylene terephthalate.

30

Examples

Binder (example A):

- 35 *A) Preparation of polymer dispersions*

General procedure:

- 250 g of water and 3 g of a styrene seed (33 % by weight) having a medium particle diameter of 30 nm are heated to 85 °C and 5 % by weight of feed 2 are added. After 10 min. addition of feed 1 comprising the monomers mentioned below and feed 2 is started.

40

91

Feed 2 comprises 3.0 g sodiumperoxidsulfate dissolved in 39.9 g of water.

The composition of feed 1 is listed in table 1.

Feed 1 and 2 are added in 3 h, and it was polymerized for further 0.5 h.

92

Table 1: Composition of feed 1 in % by weight pphm (parts per hundred monomers)

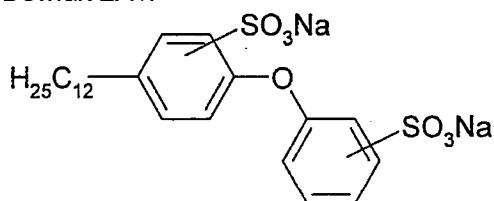
Monomer compositions	MMA	S	AN	EHA	BA	EA	HPMA	GMA	MaMol	AMol	AM	AS	FI-1	BMA-Acac
A 1	27.0			3.1	65.0						2.0	1.0	1.9	
A 2	23.9	5.0		5.3	60.0						1.2	0.6		4.0
A 3		16.6		30.0	30.0	20.0				3.0		0.4		
A 4	25.7	5.0		5.3	60.0				3.5			0.5		
A 5		14.7	11.0		70.0				3.5		0.5	0.3		
A 6	30.0	13.0	8.0		45.2					3.0	0.5	0.3		
A 7	30.0	13.0	8.0		44.5						0.5	0.3		3.7
A 8	33.0				60.0	3.9					1.0	0.5	1.6	
A 9	20.0	20.0		17.0	23.0	15.3			3.5			1.2		
A 10	20.0	20.0		17.0	23.0	15.3					0.4	0.3		4.0
A 11	10.0	10.0			25.5	50.0	2.5					2.0		
A 12	10.0	10.0			25.5	47.7	2.5	3.5			0.7	0.1		
A 13		10.0	11.0		60.0	14.7		4.0			0.2	0.1		
A 14		20.0	8.0		55.0	12.5	3.0					1.5		
A 15	26.0		13.0		57.0				3.0			1.0		
A 16	15.0		13.0		68.0				3.0			1.0		
A 17			16.0		81.0				2.0			1.0		

The amount of initiator sodium peroxodisulfate is 0.3 parts by weight, the emulsifier comprises 0.4 parts by weight of Dowfax 2A1 (Dow) und 0.6 parts by weight of Lumiten IRA (BASF AG), relating to 100 parts by weight of the monomer composition of table 1.

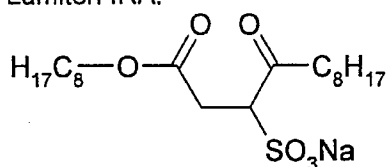
5 Abbreviations:

- MMA: methyl methacrylate
 S: styrene
 AN: acrylic nitril
 10 EA: ethyl acrylate
 EHA: 2-ethylhexylacrylate
 BA: n-butyl acrylate
 FI: copolymerizable benzophenone having an acrylic group
 GMA: glycidylmethacrylate
 15 BMA-Acac: bitandiolmonoacrylate acetylacetate
 Amol: N-methylol acrylamide
 MAMol: N-methylol methacrylamide
 HPMA: hydroxypropyl methacrylate
 AS: acrylic acid
 20 AM: acrylic amide

Dowfax 2A1:



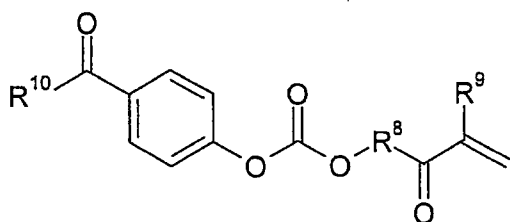
Lumiten IRA:



25

Examples A1 and A8

Aqueous polymer dispersions comprising FI – 1 polymerizable photo initiator which is later useful as crosslinking agent is a photo initiator of formula



wherein

R⁸ is an organic radical having from 1 to 30 carbon atoms,

R⁹ is H or a methyl group, and

5 R¹⁰ is a phenyl group which is optionally substituted or a C₁- to C₄-alkyl group.

Examples of use (example B)

10 The long-lasting insecticidal treatment was performed with aqueous dispersions according to examples A1 - A17 on commercially available white polyester netting material (fiber titer 75 denier, 156 mesh, weight 28-32 g/m²) without prior washing. The aqueous treatment baths were prepared by mixing the aqueous dispersions with emulsions of N-ethyl-2,2-dimethylpropionamide-2-(2,6-dichloro- α,α,α -trifluoro-p-tolyl)-hydrazone and N-ethyl-2,2-dichloro-1-methylcyclo-propanecarboxamide-2-(2,6-

15 dichloro- α,α,α -tri-fluoro-p-tolyl)hydrazone, respectively, setting pH with buffer solutions and adding a fixative (if needed). The concentrations of the treatment baths were adjusted according to the liquor uptake possible (LU between 60 and 100 %). The treatment baths were applied by using a padder-stenter equipment on a laboratory scale (Mathis AG, Switzerland). The netting material is fully immersed into the treatment bath

20 and excess liquor is removed by passing it through cylinders which move in counter-direction. By choosing a defined distance between these cylinders (and thus a defined pressure) the liquor uptake can be controlled. The liquor uptake is measured by weighing an impregnated piece of netting and subtracting the weight of the dry, untreated netting and is given as % weight of liquor on weight of netting. The drying/curing step

25 was performed in a laboratory stenter which allows to control the temperature and time of the treatment.

The treated nettings have been washed different times. The washing was carried out by the " *Montpellier washing procedure*" (as described in the annex WHO PVC,

30 3/07/2002 " Evaluation of wash resistance of long-lasting insecticidal nets"): Net samples are washed individually in beakers containing 0.5 L deionised water and 2 g/L soap (pH 10-11) at 30 °C in a water bath shaken for 10 minutes in clean water at 155 movements per minute. The soap used comprises (among further components like etidronic acid and sodium hydroxide or coconut acid, tetra sodium EDTA and limonene)

35 the following ingredients: Sodium tallowate, water, sodium palm kernelate or sodium cocoate, perfume, glycerol, sodium chloride and some dyestuff (C.I. 77891).

98

Samples were bioassayed according to the cone testing procedure described below.

Testing procedure:

- 5 The testing follows the basic guidelines of WHO cone testing procedures with a few modifications. Cones (WHO cones (WHOPES 96.1): clear plastic cone structures (11 cm diam.) with a flat flange around the bottom edge and a hole at the apex) are held against treated net pieces (25 x 25 cm) via a hand-made manifold apparatus modeled
- 10 similarly to CDC (Centers for Disease Control and Prevention) methodology. The manifold device used is made by cutting four holes (9 cm diameter) in a plastic serving tray (30.5 x 41.0 cm, Consolidated Plastics). An unmodified tray of the same dimensions acts as a base. Onto the surface of the base tray two pieces of blotter paper are placed, cut to fit inside the tray. A piece of treated netting is then placed onto the blot-
- 15 ter paper followed by four WHO cones placed to roughly correspond to the positioning of the holes cut in the manifold (top) tray. This top tray is then placed over the cones so they pass through the holes. The top tray is then securely fastened to the base tray using four large binder clips. The blotter paper helps to ensure a reasonably tight fit of the cones to the netting. Mixed sex mosquitoes, 1-5 days old, are removed from a
- 20 rearing cage with an aspirator and ca. 5 mosquitoes placed into each cone. A lab timer is started after the introduction of insects into the first cone with each cone supplied with mosquitoes ca. 15 seconds apart, taking one minute to fill all the cones. Each cone is plugged with a rubber stopper immediately after introduction of the insects. Mosquitoes are held in each cone for three minutes where each insect typically rests
- 25 on the netting surface (if treatment is not strongly repellent). If any mosquito rests on the wall of a cone then the cone can be tapped gently to relocate the insect to the netting. After three minutes, the insects are all removed by aspirator and placed into a plastic holding cup, combining mosquitoes from all four cones, which represent a single replicate. Four replicates of each treatment are recommended. The holding cup con-
- 30 sists of a clear plastic cup (9 cm tall x 6.5 cm wide) with a plastic screw-on lid. A 1 cm hole in the lid is used to insert the aspirator for insect deposition. One set of mosquitoes from each cone is collected and deposited into the holding container at a time. Between insertions of the aspirator tip into the container lid, an overhead transparency marker is used to plug the hole to prevent insect escape. After all four cones have
- 35 been emptied of insects into the holding container, the hole is then plugged with a cotton dental wick soaked with 10% sugar water. The end of the wick sticking out of the cup should have the end manually flattened somewhat to ensure that it doesn't fall into the cup and allow mosquito escape. Knockdown (KD) data are generally taken from the pooled mosquitoes at 60 minutes and 24-hours. A 30-minute (or other) reading can be
- 40 included if deemed necessary. For speed of knockdown, the mosquito can be left in the cone and the time to KD recorded for each individual mosquito. Each KD mosquito is

96

removed as it goes down to prevent recounting that insect if it once again flies. All mosquitoes are then held as described previously for a 24-hour Mortality count.

Results

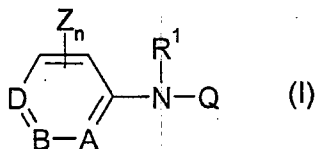
5

The nettings treated with an insecticide composition comprising a binder of example A and a N-arylhydrazine derivative of formula Ia-I or Ia-II show an activity (knockdown, mortality) after washing of the nettings.

Claims:

1. An insecticide composition for application to a non-living material which composition comprises a mixture including

a) at least one N-arylhydrazine derivative of formula I as component A,



wherein

A is C-R² or N;

B is C-R³ or N;

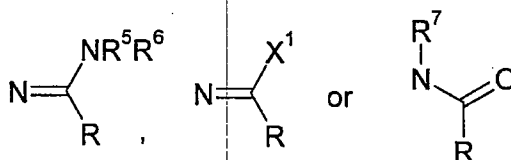
D is C-R⁴ or N;

with the proviso that at least one of A, B or D must be other than N;

Z is halogen, CN, NO₂, C₁-C₆-alkyl, C₁-C₆-haloalkyl, C₁-C₆-alkoxy or C₁-C₆-haloalkoxy;

n is an integer of 0, 1 or 2;

Q is



wherein

R is

hydrogen;

C₁-C₁₀-alkyl, optionally substituted with one or more halogens; C₃-C₆-

cycloalkyl; C₁-C₄-alkoxy; C₁-C₄-haloalkoxy; (C₁-C₄-alkyl)SO_x; (C₁-C₄-

haloalkyl)SO_x; phenyl, optionally substituted with one to three halogen, C₁-

C₄-alkyl, C₁-C₄-haloalkyl, C₁-C₄-alkoxy, C₁-C₄-haloalkoxy, (C₁-C₄-alkyl)SO_x,

(C₁-C₄-haloalkyl)SO_x, NO₂ or CN groups; phenoxy, optionally substituted

with one to three halogen, C₁-C₄-alkyl, C₁-C₄-haloalkyl, C₁-C₄-alkoxy, C₁-C₄-

haloalkoxy, (C₁-C₄-alkyl)SO_x, (C₁-C₄-haloalkyl)SO_x, NO₂ or CN groups;

C₃-C₁₂-cycloalkyl, optionally substituted with one or more halogens, C₁-C₆-

alkyl, C₁-C₆-haloalkyl, C₁-C₄-alkoxy, C₁-C₄-haloalkoxy, (C₁-C₄-alkyl)SO_x,

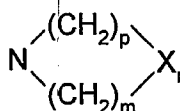
(C₁-C₄-haloalkyl)SO_x; phenyl, optionally substituted with one to three halo-

gen, C₁-C₄-alkyl, C₁-C₄-haloalkyl, C₁-C₄-alkoxy, C₁-C₄-haloalkoxy, NO₂ or

CN groups; phenoxy, optionally substituted with one to three halogen, C₁-

- C₄-alkyl, C₁-C₄-haloalkyl, C₁-C₄-alkoxy, C₁-C₄-haloalkoxy, NO₂ or CN groups;
- or
- phenyl, optionally substituted with one or more halogens, C₁-C₄-alkyl, C₁-C₄-haloalkyl, C₁-C₄-alkoxy, C₁-C₄-haloalkoxy, NO₂ or CN groups;
- or
- CR¹⁷R¹⁸R¹⁹;
- R¹⁷ and R¹⁸ are each independently C₁-C₆-alkyl, C₃-C₆-alkenyl, C₃-C₆-alkynyl, or C₃-C₆-cycloalkyl which may be substituted with 1 to 3 halogen atoms;
- R¹⁹ is hydrogen or C₁-C₆-alkyl;
- R¹ and R⁷ are each independently hydrogen or C₁-C₄-alkyl;
- R⁵ and R⁶ are each independently hydrogen;
- C₁-C₁₀-alkyl, optionally substituted with one or more halogen, hydroxy, C₁-C₄-alkoxy, (C₁-C₄-alkyl)SO_x, CONR⁸R⁹, CO₂R¹⁰, R¹¹, R¹²;
- C₃-C₆-cycloalkyl, optionally substituted with one to three halogen, C₁-C₄-alkyl, C₁-C₄-haloalkyl, C₁-C₄-alkoxy, C₁-C₄-haloalkoxy, NO₂ or CN groups;
- phenyl, optionally substituted with one or more halogen, C₁-C₄-alkyl, C₁-C₄-haloalkyl, C₁-C₄-alkoxy, C₁-C₄-haloalkoxy, NO₂ or CN groups;
- pyridyl, optionally substituted with one or more halogen, C₁-C₄-alkyl, C₁-C₄-haloalkyl, C₁-C₄-alkoxy, C₁-C₄-haloalkoxy, NO₂ or CN groups;
- C₃-C₁₀-alkenyl, optionally substituted with one or more halogen, hydroxy, C₁-C₄-alkoxy, (C₁-C₄-alkyl)SO_x, CONR⁸R⁹, CO₂R¹⁰, R¹¹, R¹²;
- C₃-C₆-cycloalkyl, optionally substituted with one to three halogen, C₁-C₄-alkyl, C₁-C₄-haloalkyl, C₁-C₄-alkoxy, C₁-C₄-haloalkoxy, NO₂ or CN groups;
- phenyl, optionally substituted with one or more halogen, C₁-C₄-alkyl, C₁-C₄-haloalkyl, C₁-C₄-alkoxy, C₁-C₄-haloalkoxy, NO₂ or CN groups;
- pyridyl, optionally substituted with one or more halogen, C₁-C₄-alkyl, C₁-C₄-haloalkyl, C₁-C₄-alkoxy, C₁-C₄-haloalkoxy, NO₂ or CN groups;
- C₃-C₁₀-alkynyl, optionally substituted with one or more halogen, hydroxy, C₁-C₄-alkoxy, (C₁-C₄-alkyl)SO_x, CONR⁸R⁹, CO₂R¹⁰, R¹¹, R¹²;
- C₃-C₆-cycloalkyl, optionally substituted with one to three halogen, C₁-C₄-alkyl, C₁-C₄-haloalkyl, C₁-C₄-alkoxy, C₁-C₄-haloalkoxy, NO₂ or CN groups;
- phenyl, optionally substituted with one or more halogen, C₁-C₄-alkyl, C₁-C₄-haloalkyl, C₁-C₄-alkoxy, C₁-C₄-haloalkoxy, NO₂ or CN groups;
- pyridyl, optionally substituted with one or more halogen, C₁-C₄-alkyl, C₁-C₄-haloalkyl, C₁-C₄-alkoxy, C₁-C₄-haloalkoxy, NO₂ or CN groups;
- C₃-C₁₂-cycloalkyl, optionally substituted with one or more halogen, hydroxy, C₁-C₄-alkoxy, (C₁-C₄-alkyl)SO_x, CONR⁸R⁹, CO₂R¹⁰, R¹¹, R¹²;

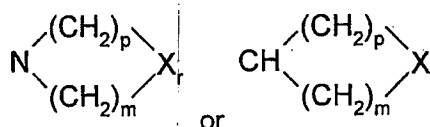
C₃-C₆-cycloalkyl, optionally substituted with one to three halogen, C₁-C₄-alkyl, C₁-C₄-haloalkyl, C₁-C₄-alkoxy, C₁-C₄-haloalkoxy, NO₂ or CN groups; phenyl, optionally substituted with one or more halogen, C₁-C₄-alkyl, C₁-C₄-haloalkyl, C₁-C₄-alkoxy, C₁-C₄-haloalkoxy, NO₂ or CN groups; pyridyl, optionally substituted with one or more halogen, C₁-C₄-alkyl, C₁-C₄-haloalkyl, C₁-C₄-alkoxy, C₁-C₄-haloalkoxy, NO₂ or CN groups; R⁵ and R⁶ may be taken together to form a ring represented by the structure



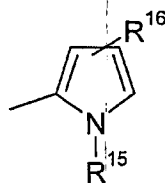
R², R³ and R⁴ are each independently hydrogen, halogen, CN, NO₂, (C₁-C₄-alkyl)SO_x, (C₁-C₄-haloalkyl)SO_x, C₁-C₆-alkyl, C₁-C₆-haloalkyl, C₁-C₆-alkoxy or C₁-C₆-haloalkoxy;

R⁸, R⁹ and R¹⁰ are each independently hydrogen or C₁-C₄-alkyl;

R¹¹ is NR¹³R¹⁴,



R¹² is



R¹³, R¹⁴, R¹⁵ and R¹⁶ are each independently hydrogen or C₁-C₄-alkyl;

X is O, S or NR¹⁵;

X¹ is chlorine, bromine or fluorine;

r is an integer of 0 or 1;

p and m are each independently an integer of 0, 1, 2 or 3, with the proviso that only one of p, m or r can be 0 and with the further proviso that the sum of p + m + r must be 4, 5 or 6;

x is an integer of 0, 1 or 2; or

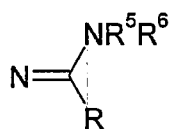
the enantiomers or the salts thereof; and

at least one polymeric binder, as component B.

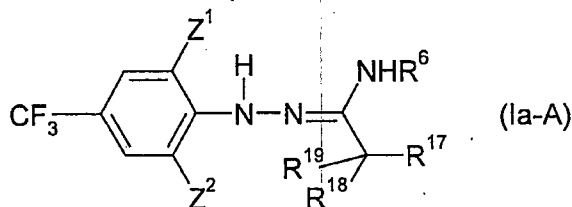
2. The insecticide composition as claimed in claim 1, wherein Q is

100

63



3. The insecticide composition as claimed in claim 1 or 2, wherein the least one arylhydrazine derivative is a compound of formula Ia



5

wherein

R⁴ is chlorine or trifluoromethyl;

Z¹ and Z² are each independently chlorine or bromine;

10 R⁶ is C₁-C₆-alkyl, C₃-C₆-alkenyl, C₃-C₆-alkynyl, or C₃-C₆-cycloalkyl which may be substituted with 1 to 3 halogen atoms, or C₂-C₄-alkyl which is substituted by C₁-C₄-alkoxy;

R¹⁷ and R¹⁸ are each independently C₁-C₆-alkyl, C₃-C₆-alkenyl, C₃-C₆-alkynyl, or C₃-C₆-cycloalkyl which may be substituted with 1 to 3 halogen atoms;

R¹⁹ is hydrogen or C₁-C₆-alkyl;

15 or enantiomers or salts thereof.

4. The insecticide composition as claimed in any of claims 1 to 3, wherein the at least one polymeric binder is selected from homopolymers and copolymers, preferably selected from the group consisting of polyacrylates, polymethacrylates, polyacrylonitrile, polymaleic acid anhydride, polystyrene, poly(methyl)styrene, polybutadiene, polyvinylacetate, polyvinylalcohol as well as copolymers obtained by polymerization of at least two different ethylenically unsaturated monomers of the group of monomers mentioned above, blends of said homopolymers and/or copolymers; polyurethanes and/or polyisocyanurates, blends comprising polyurethanes and/or polyisocyanurates; mineral waxes, zirconium waxes, silicones, polysiloxanes; fluorocarbon resins; melamine formaldehyde condensation resins, methylol urea derivatives; curable polyesters; and blends or preparations comprising at least one of said polymeric binders.

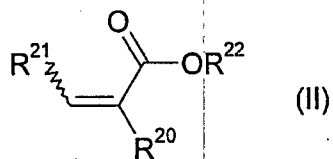
- 30 5. The insecticide composition as claimed in any of claims 1 to 4, wherein

b1) at least one acrylic binder as component B1 obtainable by radical polymerization of the following components:

101

64

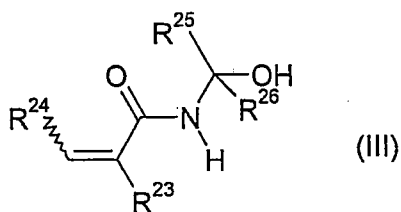
b1a) at least one monomer of formula II as component B1A



wherein

R²⁰, R²¹ and R²² are independently selected from C₁- to C₁₀-alkyl which may be linear or branched; substituted or unsubstituted aryl; R²⁰ and R²¹ may further be H;

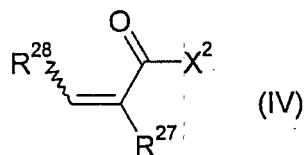
b1b) at least one monomer of formula III as component B1B



wherein

R²³, R²⁴, R²⁵ and R²⁶ are independently selected from the group consisting of H, C₁- to C₁₀-alkyl which may be linear or branched; substituted or unsubstituted aryl;

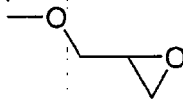
b1c) optionally at least one monomer of formula IV as component B1C



wherein

R²⁷ and R²⁸ are independently selected from the group consisting of H, C₁- to C₁₀-alkyl which may be linear or branched; substituted or unsubstituted aryl;

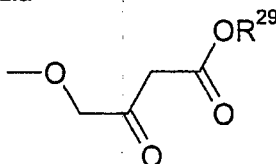
X² is selected from the group consisting of H, OH, NH₂, OR³⁰OH, glycidyl, hydroxypropyl,



102

65

groups of the formula



wherein

R^{29} is selected from the group consisting of C_1 - to C_{10} -alkyl which may be branched or linear; substituted or unsubstituted aryl;

R^{30} is selected from the group consisting of C_1 - to C_{10} -alkylene; substituted or unsubstituted arylenes;

b1d) further monomers which are copolymerizable with the monomers mentioned above selected from

b1d1) polar monomers as component B1D1;

and/or

b1d2) non polar monomers as component B1D2,

and/or

b2) at least one polyurethane and/or polyisocyanurate binder as component B2, wherein the polyurethane is obtainable by reaction of the following components:

b2a) at least one diisocyanate or polyisocyanate as component B2A, preferably aliphatic, cycloaliphatic, araliphatic and/or aromatic isocyanates, more preferably diisocyanates, which are optionally biuretized and/or isocyanurized, most preferably 1-isocyanato-3,3,5-trimethyl-5-isocyanatomethylene cyclohexane (IPDI) and hexamethylene diisocyanate-1,6 (HMDI);

b2b) at least one diol, triol or polyol as component B2B, preferably aliphatic, cycloaliphatic and/or araliphatic diols having 2 to 14, preferably 4 to 10 carbon atoms, more preferably 1,6-hexanediol or neopentyl glycol;

b2c) optionally further components as component B2C, preferably adipic acid or carbonyl diimidazole (CDI); and

b2d) optionally further additives as component B2D, is employed as polymeric binder.

p3

6. The insecticide composition as claimed in any of claims 1 to 5, wherein the at least one polymeric binder is an acrylic binder obtainable by emulsion polymerization of the following components:
- 5 b1a) 10 to 95% by weight, preferably 30 to 95% by weight, more preferably 50 to 90% by weight of component B1A
- b1b) 1 to 5 % by weight of component B1B;
- b1c) 0 to 5 % by weight, preferably 1 to 4 % by weight, more preferably 0.2 to 3% by weight of component B1C;
- 10 b1d) further monomers which are copolymerizable with the monomers mentioned above selected from
- b1d1) 0 to 30 % by weight, preferably 0 to 25 % by weight, more preferably 5 to 20 % by weight of component B1D1; and/or
- b1d2) 0 to 40 % by weight, preferably 0 to 30 % by weight, more preferably 5 to 20 % by weight of component B1D2;
- 15 wherein the sum of the components B1A, B1B and optionally B1C and B1D is 100 % by weight;
- and/or
- 20 the polymeric binder is a polyurethane and/or polyisocyanurate binder, wherein the polyurethane is obtainable by reaction of the following components:
- b2a) 55 to 99 % by weight based on the polyurethane of component B2a;
- 25 b2b) 10 to 90% by weight based on the polyurethane of component B2B;
- b2c) 0 to 10 % by weight based on the polyurethane of component B2C; and
- b2d) 0 to 10 % by weight based on the polyurethane of component B2D;
- 30 wherein the sum of the components B2A, B2B, B2C and B2D is 100 % by weight.
7. The insecticide composition as claimed in any of claims 1 to 6, further comprising one or more components selected from water, preservatives, detergents, stabilizers, agents having UV-protecting properties, optical brighteners, spreading
- 35 agents, anti-migrating agents, foam-forming agents, wetting agents, anti-soiling agents, thickeners, further biozides, plasticizers, adhesive agents, pigments and dyestuffs.
- 40 8. The insecticide composition as claimed in any of claims 1 to 7 comprising from about 0.001 to 95 % by weight of the at least one N-arylhydrazine derivative.

104

9. The insecticide composition as claimed in any of claims 1 to 8 which is provided as a kit for impregnation by the end-user.
- 5 10. The insecticide composition as claimed in claim 9 wherein the composition in the kit is adapted for preparing a solution or emulsion by adding water.
11. An impregnated non-living material for public health pest control comprising
a) at least one N-arylhydrazine derivative of formula I as claimed in any of
10 claims 1 to 3, and
b) at least one polymeric binder.
12. The impregnated non-living material as claimed in claim 11, wherein the poly-
meric binder is a polymeric binder as defined in any of claims 4 to 6.
- 15 13. The impregnated non-living material as claimed in claim 11 or 12, further comprising one or more components selected from preservatives, detergents, stabilizers, agents having UV-protecting properties, optical brighteners, spreading agents, anti-migrating agents, foam-forming agents, wetting agents, anti-soiling agents, thickeners, further biocides, plasticizers, adhesive agents, pigments and dyestuffs.
- 20 14. The impregnated non-living material as claimed in any of claims 11 to 13 comprising from about 0.001 to 10 % by weight of the weight of the non-living material of at least one N-arylhydrazine derivative of formula I as claimed in any of claims 1 to 3.
- 25 15. The impregnated non-living material as claimed in any of claims 11 to 14, wherein the non-living material is a netting made from polyester, preferably a netting made from polyethylene terephthalate.
- 30 16. A process for impregnation of a non-living material comprising the steps
i) forming an aqueous formulation comprising at least one N-arylhydrazine derivative of formula I as claimed in any of claims 1 to 3 and at least one poly-
35 meric binder and optionally further ingredients;
ii) applying the aqueous formulation to the non-living material by
iia) passing the non-living material through the aqueous formulation;
or
iib) bringing the non-living material into contact with a roller that is partly
40 or fully dipped into the aqueous formulation and drawing the aqueous

- formulation to the side of the non-living material in contact with the roller;
- or
- 5 iic) double-side coating of the non-living material;
- or
- iid) spraying the aqueous formulation onto the non-living material;
- or
- iie) applying the aqueous formulation in form of a foam;
- or
- 10 iif) submerging the non-living material into the aqueous formulation;
- or
- iig) brushing the aqueous formulation onto or into the non-living material;
- or
- iih) pouring the aqueous formulation onto the non-living material;
- 15 iii) optionally removing surplus aqueous formulation; and
- iv) drying and/or curing the non-living material.
17. The process as claimed in claim 16, wherein step iia) is carried out by completely submerging the non-living material in the aqueous formulation either in a trough
- 20 containing the aqueous formulation or passing the non-living material through the aqueous formulation which is held between two horizontally oriented rollers.
18. The process as claimed in claim 16 or 17, wherein the aqueous formulation further comprises one or more ingredients selected from the group consisting of de-
- 25 tergents, stabilizers, agents having UV-protecting properties, optical brighteners, spreading agents, anti-migrating agents, preservatives, foam-forming agents, wetting agents, thickeners, further biozides, plasticizers, adhesive agents, anti-soiling agents, pigments and dyestuffs.
19. The process as claimed in any of claims 16 to 18 wherein the impregnating composition is provided as a kit for impregnation by the end-user.
20. The process as claimed in any of claims 16 to 19, wherein the dying of the non-
- 35 living material is carried out simultaneously with the impregnation of the non-living material, wherein an aqueous formulation is formed further comprising at least one dyestuff and/or at least one pigment.
21. A process for coating a non-living material by applying a composition comprising
- 40 at least one N-arylhydrazine derivative of formula I as claimed in any of claims 1 to 3 and at least one polymeric binder to the non-living material.

106

22. The process as claimed in claim 21, wherein the composition further comprises one or more ingredients selected from the group consisting of detergents, stabilizers, agents having UV-protecting properties, optical brighteners, spreading agents, anti-migrating agents, preservatives, foam-forming agents, anti-soiling agents, wetting agents, thickeners, further biozides, plasticizers, adhesive agents, pigments and dyestuffs.
- 5
23. Use of an insecticide composition as claimed in any of claims 1 to 10 for impregnation of a non-living material.
- 10
24. The use as claimed in claim 23, wherein the non-living material is a netting made from polyester, preferably a netting made from polyethylene terephthalate.

107

21135

**COMPOSICIÓN PARA LA IMPREGNACIÓN DE FIBRAS, TEXTILES Y REDES
IMPARTIENDO UNA ACTIVIDAD PROTECTORA CONTRA LAS PESTES**

Descripción

La presente invención se refiere a una composición insecticida para la aplicación a un material inanimado, en donde la composición insecticida comprende una mezcla que incluye al menos un derivado de N-arilhidrazina, y al menos un ligador polimérico; un material inanimado impregnado que comprende al menos un derivado de N-arilhidrazina, y al menos un ligador polimérico; un proceso para la impregnación de un material inanimado, un proceso para recubrir un material inanimado y el uso de la composición insecticida de la presente invención para la impregnación de un material inanimado.

Las enfermedades infecciosas causan gran daño al debilitar o incluso matar humanos y animales en muchos países, especialmente en países tropicales. Muchas de estas enfermedades (p. ej. paludismo, dengue y fiebre amarilla, filariasis linfática, y leishmaniasis) son transmitidas por insectos. Dado que muchos métodos médicos, tales como vacunación o tratamientos médicos son imposibles o demasiado caros, o se han transformado en ineficaces, debido a la difusión de resistencia a fármacos, se han concentrado los esfuerzos en el control de los insectos transmisores. Los métodos para controlar estos insectos comprenden el tratamiento de las superficies de cabañas y casas, el rociado de ambientes y la impregnación de cortinas y redes de mosquiteros. Hasta el momento, este último tratamiento se realiza sobre todo por remojado del material textil en emulsiones o dispersiones de insecticidas o el rociado sobre las redes. Dado que esto solo provee una adhesión laxa de las moléculas de insecticida sobre la superficie de las fibras, este tratamiento se elimina con el lavado y debe repetirse después de cada lavado. Los estudios han demostrado que son más confiables las redes tratadas con insecticidas de efecto prolongado (LLIN) en la prevención de enfermedades transportadas por el portador, en comparación con las redes convencionales, que se deben volver a impregnar con insecticida después de cada lavado. Sin embargo, la experiencia demuestra que en muchos casos las redes lavadas no se vuelven a tratar, por lo que quedan sin actividad biológica. OMS, UNICEF y las organizaciones de cuidado global en consecuencia recomiendan el uso de redes pretratadas, tratadas con insecticidas de efecto prolongado que resisten el lavado como medio efectivo para contener enfermedades tropicales mortales,

especialmente paludismo y fiebre dengue. Esto no solo es cómodo para el usuario, además le provee una ventaja económica, al ahorrar los costos de la impregnación reiterada. También representa una ventaja ecológica, dado que el tratamiento permanente se realiza en condiciones controladas en plantas de acabado de textiles.

El documento WO 01/37662 describe redes o textiles impregnadas para matar insectos o ácaros y/o repelentes contra un insecto o ácaro que comprende un insecticida y/o un repelente, y un componente formador de película que reduce la eliminación por lavado y la degradación del componente insecticida de la red o textil al formar una película resistente a agua, y opcionalmente a aceites. De preferencia, el componente formador de película comprende uno o más componentes seleccionados de derivados de aceite de parafina o cera, derivados de siliconas, derivados de aceites de siliconas o ceras, y derivados de polifluorocarbono. Las redes o textiles se impregnan por agregado de una solución o emulsión acuosa de un insecticida y/o repelente y un componente formador de película sucesivamente (en dos etapas) o en un proceso de una etapa. De acuerdo con la especificación del documento WO 01/37662, el insecticida y/o repelente se disuelve en un solvente orgánico en el proceso de impregnación de un textil o red. De acuerdo con el documento WO 01/37662, los insecticidas de preferencia provienen del grupo de compuestos piretroides.

El documento WO 03/034823 describe una composición insecticida para la aplicación a un material textil, cuya composición comprende una mezcla que incluye un insecticida, un ligador copolimérico, que después de secado y mientras el material textil está seco, imparte hidrofobicidad al insecticida, y un agente dispersante, que tras la aplicación de la composición a un textil y tras mojar el textil, reduce la hidrofobicidad impartida al insecticida por el ligador, a fin de permitir la liberación limitada del insecticida. El ligador copolimérico se prepara como una emulsión copolimérica que se deriva mediante una técnica de polimerización de la emulsión a partir de monómeros seleccionados de al menos uno de los grupos que incluye a) ésteres de vinilo de ácido alifático con 1 a 18 átomos de carbono, tales como acetato de vinilo y versatato de vinilo; b) ésteres acrílico y metacrílico de un alcohol con 1 a 18 átomos de carbono, tales como acrilato de butilo, 2-etilhexilacrilato, y metilacrilato; y c) hidrocarburos mono- y dietilénicamente insaturados, tales como estireno, y dienos alifáticos, tales como butadieno. El ligador copolimérico de preferencia se prepara por polimerización de la emulsión de dos monómeros diferentes. La composición insecticida del documento WO 03/034823 se aplica al textil o red por inmersión, rociado, cepillado, y

similares. De acuerdo con los ejemplos, los insecticidas se disuelven en solventes orgánicos antes de aplicar la composición insecticida a un material textil. De acuerdo con el documento WO 03/034823, los insecticidas adecuados son piretroides y no piretroides tales como Carbosulfano.

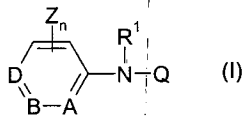
El documento US 5.631.072 describe la fabricación de textiles que se usarán para fabricar ropa lavable, más específicamente para la colocación de un insecticida tal como permetrina en el textil por impregnación con ligadores poliméricos y un agente formador de enlaces cruzados, o por cubierta de superficie con un ligador polimérico y un agente espesante para mejorar la eficiencia como repelente de insectos y la retención de la permetrina en los textiles como insecticida efectivo, aun con sucesivos lavados de las telas. De acuerdo con los ejemplos, son ligadores adecuados los ligadores de acrílico y los ligadores de acetato de polivinilo, y no están especificados. La cantidad de insecticida en las soluciones para la impregnación de los tejidos es muy elevada (1250 mg de insecticida por m²). Como insecticida se usa el piretroide sintético permetrina.

Los problemas originados por el uso de los agentes de control de plagas de salud pública disponibles en la actualidad, tales como piretroides son p. ej. la resistencia de plagas o propiedades desfavorables ambientales o toxicológicos. Otro problema enfrentado se refiere a la necesidad de disponer de agentes de control de plagas de salud pública que son efectivos contra un amplio espectro de plagas de salud pública. En consecuencia, existe la necesidad de proveer formas nuevas y mejoradas de control de plagas de salud pública. Es un objeto de la presente invención proveer una composición insecticida (en adelante también: composición) para su aplicación a un material inanimado, en donde el agente de control de plagas de salud pública no se elimina por lavado y en el cual la biodisponibilidad del agente de control de plagas de salud pública para eliminar insectos se mantiene después de múltiples lavados o múltiples contactos con agua. Es otro objeto de la presente invención proveer una composición que comprende agentes alternativos de control de plagas de salud pública, de preferencia que exhiban un espectro de acción pesticida mejorado.

Es otro objeto de la presente invención proveer material inanimado impregnado y/o recubierto que comprende agentes alternativos de control de plagas de salud pública que no se eliminan por lavado y en los cuales la biodisponibilidad del agente de control de plagas de salud pública para eliminar insectos se mantiene después de múltiples lavados o múltiples contactos con agua.

De acuerdo con la presente invención, se provee una composición insecticida para aplicar a un material inanimado, cuya composición comprende una mezcla que incluye

- a) al menos un derivado de arilhidrazina de la fórmula I como componente A,



donde

A es C-R² o N;

B es C-R³ o N;

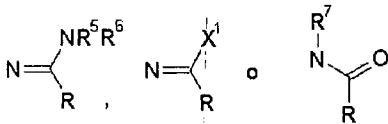
D es C-R⁴ o N;

con la condición de que al menos uno de A, B o D sea distinto de N;

Z es halógeno, CN, NO₂, alquilo C₁-C₆, haloalquilo C₁-C₆, alcoxi C₁-C₆ o haloalcoxi C₁-C₆;

n es un número entero de 0, 1 ó 2;

Q es



donde

R es

hidrógeno;

alquilo C₁-C₁₀, opcionalmente sustituido con uno o varios halógenos; cicloalquilo C₃-C₆; alcoxi C₁-C₄; haloalcoxi C₁-C₄; (alquil C₁-C₄)SO_x; (haloalquil C₁-C₄)SO_x; fenilo, opcionalmente sustituido con uno a tres halógenos, alquilo C₁-C₄, haloalquilo C₁-C₄, alcoxi C₁-C₄, haloalcoxi C₁-C₄, (alquil C₁-C₄)SO_x, (haloalquil C₁-C₄)SO_x, grupos NO₂ o CN; fenoxi, opcionalmente sustituido con uno a tres halógenos, alquilo C₁-C₄, haloalquilo C₁-C₄, alcoxi C₁-C₄, haloalcoxi C₁-C₄, (alquil C₁-C₄)SO_x, (haloalquil C₁-C₄)SO_x, grupos NO₂ o CN; cicloalquilo C₃-C₁₂, opcionalmente sustituido con uno o varios halógenos, alquilo C₁-C₆, haloalquilo C₁-C₆, alcoxi C₁-C₄, haloalcoxi C₁-C₄, (alquil C₁-C₄)SO_x, (haloalquil C₁-C₄)SO_x; fenilo, opcionalmente sustituido con uno a tres halógenos, alquilo C₁-C₄, haloalquilo C₁-C₄, alcoxi C₁-C₄, haloalcoxi C₁-C₄, grupos NO₂ o CN; fenoxi, opcionalmente sustituido con uno a tres halógenos, alquilo C₁-C₄, haloalquilo C₁-C₄, alcoxi C₁-C₄, haloalcoxi C₁-C₄, grupos NO₂ o

111

CN;

o

fenilo, opcionalmente sustituido con uno o varios halógenos, alquilo C₁–C₄, haloalquilo C₁–C₄, alcoxi C₁–C₄, haloalcoxi C₁–C₄, grupos NO₂ o CN;

o

CR¹⁷R¹⁸R¹⁹;

R¹⁷ y R¹⁸ son cada uno, de modo independiente, alquilo C₁–C₆, alquenilo C₃–C₆, alquinilo C₃–C₆ o cicloalquilo C₃–C₆ que puede estar sustituido con 1 a 3 átomos de halógeno;

R¹⁹ es hidrógeno o alquilo C₁–C₆;

R¹ y R⁷ son cada uno, de modo independiente, hidrógeno o alquilo C₁–C₄;

R⁵ y R⁶ son cada uno, de modo independiente, hidrógeno;

alquilo C₁–C₁₀, opcionalmente sustituido con uno o varios halógenos, hidroxí, alcoxi C₁–C₄, (alquil C₁–C₄)SO_x, CONR⁸R⁹, CO₂R¹⁰, R¹¹, R¹²;

cicloalquilo C₃–C₆, opcionalmente sustituido con uno a tres halógenos, alquilo C₁–C₄, haloalquilo C₁–C₄, alcoxi C₁–C₄, haloalcoxi C₁–C₄, grupos NO₂ o CN; fenilo, opcionalmente sustituido con uno o varios halógenos, alquilo C₁–C₄, haloalquilo C₁–C₄, alcoxi C₁–C₄, haloalcoxi C₁–C₄, grupos NO₂ o CN;

piridilo, opcionalmente sustituido con uno o varios halógenos, alquilo C₁–C₄, haloalquilo C₁–C₄, alcoxi C₁–C₄, haloalcoxi C₁–C₄, grupos NO₂ o CN;

alquenilo C₃–C₁₀, opcionalmente sustituido con uno o varios halógenos, hidroxí, alcoxi C₁–C₄, (alquil C₁–C₄)SO_x, CONR⁸R⁹, CO₂R¹⁰, R¹¹, R¹²;

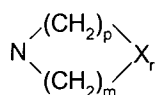
cicloalquilo C₃–C₆, opcionalmente sustituido con uno a tres halógenos, alquilo C₁–C₄, haloalquilo C₁–C₄, alcoxi C₁–C₄, haloalcoxi C₁–C₄, grupos NO₂ o CN; fenilo, opcionalmente sustituido con uno o varios halógenos, alquilo C₁–C₄, haloalquilo C₁–C₄, alcoxi C₁–C₄, haloalcoxi C₁–C₄, grupos NO₂ o CN;

piridilo, opcionalmente sustituido con uno o varios halógenos, alquilo C₁–C₄, haloalquilo C₁–C₄, alcoxi C₁–C₄, haloalcoxi C₁–C₄, grupos NO₂ o CN;

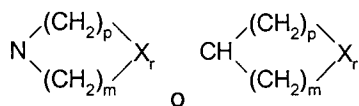
alquinilo C₃–C₁₀, opcionalmente sustituido con uno o varios halógenos, hidroxí, alcoxi C₁–C₄, (alquil C₁–C₄)SO_x, CONR⁸R⁹, CO₂R¹⁰, R¹¹, R¹²;

cicloalquilo C₃–C₆, opcionalmente sustituido con uno a tres halógenos, alquilo C₁–C₄, haloalquilo C₁–C₄, alcoxi C₁–C₄, haloalcoxi C₁–C₄, grupos NO₂ o CN; fenilo, opcionalmente sustituido con uno o varios halógenos, alquilo C₁–C₄, haloalquilo C₁–C₄, alcoxi C₁–C₄, haloalcoxi C₁–C₄, grupos NO₂ o CN;

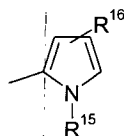
piridilo, opcionalmente sustituido con uno o varios halógenos, alquilo C1-C4, haloalquilo C1-C4, alcoxi C1-C4, haloalcoxi C1-C4, grupos NO₂ o CN; cicloalquilo C3-C12, opcionalmente sustituido con uno o varios halógenos, hidroxilo, alcoxi C1-C4, (alquil C1-C4)SO_x, CONR⁸R⁹, CO₂R¹⁰, R¹¹, R¹²; cicloalquilo C3-C6, opcionalmente sustituido con uno a tres halógenos, alquilo C1-C4, haloalquilo C1-C4, alcoxi C1-C4, haloalcoxi C1-C4, grupos NO₂ o CN; fenilo, opcionalmente sustituido con uno o varios halógenos, alquilo C1-C4, haloalquilo C1-C4, alcoxi C1-C4, haloalcoxi C1-C4, grupos NO₂ o CN; piridilo, opcionalmente sustituido con uno o varios halógenos, alquilo C1-C4, haloalquilo C1-C4, alcoxi C1-C4, haloalcoxi C1-C4, grupos NO₂ o CN; R⁵ y R⁶ se pueden tomar juntos para formar un anillo representado por la estructura



R², R³ y R⁴ son cada uno, de modo independiente, hidrógeno, halógeno, CN, NO₂, (alquil C₁-C₄)SO_x, (haloalquil C₁-C₄)SO_x, alquilo C₁-C₆, haloalquilo C₁-C₆, alcoxi C₁-C₆ o haloalcoxi C₁-C₆; R⁸, R⁹ y R¹⁰ son cada uno, de modo independiente, hidrógeno o alquilo C₁-C₄; R¹¹ es NR¹³R¹⁴,



R¹² es



R¹³, R¹⁴, R¹⁵ y R¹⁶ son cada uno, de modo independiente, hidrógeno o alquilo C₁-C₄; X es O, S o NR¹⁵; X¹ es cloro, bromo o flúor; r es un número entero de 0 ó 1; p y m son cada uno, de modo independiente, un número entero de 0, 1, 2 ó 3, con la condición de que sólo uno de p, m o r pueda ser 0 y con la condición de que la suma de p + m + r sea 4, 5 ó 6; x es un número entero de 0, 1 ó 2; o

sus enantiómeros o sus sales;

- b) al menos un ligador polimérico, como componente B.

Los derivados de N-arilhidrazina de la fórmula I de las composiciones de insecticida de la presente invención son conocidos y se pueden preparar de acuerdo con métodos de preparación descritos o referidos en el documento EP-A 604 798. Este documento se refiere a la protección de plantas en el campo agrícola y describe la actividad insecticida y acaricida de los compuestos de la fórmula I y otros compuestos contra plagas de cultivo de los órdenes Coleoptera, Lepidoptera y Acarina.

Además, el uso de los derivados de N-arilhidrazina de la fórmula I para combatir plagas que no son de cultivo se describe en la solicitud PCT/EP/04/013687 con el título "El uso de derivados de N-arilhidrazina para combatir plagas" presentada el 2 de diciembre de 2004, que se incorpora en su totalidad como referencia.

La actividad de un compuesto contra plagas para la protección de las plantas en el campo agrícola, es decir, contra plagas de cultivo, generalmente no sugiere la actividad de dicho compuesto contra plagas de salud pública. El control de plagas de cultivo es siempre parte de la protección de las plantas. El control de plagas de salud pública, por el contrario, se refiere a la protección de materiales orgánicos inanimados, o a la higiene y la prevención de la enfermedad.

En la actualidad se halló que cierto grupo de N-arilhidrazinas, a saber los compuestos de la fórmula I, exhiben un amplio espectro de actividad contra plagas de salud pública. También se halló que las composiciones insecticidas que comprenden el componente A (al menos un derivado de N-arilhidrazina de la fórmula I) además de el componente B (al menos un ligador polimérico) provee una muy buena resistencia al lavado, a la vez que permite la liberación continua del derivado de N-arilhidrazina a una velocidad controlada.

La composición insecticida de la presente invención puede estar en la forma de una formulación sólida o acuosa, en donde se prefiere la formulación acuosa.

La composición insecticida de la presente solicitud provee resistencia al lavado a la vez que permite la liberación continua del derivado de N-arilhidrazina a velocidad controlada, a fin de proveer la biodisponibilidad requerida del derivado de N-arilhidrazina. Además, la emisión de insecticida al ambiente se disminuye mediante el uso de la composición de la presente invención, que se aplica a un material inanimado.

En el contexto de la presente invención, el material inanimado de preferencia

es un material textil o material plástico seleccionado del grupo que consiste en hilo, fibras, textiles, tejidos, materiales no tejidos, material de red, láminas, encerados y composiciones de cubierta. El material de red se puede preparar por cualquier método conocido en el arte, por ejemplo por tejido circular o urdimbre, o al coser partes de una red a fin de obtener las redes deseadas.

El material textil o material plástico se puede preparar a partir de diversas fibras naturales y sintéticas, también una mezcla textil en forma tejida o no tejida, tal como productos tejidos, hilos o fibras. Las fibras naturales son fibras por ejemplo algodón, lana, seda, yute o cáñamo. Las fibras sintéticas son por ejemplo poliamidas, poliésteres, poliacrilonitrilos, poliolefinas, por ejemplo polipropileno o polietileno, teflón y mezclas de fibras, por ejemplo mezclas de fibras sintéticas y naturales. Se prefieren poliamidas, poliolefinas y poliésteres. Especialmente se prefiere tereftalato de polietileno.

De acuerdo con la presente invención, el término material inanimado también describe sustratos no textiles tales como composiciones de cubierta, cueros, adaptaciones sintéticas de cuero, textiles de lana, laminados, láminas y material de embalaje.

Además, el término material inanimado describe materiales que contienen celulosa, p. ej. materiales de algodón tales como adornos o redes de algodón y también materiales de madera tales como casas, árboles, cercos o reposeras, y también papel.

Además, el término material inanimado también describe una ventana protectora y celosías o cortinas de armarios fabricadas de metales adecuados.

De preferencia, el material inanimado es un material textil o material plástico como el antes mencionado.

Son más preferidas las redes fabricadas de poliéster, especialmente tereftalato de polietileno. En otra forma preferida de realización, el material inanimado es un material inanimado que contiene celulosa.

La composición insecticida de la presente invención comprende en general 0,001 al 95 % en peso, de preferencia 0,1 al 45 % en peso, con mayor preferencia 0,5 al 30 % en peso, con mayor de preferencia 1 al 25 % en peso, en base al peso de la composición insecticida, de al menos un derivado de N-arilhidrazina de la fórmula I.

La composición insecticida de preferencia comprende los siguientes componentes, en base al contenido de sólidos de la composición

- a) 0,1 al 45 % en peso, de preferencia 0,5 al 30 % en peso, con mayor

preferencia 1 al 25 % en peso de al menos un derivado de N-arilhidrazina de la fórmula I (componente A), y

- b) 55 al 99 % en peso, de preferencia 70 al 98 % en peso, con mayor preferencia 75 a 90 % en peso de al menos un ligador polimérico (componente B), en donde la suma de los componentes es del 100 % en peso de contenido de sólidos de la composición insecticida.

En otra forma preferida de realización, la composición insecticida comprende los siguientes componentes, en base al contenido de sólidos de la composición

- a) 20 al 70 % en peso, de preferencia 25 al 65 % en peso, con mayor preferencia 30 al 65 % en peso de al menos un derivado de N-arilhidrazina de la fórmula I (componente A), y
- b) 30 al 80 % en peso, de preferencia 35 al 75 % en peso, con mayor preferencia 35 al 70 % en peso de al menos un ligador polimérico (componente B), en donde la suma de los componentes es del 100 % en peso del contenido de sólidos de la composición insecticida.

El objeto de la invención consiste en controlar y/o combatir diversas plagas, tales como ácaros, cucarachas, chichés de cama, garrapatas, pulgas, piojos, cascarudos, moscas domésticas, mosquitos, termitas, hormigas, polillas, arañas, langostas, grillos, orugas, también en la forma de sus larvas y huevos, y otros insectos voladores y reptadores, y moluscos, p. ej., caracoles y babosas, y roedores, p. ej., ratas y ratones.

Las composiciones insecticidas de la presente invención son útiles para controlar y/o combatir plagas de salud pública tales como las pestes de las clases Chilopoda y Diplopoda y de los órdenes Isoptera, Diptera, Blattaria (Blattodea), Dermaptera, Hemiptera, Hymenoptera, Orthoptera, Sifonaptera, Thysanura, Ftraptera, Araneida y Acarina.

Las composiciones insecticidas de la presente invención son particularmente útiles para el control de plagas de los órdenes Diptera, Hemiptera, Hymenoptera, Acarina y Sifonaptera.

En particular, las composiciones insecticidas de la presente invención son útiles para el control de dípteros (*Culicidae*, *Simuliidae*, *Ceratopogonidae*, *Tabanidae*, *Muscidae*, *Calliphoridae*, *Oestridae*, *Sarcophagidae*, *Hippoboscidae*), Sifonaptera (*Pulicidae*, *Rhopalopsyllidae*, *Ceratophyllidae*) y ácaros (*Ixodidae*, *Argasidae*, *Nuttalliellidae*).

En otra forma preferida de realización de la presente invención, las

composiciones insecticidas de la presente invención son útiles para combatir plagas del orden dípteros, especialmente moscas y mosquitos.

Además, las composiciones insecticidas de la presente invención son especialmente útiles para combatir plagas de Sifonaptera.

En otra forma preferida de realización de la presente invención, las composiciones insecticidas de la presente invención son útiles para combatir plagas de ácaros, especialmente el orden Ixodida, especialmente moscas y mosquitos.

Las composiciones de la presente invención que comprenden compuestos de la fórmula I son especialmente adecuadas para el control eficaz y/o combatir las siguientes plagas:

centípedos (Chilopoda), p. ej. *Scutigera coleoptrata*,

milípedos (Diplopoda), p. ej. *Narceus spp.*,

arañas (Araneida), p. ej. *Latrodectus mactans*, y *Loxosceles reclusa*,

piojos (Acaridida): p. ej. *Srcoptes sp.*,

garrapatas y ácaros parásitos (Parasitiformes): garrapatas (Ixodida), p. ej. *Ixodes scapularis*, *Ixodes holociclus*, *Ixodes pacificus*, *Rhiphicefalus sanguineus*, *Dermacentor andersoni*, *Dermacentor variabilis*, *Amblyomma americanum*, *Ambryomma maculatum*, *Ornithodoros hermsi*, *Ornithodoros turicata* y ácaros parásitos (Mesostigmata), p. ej. *Ornithonyssus bacoti* y *Dermanyssus gallinae*,

termitas (Isoptera), p. ej. *Calotermes flavicollis*, *Leucotermes flavipes*, *Heterotermes aureus*, *Reticulitermes flavipes*, *Reticulitermes virginicus*, *Reticulitermes lucifugus*, *Termes natalensis*, y *Coptotermes formosanus*,

cucarachas (Blattaria – Blattodea), p. ej. *Blattella germanica*, *Blattella asahinae*, *Periplaneta americana*, *Periplaneta japonica*, *Periplaneta brunnea*, *Periplaneta fuliginosa*, *Periplaneta australasiae*, y *Blatta orientalis*,

moscas, mosquitos (Diptera), p. ej. *Aedes aegypti*, *Aedes albopictus*, *Aedes vexans*, *Anastrepha ludens*, *Anopheles maculipennis*, *Anopheles crucians*, *Anopheles albimanus*, *Anopheles gambiae*, *Anopheles freeborni*, *Anopheles leucosphyrus*, *Anopheles minimus*, *Anopheles quadrimaculatus*, *Calliphora vicina*, *Chrysomya bezziana*, *Chrysomya hominivorax*, *Chrysomya macellaria*, *Chrysops discalis*, *Chrysops silacea*, *Chrysops atlanticus*, *Cochliomyia hominivorax*, *Cordylobia anthropophaga*, *Culicoides furens*, *Culex pipiens*, *Culex nigripalpus*, *Culex quinquefasciatus*, *Culex tarsalis*, *Culiseta inornata*, *Culiseta melanura*, *Dermatobia hominis*, *Fannia canicularis*, *Gasterophilus intestinalis*, *Glossina morsitans*, *Glossina palpalis*, *Glossina fuscipes*, *Glossina tachinoides*, *Haematobia irritans*, *Haplodiplosis*

equestris, *Hippelates* spp., *Hypoderma lineata*, *Leptoconops torrens*, *Lucilia caprina*, *Lucilia cuprina*, *Lucilia sericata*, *Lycoria pectoralis*, *Mansonina* spp., *Musca domestica*, *Muscina stabulans*, *Oestrus ovis*, *Phlebotomus argentipes*, *Psorophora columbiae*, *Psorophora discolor*, *Prosimulium mixtum*, *Sarcophaga haemorrhoidalis*, *Sarcophaga* sp., *Simulium vittatum*, *Stomoxys calcitrans*, *Tabanus bovinus*, *Tabanus atratus*, *Tabanus lineola*, y *Tabanus similis*,
 forficola (*Dermaptera*), p. ej. *forficula auricularia*,
 cascarudos verdaderos (*Hemiptera*), p. ej. *Cimex lectularius*, *Cimex hemipterus*, *Reduvius senilis*, *Triatoma* spp., *Rhodnius prolixus*, y *Arlus critatus*,
 hormigas, abejas, avispas, moscas (*Hymenoptera*), p. ej. *Crematogaster* spp., *Hoplocampa minuta*, *Hoplocampa testudinea*, *Monomorium faraonis*, *Solenopsis geminata*, *Solenopsis invicta*, *Solenopsis richteri*, *Solenopsis xiloni*, *Pogonomyrmex barbatus*, *Pogonomyrmex californicus*, *Dasymutilla occidentalis*, *Bombus* spp. *Vespula squamosa*, *Paravespula vulgaris*, *Paravespula pennsilvanica*, *Paravespula germanica*, *Dolichovespula maculata*, *Vespa crabro*, *Polistes rubiginosa*, *Camponotus floridanus*, y *Linepithema humile*,
 grillos, langostas, langostinos (*Orthoptera*), p. ej. *Acheta domestica*, *Grillotalpa grillotalpa*, *Locusta migratoria*, *Melanoplus bivittatus*, *Melanoplus femurrubrum*, *Melanoplus mexicanus*, *Melanoplus sanguinipes*, *Melanoplus spretus*, *Nomadacris septemfasciata*, *Schistocerca americana*, *Schistocerca gregaria*, *Dociostaurus maroccanus*, *Tachycines asynamorus*, *Oedaleus senegalensis*, *Zonozelus variegatus*, *Hieroglyphus daganensis*, *Kraussaria angulifera*, *Calliptamus italicus*, *Chortoicetes terminifera*, y *Locustana pardalina*,
 pulgas (*Siphonaptera*), p. ej. *Ctenocephalides felis*, *Ctenocephalides canis*, *Xenopsylla cheopis*, *Pulex irritans*, *Tunga penetrans*, y *Nosopsyllus fasciatus*,
 orugas, gusanos (*Thysanura*), p. ej. *Lepisma saccharina* y *Thermobia domestica*,
 piojos (*Phthiraptera*), p. ej. *Pediculus humanus capitis*, *Pediculus humanus corporis*, *Phthirus pubis*, *Haematopinus eurysternus*, *Haematopinus suis*, *Linognathus vituli*, *Bovicola bovis*, *Menopon gallinae*, *Menacanthus stramineus* y *Solenopotes capillatus*.

El material inanimado puede ser un material textil o material plástico en la forma de cubiertas, por ejemplo ropa de cama, colchones, almohadas, acolchados, almohadones, cortinas, tapizados, alfombras y cortinados, pantallas de armarios y puertas. Otros materiales textiles o materiales plásticos característicos son los geotextiles, carpas, suelas internas de los zapatos, vestimentas, tales como medias, pantalones, camisetas, es decir, de preferencia vestimentas, p. ej., uniformes, usadas en

superficies corporales expuestas a las picaduras de insectos y similares, además de mantas de caballos. Las redes se usan, por ejemplo como redes de cama, por ejemplo redes de mosquiteros, o como cobertura o como redes en agricultura y vinicultura. Otras aplicaciones con cercos móviles para la protección de humanos y animales contra insectos voladores transportados por el aire. Los textiles o redes se pueden usar para embalajes, bolsas de envoltura, contenedores de alimentos, semillas y alimentos animales, por lo que se protege el material del ataque de insectos, pero se evita el contacto directo con las redes o textiles tratadas con el insecticida.

Las láminas o encerados tratados se pueden usar en todas las habitaciones humanas habitadas en forma permanente o temporaria, tales como campos de refugiados.

También es posible usar las redes tratadas en habitaciones con paredes de barro. Una red tratada se presiona en las paredes de barro fresco y húmedo antes de que se seque. El barro se vuelca en los agujeros de la red, pero el hilo de la red no queda cubierto. Cuando esta cubierta de la pared se seca, el insecticida y/o repelente de la red tratada se libera lentamente y puede repeler o eliminar plagas que están en contacto con la pared.

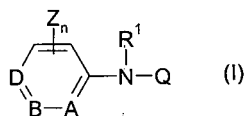
Además, el material inanimado puede estar en la forma de materiales que contienen celulosa, p. ej., materiales de madera tales como casas, árboles, cercos de madera, o reposeras y también papel; y también materiales de construcción, muebles, cueros, fibras animales, vegetales y sintéticas, artículos de vinilo, cables eléctricos y cables.

La composición insecticida de la presente invención es particularmente adecuada para la aplicación de redes de poliéster tal como se usan para redes mosquitero.

La composición insecticida de la presente invención se puede aplicar al material inanimado, por ejemplo al material textil o material plástico, antes de la fabricación de los productos deseados, es decir mientras aun están en forma de hilo o lámina, o después de la formación de los productos deseados.

Derivado de N-arilhidrazina (componente A)

Al menos el derivado de N-arilhidrazina es al menos un derivado de N-arilhidrazina de la fórmula I



donde

A es C-R² o N;

B es C-R³ o N;

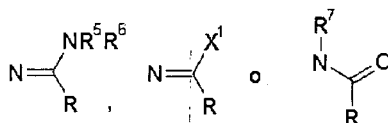
D es C-R⁴ o N;

con la condición de que al menos uno de A, B o D sea distinto de N;

Z es halógeno, CN, NO₂, alquilo C1-C6, haloalquilo C1-C6, alcoxi C1-C6 o haloalcoxi C1-C6;

n es un número entero de 0, 1 ó 2;

Q es



donde

R es

hidrógeno;

alquilo C1-C10, opcionalmente sustituido con uno o varios halógenos; cicloalquilo C3-C6; alcoxi C1-C4; haloalcoxi C1-C4; (alquil C1-C4)SO_x; (haloalquil C1-C4)SO_x; fenilo, opcionalmente sustituido con uno a tres halógenos, alquilo C1-C4, haloalquilo C1-C4, alcoxi C1-C4, haloalcoxi C1-C4, (alquil C1-C4)SO_x, (haloalquil C1-C4)SO_x, grupos NO₂ o CN; fenoxi, opcionalmente sustituido con uno a tres halógenos, alquilo C1-C4, haloalquilo C1-C4, alcoxi C1-C4, haloalcoxi C1-C4, (alquil C1-C4)SO_x, (haloalquil C1-C4)SO_x, grupos NO₂ o CN;

cicloalquilo C₃-C₁₂, opcionalmente sustituido con uno o varios halógenos, alquilo C1-C6, haloalquilo C1-C6, alcoxi C1-C4, haloalcoxi C1-C4, (alquil C1-C4)SO_x, (haloalquil C1-C4)SO_x; fenilo, opcionalmente sustituido con uno a tres halógenos, alquilo C1-C4, haloalquilo C1-C4, alcoxi C1-C4, haloalcoxi C1-C4, grupos NO₂ o CN; fenoxi, opcionalmente sustituido con uno a tres halógenos, alquilo C1-C4, haloalquilo C1-C4, alcoxi C1-C4, haloalcoxi C1-C4, grupos NO₂ o CN;

o

fenilo, opcionalmente sustituido con uno o varios halógenos, alquilo C1-C4, haloalquilo C1-C4, alcoxi C1-C4, haloalcoxi C1-C4, grupos NO₂ o CN;

V20

o

CR¹⁷R¹⁸R¹⁹;

R¹⁷ y R¹⁸ son cada uno, de modo independiente, alquilo C1–C6, alqueno C3–C6, alquino C3–C6 o cicloalquilo C3–C6 que puede estar sustituido con 1 a 3 átomos de halógeno;

R¹⁹ es hidrógeno o alquilo C1–C6;

R¹ y R⁷ son cada uno, de modo independiente, hidrógeno o alquilo C1–C4;

R⁵ y R⁶ son cada uno, de modo independiente, hidrógeno;

alquilo C1–C10, opcionalmente sustituido con uno o varios halógenos, hidroxilo, alcoxi C1–C4, (alquil C1–C4)SO_x, CONR⁸R⁹, CO₂R¹⁰, R¹¹, R¹²;

cicloalquilo C3–C6, opcionalmente sustituido con uno a tres halógenos, alquilo C1–C4, haloalquilo C1–C4, alcoxi C1–C4, haloalcoxi C1–C4, grupos NO₂ o CN;

fenilo, opcionalmente sustituido con uno o varios halógenos, alquilo C1–C4, haloalquilo C1–C4, alcoxi C1–C4, haloalcoxi C1–C4, grupos NO₂ o CN;

piridilo, opcionalmente sustituido con uno o varios halógenos, alquilo C1–C4, haloalquilo C1–C4, alcoxi C1–C4, haloalcoxi C1–C4, grupos NO₂ o CN;

alqueno C3–C10, opcionalmente sustituido con uno o varios halógenos, hidroxilo, alcoxi C1–C4, (alquil C1–C4)SO_x, CONR⁸R⁹, CO₂R¹⁰, R¹¹, R¹²;

cicloalquilo C3–C6, opcionalmente sustituido con uno a tres halógenos, alquilo C1–C4, haloalquilo C1–C4, alcoxi C1–C4, haloalcoxi C1–C4, grupos NO₂ o CN;

fenilo, opcionalmente sustituido con uno o varios halógenos, alquilo C1–C4, haloalquilo C1–C4, alcoxi C1–C4, haloalcoxi C1–C4, grupos NO₂ o CN;

piridilo, opcionalmente sustituido con uno o varios halógenos, alquilo C1–C4, haloalquilo C1–C4, alcoxi C1–C4, haloalcoxi C1–C4, grupos NO₂ o CN;

alquino C3–C10, opcionalmente sustituido con uno o varios halógenos, hidroxilo, alcoxi C1–C4, (alquil C1–C4)SO_x, CONR⁸R⁹, CO₂R¹⁰, R¹¹, R¹²;

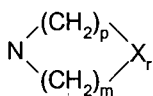
cicloalquilo C3–C6, opcionalmente sustituido con uno a tres halógenos, alquilo C1–C4, haloalquilo C1–C4, alcoxi C1–C4, haloalcoxi C1–C4, grupos NO₂ o CN;

fenilo, opcionalmente sustituido con uno o varios halógenos, alquilo C1–C4, haloalquilo C1–C4, alcoxi C1–C4, haloalcoxi C1–C4, grupos NO₂ o CN;

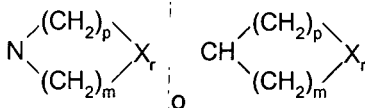
piridilo, opcionalmente sustituido con uno o varios halógenos, alquilo C1–C4, haloalquilo C1–C4, alcoxi C1–C4, haloalcoxi C1–C4, grupos NO₂ o CN;

cicloalquilo C3–C12, opcionalmente sustituido con uno o varios halógenos, hidroxilo, alcoxi C1–C4, (alquil C1–C4)SO_x, CONR⁸R⁹, CO₂R¹⁰, R¹¹, R¹²;

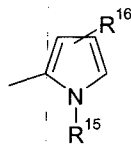
cicloalquilo C3–C6, opcionalmente sustituido con uno a tres halógenos, alquilo C1–C4, haloalquilo C1–C4, alcoxi C1–C4, haloalcoxi C1–C4, grupos NO₂ o CN;
 fenilo, opcionalmente sustituido con uno o varios halógenos, alquilo C1–C4, haloalquilo C1–C4, alcoxi C1–C4, haloalcoxi C1–C4, grupos NO₂ o CN;
 piridilo, opcionalmente sustituido con uno o varios halógenos, alquilo C1–C4, haloalquilo C1–C4, alcoxi C1–C4, haloalcoxi C1–C4, grupos NO₂ o CN;
 R⁵ y R⁶ se pueden tomar juntos para formar un anillo representado por la estructura



R², R³ y R⁴ son cada uno, de modo independiente, hidrógeno, halógeno, CN, NO₂, (alquil C1–C4)SO_x, (haloalquil C1–C4)SO_x, alquilo C1–C6, haloalquilo C1–C6, alcoxi C1–C6 o haloalcoxi C1–C6;
 R⁸, R⁹ y R¹⁰ son cada uno, de modo independiente, hidrógeno o alquilo C1–C4;
 R¹¹ es NR¹³R¹⁴,

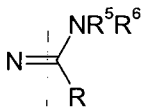


R¹² es



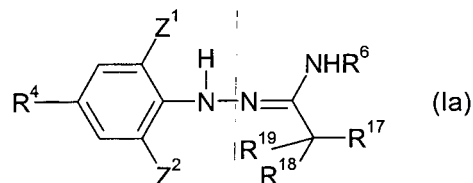
R¹³, R¹⁴, R¹⁵ y R¹⁶ son cada uno, de modo independiente, hidrógeno o alquilo C1–C4;
 X es O, S o NR¹⁵;
 X¹ es cloro, bromo o flúor;
 r es un número entero de 0 ó 1;
 p y m son cada uno, de modo independiente, un número entero de 0, 1, 2 ó 3, con la condición de que sólo uno de p, m o r pueda ser 0 y con la condición de que la suma de p + m + r sea 4, 5 ó 6;
 x es un número entero de 0, 1 ó 2; o
 sus enantiómeros o sus sales.

En una forma de realización preferida, Q in formula I es



Con mayor preferencia, el al menos un derivado de N–arilhidrazina es un

compuesto de la fórmula la



donde

R^4 es cloro o trifluorometilo;

Z^1 y Z^2 son cada uno, de modo independiente, cloro o bromo;

R^6 es alquilo C1–C6, alqueno C3–C6, alquino C3–C6, o cicloalquilo C3–C6 que puede estar sustituido con 1 a 3 átomos de halógeno, o alquilo C2–C4 que está sustituido con alcoxi C1–C4;

R^{17} y R^{18} son cada uno, de modo independiente, alquilo C1–C6, alqueno C3–C6, alquino C3–C6 o cicloalquilo C3–C6 que puede estar sustituido con 1 a 3 átomos de halógeno;

R^{19} es hidrógeno o alquilo C1–C6;

o sus enantiómeros o sales.

En la definición de la fórmula I y la fórmula la indicadas con anterioridad, los sustituyentes tienen los siguientes significados:

“Halógeno” significa flúor, cloro, bromo y yodo.

El término “alquilo” tal como se usa en la presente se refiere a un grupo hidrocarbonado saturado ramificado o no ramificado con 1 a 4 ó 6 átomos de carbono, en especial alquilo C₁–C₆ tales como metilo, etilo, propilo, 1–metiletilo, butilo, 1–metilpropilo, 2–metilpropilo, 1,1–dimetiletilo, pentilo, 1–metilbutilo, 2–metilbutilo, 3–metilbutilo, 2,2–dimetilpropilo, 1–etilpropilo, hexilo, 1,1–dimetilpropilo, 1,2–dimetilpropilo, 1–metilpentilo, 2–metilpentilo, 3–metilpentilo, 4–metilpentilo, 1,1–dimetilbutilo, 1,2–dimetilbutilo, 1,3–dimetilbutilo, 2,2–dimetilbutilo, 2,3–dimetilbutilo, 3,3–dimetilbutilo, 1–etilbutilo, 2–etilbutilo, 1,1,2–trimetilpropilo, 1,2,2–trimetilpropilo, 1–etil–1–metilpropilo y 1–etil–2–metilpropilo.

“Alcoxi” se refiere a un grupo alquilo de cadena lineal o ramificada con 1 a 4 átomos de carbono (metilo, etilo, propilo, 1–metiletilo, butilo, 1–metilpropilo, 2–metilpropilo, 1,1–dimetiletilo) ligado a través de una unión de oxígeno, en cualquier enlace en el grupo alquilo. Ejemplos incluyen metoxi, etoxi, propoxi e isopropoxi.

“Cicloalquilo” se refiere a un anillo del átomo de carbono saturado monocíclico de 3 a 6 miembros, es decir, ciclopropilo, ciclobutilo, ciclopentilo y ciclohexilo.

Respecto del uso pretendido de los compuestos de la fórmula I, se da particular

123

preferencia a los siguientes significados de los sustituyentes, en cada caso por sí mismos o en combinación:

Se da preferencia a los compuestos de la fórmula I, donde R^4 es trifluorometilo.

También se da preferencia a los compuestos de la fórmula I, donde Z^1 y Z^2 son ambos cloro.

Además, se prefieren los compuestos de la fórmula I, donde R^6 es alquilo C1-C6, en especial etilo.

También se da preferencia a los compuestos de la fórmula I, donde R^{17} y R^{18} son ambos metilo.

Más aún, se prefieren los compuestos de la fórmula I, donde R^{17} y R^{18} forman un anillo ciclopropilo que no está sustituido o que está sustituido con 1 a 3 átomos de halógeno, en especial cloro y bromo.

Además, se prefieren en particular los compuestos de la fórmula I, donde R^{17} y R^{18} forman un anillo ciclopropilo que está sustituido con 2 átomos de halógeno.

Además, se prefieren en particular los compuestos de la fórmula I, donde R^{17} y R^{18} forman un anillo ciclopropilo que está sustituido con 2 átomos de cloro.

Se prefieren en particular los compuestos de la fórmula I, donde R^{17} y R^{18} forman un anillo 2,2-diclorociclopropilo.

También se da preferencia a los compuestos de la fórmula I, donde R^{19} es alquilo C₁-C₆, en especial metilo.

Se prefieren en especial los compuestos de la fórmula I, donde R^{17} , R^{18} y R^{19} son todos metilo.

Además, se prefieren en particular los compuestos de la fórmula I, donde R^{17} , R^{18} y R^{19} forman un resto 1-metil-2,2-diclorociclopropilo.

También se da preferencia a los compuestos de la fórmula I donde

R^4 es trifluorometilo;

Z^1 y Z^2 son cada uno, de modo independiente, cloro o bromo;

R^6 es alquilo C1-C6;

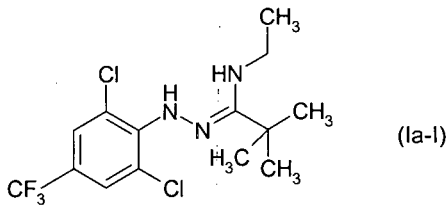
R^{17} y R^{18} son alquilo C₁-C₆ o se pueden tomar juntos para formar cicloalquilo C3-C6 que está sustituido con 1 a 2 átomos de halógeno;

R^{19} es alquilo C1-C6;

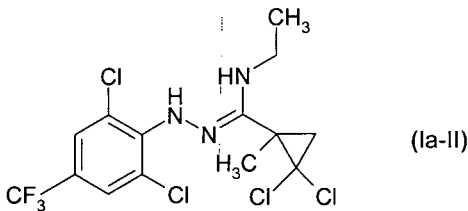
o sus enantiómeros o sus sales.

Se da particular preferencia a la N-etil-2,2-dimetilpropionamid-2-(2,6-dicloro- α,α,α -trifluoro-p-tolil)hidrazona y N-etil-2,2-dicloro-1-metilciclopropan-carboxamid-2-(2,6-dicloro- α,α,α -trifluoro-p-tolil)hidrazona.

Además, se da particular preferencia respecto del uso en la presente invención al compuesto de la fórmula la-I (N-etil-2,2-dimetilpropionamid-2-(2,6-dicloro- α,α,α -trifluoro-p-tolil)-hidrazona):



Además, se da particular preferencia respecto del uso en la presente invención al compuesto de la fórmula la-II (N-etil-2,2-dicloro-1-metilciclo-propancarboxamid-2-(2,6-dicloro- α,α,α -tri-fluoro-p-tolil)hidrazona):



Respecto del uso en la presente invención, se da particular preferencia a los compuestos la-A reunidos en las tablas que figuran a continuación. Además, los grupos mencionados para un sustituyente en las tablas son por sí mismos, independientemente de la combinación en la que están mencionados, una forma de realización del sustituyente en cuestión de particular preferencia.

Respecto de su uso, también se da particular preferencia a los aductos de ácido clorhídrico, ácido maleico, ácido dimaleico, ácido fumárico, ácido difumárico, ácido metansulfénico, ácido metansulfónico y ácido succínico de los compuestos de las tablas que figuran más abajo.

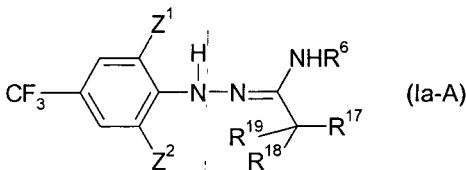


Tabla A

Nº	R ⁶	R ¹⁷	R ¹⁸	R ¹⁹	Z ¹	Z ²
A-1	CH ₃	2,2-diclorociclopropilo		H	Cl	Cl
A-2	CH ₃	2,2-dibromociclopropilo		H	Cl	Cl
A-3	CH ₃	CH ₃	CH ₃	CH ₃	Cl	Cl
A-4	CH ₃	CH ₂ CH ₃	CH ₃	CH ₃	Cl	Cl
A-5	CH ₃	2,2-diclorociclopropilo		CH ₃	Cl	Cl
A-6	CH ₃	2,2-dibromociclopropilo		CH ₃	Cl	Cl

Nº	R ⁶	R ¹⁷	R ¹⁸	R ¹⁹	Z ¹	Z ²
A-7	CH ₃	2,2-diclorociclopropilo		H	Br	Br
A-8	CH ₃	2,2-dibromociclopropilo		H	Br	Br
A-9	CH ₃	CH ₃	CH ₃	CH ₃	Br	Br
A-10	CH ₃	CH ₂ CH ₃	CH ₃	CH ₃	Br	Br
A-11	CH ₃	2,2-diclorociclopropilo		CH ₃	Br	Br
A-12	CH ₃	2,2-dibromociclopropilo		CH ₃	Br	Br
A-13	CH ₂ CH ₃	2,2-diclorociclopropilo		H	Cl	Cl
A-14	CH ₂ CH ₃	2,2-dibromociclopropilo		H	Cl	Cl
A-15	CH ₂ CH ₃	CH ₃	CH ₃	CH ₃	Cl	Cl
A-16	CH ₂ CH ₃	CH ₂ CH ₃	CH ₃	CH ₃	Cl	Cl
A-17	CH ₂ CH ₃	2,2-diclorociclopropilo		CH ₃	Cl	Cl
A-18	CH ₂ CH ₃	2,2-dibromociclopropilo		CH ₃	Cl	Cl
A-19	CH ₂ CH ₃	2,2-diclorociclopropilo		H	Br	Br
A-20	CH ₂ CH ₃	2,2-dibromociclopropilo		H	Br	Br
A-21	CH ₂ CH ₃	CH ₃	CH ₃	CH ₃	Br	Br
A-22	CH ₂ CH ₃	CH ₂ CH ₃	CH ₃	CH ₃	Br	Br
A-23	CH ₂ CH ₃	2,2-diclorociclopropilo		CH ₃	Br	Br
A-24	CH ₂ CH ₃	2,2-dibromociclopropilo		CH ₃	Br	Br
A-25	CH ₂ CH ₂ CH ₃	2,2-diclorociclopropilo		H	Cl	Cl
A-26	CH ₂ CH ₂ CH ₃	2,2-dibromociclopropilo		H	Cl	Cl
A-27	CH ₂ CH ₂ CH ₃	CH ₃	CH ₃	CH ₃	Cl	Cl
A-28	CH ₂ CH ₂ CH ₃	CH ₂ CH ₃	CH ₃	CH ₃	Cl	Cl
A-29	CH ₂ CH ₂ CH ₃	2,2-diclorociclopropilo		CH ₃	Cl	Cl
A-30	CH ₂ CH ₂ CH ₃	2,2-dibromociclopropilo		CH ₃	Cl	Cl
A-31	CH ₂ CH ₂ CH ₃	2,2-diclorociclopropilo		H	Br	Br
A-32	CH ₂ CH ₂ CH ₃	2,2-dibromociclopropilo		H	Br	Br
A-33	CH ₂ CH ₂ CH ₃	CH ₃	CH ₃	CH ₃	Br	Br

Los derivados de N-arilhidrazinas de la fórmula I de la composición insecticida de la presente invención se pueden usar en la forma de derivados de N-arilhidrazina simples de la fórmula I o en la forma de mezclas de diferentes derivados de N-arilhidrazinas de la fórmula I o en la forma de mezclas de al menos un derivado de N-arilhidrazina de la fórmula I con uno o más pesticidas.

La siguiente lista de pesticidas junto con el derivado de N-arilhidrazina de la fórmula I que se pueden usar pretende ilustrar las posibles combinaciones, sin imponer limitaciones:

A.1. Organo(tio)fosfatos: acefato, azametifos, metilazinfos, clorpirifos, metilclorpirifos, clorfenvinfos, diazinon, diclorvos, dicrotofos, dimetoato, disulfoton, etion, fenitrothion, fention, isoxation, malation, metamidofos, metidation, metilparation, mevinfos, monocrotofos, metiloxidemeton, paraoxon, paration, fentoato, fosalona, fosmet, fosfamidon, forato, foxim, metilpirimifos, profenofos, protiofos, sulprofos, tetraclorvinfos, terbufos, triazofos, triclorfon;

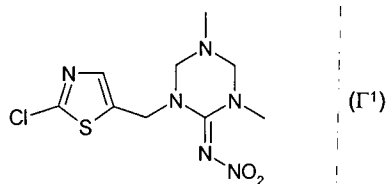
A.2. Carbamatos: alanicarb, aldicarb, bendiocarb, benfuracarb, carbarilo,

carbofurano, carbosulfano, fenoxicarb, furatiocarb, metiocarb, metomilo, oxamilo, pirimicarb, propoxur, tiodicarb, triazamato;

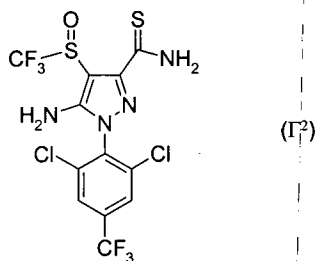
A.3. Piretroides: aletrina, bifentrina, cflutrina, cihalotrina, cifenotrina, cipermetrina, alfa-cipermetrina, beta-cipermetrina, zeta-cipermetrina, deltametrina, esfenvalerato, etofenprox, fenpropatrina, fenvalerato, imiprotrina, lambda-cihalotrina, permetrina, praletrina, piretrina I y II, resmetrina, silafluofeno, tau-fluvalinato, teflutrina, tetrametrina, tralometrina, transflutrina, proflutrina, dimeflutrina;

A.4. Reguladores del crecimiento: a) inhibidores de la síntesis de quitina: benzoilureas: clorfluazurona, diflubenzurona, flucicloxurona, flufenoxurona, hexaflumurona, lufenurona, novalurona, teflubenzurona, triflumurona; buprofezina, diofenolano, hexitiazox, etoxazol, clofentazina; b) antagonistas de ecdisona: halofenozida, metoxifenozida, tebufenozida, azadiractina; c) juvenoides: piriproxifeno, metopreno, fenoxicarb; d) inhibidores de la biosíntesis de lípidos: espiroclorfen, espiromesifeno, espirotetramato;

A.5. Compuestos agonistas/antagonistas de receptores nicotínicos: clotianidina, dinotefurano, imidacloprida, tiametoxam, nitenpiram, acetamiprida, tiacloprida; el compuesto tiazol de la fórmula



A.6. Compuestos antagonistas de GABA: acetoprol, endosulfano, etiprol, fipronilo, vaniliprol, pirafluprol, piriprol, el compuesto fenilpirazol de la fórmula I²



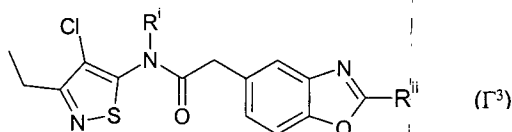
A.7. Insecticidas macrocíclicos de lactona: abamectina, emamectina, milbemectina, lepimectina, espinosad,

A.8. Compuestos METI I: fenazaquina, piridabeno, tebufenpirad, tolfenpirad, flufenerim;

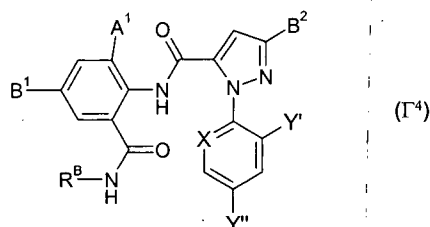
A.9. Compuestos METI II y III: acequinocilo, fluaciprim, hidrametilnona;

A.10. Compuestos no acoplados: clorfenapir;

- A.11. Compuestos inhibidores de la fosforilación oxidativa: cihexatina, diafentiurona, óxido de fenbutatina, propargita;
 A.12. Compuestos disruptores de la muda: ciromazina;
 A.13. Compuestos inhibidores de oxidasa de función mixta: butóxido de piperonilo;
 A.14. Compuestos bloqueadores de canales de sodio: indoxacarb, metaflumizona,
 A.15. Diversos: benclotiaz, bifenazato, cartap, flonicamid, piridalilo, pimetrozina, azufre, tiociclam, flubendiamida, cienopirafeno, flupirazofos, ciflumetofeno, amidoflumet, los compuestos aminoisotiazol de la fórmula Γ^3 ,



donde R^I es $-\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_3$ o H y R^{II} es $\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_3$ o $\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)_3$,
 los compuestos de antranilamida de la fórmula Γ^4



donde A^1 es CH_3 , Cl, Br, I, X es C-H, C-Cl, C-F o N, Y' es F, Cl, o Br, Y'' es hidrógeno, F, Cl, CF_3 , B1 es hidrógeno, Cl, Br, I, CN, B^2 es Cl, Br, CF_3 , OCH_2CF_3 , OCF_2H , y RB es hidrógeno, CH_3 o $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$, y los compuestos de malononitrilo tal como se describen en los documentos JP 2002 284608, WO 02/89579, WO 02/90320, WO 02/90321, WO 04/06677, WO 04/20399, JP 2004 99597, WO 05/68423, WO 05/68432, o WO 05/63694, en especial los compuestos de malononitrilo $\text{CF}_2\text{HCF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CH}_2\text{C}(\text{CN})_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CF}_3$ (2-(2,2,3,3,4,4,5,5-octafluoropentil)-2-(3,3,3-trifluoropropil)malononitrilo), $\text{CF}_3(\text{CH}_2)_2\text{C}(\text{CN})_2\text{CH}_2(\text{CF}_2)_5\text{CF}_2\text{H}$ (2-(2,2,3,3,4,4,5,5,6,6,7,7-dodecafluoro-heptil)-2-(3,3,3-trifluoro-propil)-malononitrilo), $\text{CF}_3(\text{CH}_2)_2\text{C}(\text{CN})_2\text{CH}_2(\text{CF}_2)_3\text{CF}_3$ (2-(3,3,3-trifluoro-propil)-malononitrilo), $\text{CF}_3(\text{CH}_2)_2\text{C}(\text{CN})_2\text{CH}_2(\text{CF}_2)_3\text{CF}_2\text{H}$ (2,2-Bis-(2,2,3,3,4,4,5,5-octafluoro-pentil)-malononitrilo), $\text{CF}_3(\text{CH}_2)_2\text{C}(\text{CN})_2\text{CH}_2(\text{CF}_2)_3\text{CF}_3$ (2-(2,2,3,3,4,4,5,5,5,5-nonafluoro-pentil)-2-(3,3,3-trifluoro-propil)-malononitrilo), $\text{CF}_3(\text{CF}_2)_2\text{CH}_2\text{C}(\text{CN})_2\text{CH}_2(\text{CF}_2)_3\text{CF}_2\text{H}$ (2-(2,2,3,3,4,4,4-heptafluoro-butyl)-2-(2,2,3,3,4,4,5,5-octafluoro-pentil)-

128

malononitrilo) y $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CH}_2\text{C}(\text{CN})_2\text{CH}_2(\text{CF}_2)_3\text{CF}_2\text{H}$ (2-(2,2,3,3,4,4,5,5-octafluoropentil)-2-(2,2,3,3,3-pentafluoropropil)-malononitrilo).

Los compuestos disponibles en comercios del grupo A se pueden hallar en The Pesticide Manual, 13.^a Edición, British Crop Protection Council (2003), entre otras publicaciones.

Las tiamidas de la fórmula I^2 y su preparación fueron descritas en el documento WO 98/28279. Los compuestos de aminoisotiazol de la fórmula I^3 y su preparación fueron descritos en el documento WO 00/06566. La lepimectina se conoce del Agro Project, PJB Publications Ltd, noviembre de 2004. El benclotiaz y su preparación fueron descritos en el documento EP-A1 454621. La metidationa y la paraoxona y su preparación fueron descritos en Pharm Chemicals Handbook, Volumen 88, Meister Publishing Company, 2001. El acetoprol y su preparación fueron descritos en el documento WO 98/28277. La metaflumizona y su preparación fueron descritos en el documento EP-A1 462 456. El flupirazofos fue descrito en Pesticide Science 54, 1988, p. 237-243 y en el documento US 4822779. El pirafluprol y su preparación fueron descritos en el documento JP 2002193709 y en el documento WO 01/00614. El piriprol y su preparación fueron descritos en el documento WO 98/45274 y en el documento US 6335357. El amidoflumet y su preparación fueron descritos en el documento US 6221890 y en el documento JP 21010907. La flufenerima y su preparación fueron descritos en el documento WO 03/007717 y en el documento WO 03/007718. El ciflumetofeno y su preparación fueron descritos en el documento WO 04/080180.

Las antranilamidas de la fórmula I^4 y su preparación fueron descritos en los documentos WO 01/70671; WO 02/48137; WO 03/24222, WO 03/15518, WO 04/67528; WO 04/33468; y WO 05/118552. Los compuestos de malononitrilo $\text{CF}_2\text{HCF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CH}_2\text{C}(\text{CN})_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CF}_3$ (2-(2,2,3,3,4,4,5,5-octafluoropentil)-2-(3,3,3-trifluoropropil)malononitrilo), $\text{CF}_3(\text{CH}_2)_2\text{C}(\text{CN})_2\text{CH}_2(\text{CF}_2)_5\text{CF}_2\text{H}$ (2-(2,2,3,3,4,4,5,5,6,6,7,7-dodecafluoroheptil)-2-(3,3,3-trifluoropropil)-malononitrilo), $\text{CF}_3(\text{CH}_2)_2\text{C}(\text{CN})_2(\text{CH}_2)_2\text{C}(\text{CF}_3)_2\text{F}$ (2-(3,4,4,4-tetrafluoro-3-trifluorometilbutil)-2-(3,3,3-trifluoropropil)-malononitrilo), $\text{CF}_3(\text{CH}_2)_2\text{C}(\text{CN})_2(\text{CH}_2)_2(\text{CF}_2)_3\text{CF}_3$ (2-(3,3,4,4,5,5,6,6,6-nonafluorohexil)-2-(3,3,3-trifluoropropil)-malononitrilo), $\text{CF}_2\text{H}(\text{CF}_2)_3\text{CH}_2\text{C}(\text{CN})_2\text{CH}_2(\text{CF}_2)_3\text{CF}_2\text{H}$ (2,2-Bis-(2,2,3,3,4,4,5,5-octafluoropentil)-malononitrilo), $\text{CF}_3(\text{CH}_2)_2\text{C}(\text{CN})_2\text{CH}_2(\text{CF}_2)_3\text{CF}_3$ (2-(2,2,3,3,4,4,5,5,5-nonafluoropentil)-2-(3,3,3-trifluoropropil)-malononitrilo), $\text{CF}_3(\text{CF}_2)_2\text{CH}_2\text{C}(\text{CN})_2\text{CH}_2(\text{CF}_2)_3\text{CF}_2\text{H}$ (2-(2,2,3,3,4,4,4-heptafluorobutil)-2-

(2,2,3,3,4,4,5,5-octafluoro-pentil)-malononitrilo) y
 $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CH}_2\text{C}(\text{CN})_2\text{CH}_2(\text{CF}_2)_3\text{CF}_2\text{H}$ (2-(2,2,3,3,4,4,5,5-octafluoro-pentil)-2-(2,2,3,3,3-pentafluoro-propil)-malononitrilo) fueron descritos en el documento WO 05/63694.

Las mezclas de preferencia de derivados de N-arilhidrazinas y al menos un pesticida son mezclas con propiedades similares de difusión/migración.

Son especialmente preferidas las mezclas de derivados de N-arilhidrazinas y al menos un piretroide.

Si el al menos un derivado de N-arilhidrazina o el al menos un pesticida antes mencionado tienen uno o más centros quirales en sus moléculas, se pueden aplicar como racematos, enantiómeros puros o diastereómeros o en mezclas diastereoméricamente enriquecidas.

El al menos un derivado de N-arilhidrazina de la fórmula I mencionada en la presente invención también se puede incluir en la composición insecticida como uno de un concentrado basado en agua o un solvente, de preferencia un concentrado basado en un solvente orgánico o un concentrado basado en una mezcla de agua y un solvente, de preferencia un solvente orgánico. Los concentrados basados en agua pueden estar en la forma de suspensiones o dispersiones que comprenden adecuados agentes dispersantes, de ser necesario o en la forma de emulsiones que comprenden emulsificantes, solventes y cosolventes, si corresponde. La concentración del derivado de N-arilhidrazina en los concentrados basados en agua o basados en solventes es generalmente de entre 0,5 a 60 %, de preferencia 1 a 40 %, con mayor preferencia 3 a 20 %. Los concentrados de preferencia son concentrados basados en agua.

Ligador polimérico (componente B)

El ligador polimérico (componente B) puede ser cualquier ligador polimérico conocido en el arte. De especial preferencia son ligadores poliméricos usados en el área de la impregnación o el material textil de cubierta o el material plástico.

Los ligadores de preferencia son por ejemplo ligadores obtenidos por polimerización, de preferencia polimerización radical, de al menos un monómero etilénicamente insaturado seleccionado del grupo que consiste en acrilatos, de preferencia ésteres $\text{C}_1\text{--C}_{12}$ de ácido acrílico o acrilatos con funciones éster formadores de enlaces cruzados, metacrilatos, de preferencia ésteres $\text{C}_1\text{--C}_{12}$ de ácido metacrílico o metacrilatos con funciones éster formadores de enlaces cruzados, ácido acrílico, ácido metacrílico, acrilonitrilo, ácido maleico, anhídrido de ácido maleico, mono o diésteres de ácido maleico, estireno, derivados de estireno tales como metilestireno,

B⁰

butadieno, acetato de vinilo, alcohol vinílico, etileno, propileno, alcohol alílico, vinilpirrolidona, cloruro de vinilo y bicloruro de vinilo.

La polimerización, de preferencia la polimerización radical, se puede realizar por ejemplo como polimerización en masa, polimerización en fase gaseosa, polimerización de solvente, polimerización de emulsión o polimerización de suspensión.

Las condiciones y los demás componentes necesarios y adecuados para la preparación de los adecuados polímeros por polimerización, de preferencia radical, de los monómeros antes mencionados son conocidos por una persona experta en el arte.

Los adecuados ligadores poliméricos obtenidos por polimerización, de preferencia polimerización radical, de los antes mencionados monómeros son homopolímeros o copolímeros, de preferencia seleccionados del grupo que consiste en poliacrilatos, polimetacrilatos, poliacrilonitrilo, anhídrido de ácido polimaleico, poliestireno, poli(metil)estireno, polibutadieno, acetato de polivinilo, alcohol polivinílico, además de copolímeros obtenidos por polimerización de al menos dos diferentes monómeros etilénicamente insaturados del grupo de monómeros antes mencionados y mezclas de dichos homopolímeros y/o copolímeros, por ejemplo poli(estireno-acrilatos), poli(estireno-butadieno), copolímeros de etileno-acrilato, copolímeros de etileno-acetato de vinilo, que pueden estar hidrolizados en parte o completamente.

Otros ligadores poliméricos adecuados se seleccionados de poliuretanos y/o poliisocianuratos, mezclas que comprenden poliuretanos y/o poliisocianuratos, de preferencia mezclas que comprenden poliuretanos y/o poliisocianuratos y policarbonatos; ceras minerales, ceras de circonio, siliconas, polisiloxanos; resinas de fluorocarbono; resinas de condensación de formaldehído de melamina, derivados de metilolurea; y poliésteres curables; o mezclas o preparaciones que comprenden al menos uno de dichos ligadores poliméricos.

Los ligadores poliméricos antes mencionados son conocidos en el arte y están disponibles en el comercio o se pueden preparar mediante procesos de preparación conocidos en el arte.

Otros ligadores poliméricos adecuados son acetato de polivinilos en una formulación que comprende un espesante tal como carboximetilcelulosa y opcionalmente un agente formador de enlaces cruzados tal como una resina de melamina; poliésteres curables; formulaciones que comprenden siliconas reactivas (polisiloxanos orgánicos), alcohol polivinílico, poliácetato de vinilo o copolímero

acrílico.

La formación de enlaces cruzados se puede realizar térmicamente o con luz UV o mediante la técnica de cura dual. Opcionalmente, se puede usar un catalizador o un agente formador de enlaces cruzados, junto con el ligador polimérico.

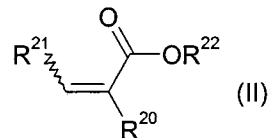
Los ligadores poliméricos de preferencia son seleccionados del grupo que consiste en ligadores de acrílico y poliuretano y/o ligadores de poliisocianurato.

Con mayor preferencia, los ligadores poliméricos son ligadores de acrílico. De especial preferencia son los ligadores de acrílico mencionados a continuación (componente B1).

Ligadores de acrílico (Componente B1)

Son más preferidos los ligadores de acrílico, que pueden ser homopolímeros o copolímeros, en donde se prefieren los copolímeros.

Los ligadores de acrílico de preferencia se obtienen por polimerización radical, con mayor preferencia la polimerización radical de la emulsión, de al menos un monómero de la fórmula II tal como el componente B1A



donde

R²⁰, R²¹ y R²² están seleccionados, de modo independiente, de alquilo C1 a C10 que puede ser lineal o ramificado, por ejemplo, metilo, etilo, n-propilo, i-propilo, n-butilo, i-butilo, sec-butilo, t-butilo, n-pentilo, i-pentilo, sec-pentilo, neo-pentilo, 1,2-dimetilpropilo, i-amilo, n-hexilo, i-hexilo, sec-hexilo, n-heptilo, n-octilo, 2-etilhexilo, n-nonilo, n-decilo, con preferencia alquilo C1 a C4, por ejemplo, metilo, etilo, n-propilo, i-propilo, n-butilo, i-butilo, sec-butilo, ter-butilo; arilo sustituido o no sustituido, con preferencia arilo C6 a C10 sustituido o no sustituido, con mayor preferencia arilo C6 sustituido o no sustituido, por ejemplo, fenilo o tolilo;

R²⁰ y R²¹ también pueden ser H.

Con preferencia, R²⁰ es H o metilo. R²¹ es con preferencia H; R²² es con preferencia metilo, etilo, n-butilo o 2-etilhexilo.

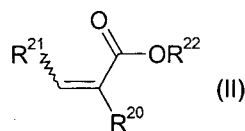
Con mayor preferencia, R²⁰ es H o metilo, R²¹ es H y R²² es metilo, etilo, n-butilo o 2-etilhexilo.

Con máxima preferencia, el monómero de la fórmula II (componente BA) está seleccionado del grupo que consiste en 2-etilhexilacrilato, n-butilacrilato, metilacrilato, metilmetacrilato y etilacrilato. Con máxima preferencia, se emplea un copolímero que

se puede obtener por polimerización de al menos dos diferentes monómeros acrílicos de la fórmula II.

Con máxima preferencia, se usa un ligador de acrílico como componente B que se puede obtener por polimerización de la emulsión de

b1a) al menos un monómero de la fórmula II como componente B1A



donde

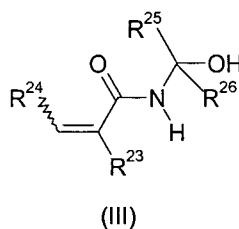
R^{20} , R^{21} y R^{22} están seleccionados, de modo independiente, de alquilo C1 a C10 que puede ser lineal o ramificado, por ejemplo, metilo, etilo, n-propilo, i-propilo, n-butilo, i-butilo, sec-butilo, t-butilo, n-pentilo, i-pentilo, sec-pentilo, neo-pentilo, 1,2-dimetilpropilo, i-amilo, n-hexilo, i-hexilo, sec-hexilo, n-heptilo, n-octilo, 2-etilhexilo, n-nonilo, n-decilo, con preferencia alquilo C1 a C4, por ejemplo, metilo, etilo, n-propilo, i-propilo, n-butilo, i-butilo, sec-butilo, ter-butilo; arilo sustituido o no sustituido, con preferencia arilo C6 a C10 sustituido o no sustituido, con mayor preferencia arilo C6 sustituido o no sustituido, por ejemplo, fenilo o tolilo;

R^{20} y R^{21} también pueden ser H.

Con preferencia, R^{20} es H o metilo. R^{21} es con preferencia H; R^{22} es con preferencia metilo, etilo, n-butilo o 2-etilhexilo.

Con mayor preferencia, R^{20} es H o metilo, R^{21} es H y R^{22} es metilo, etilo, n-butilo o 2-etilhexilo.

b1b) al menos un monómero de la fórmula III como componente B1B

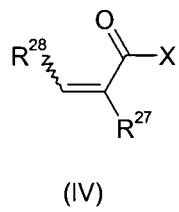


donde

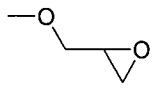
R^{23} , R^{24} , R^{25} y R^{26} están seleccionados, de modo independiente, del grupo que consiste en H, alquilo C1 a C10 que puede ser lineal o ramificado, por ejemplo, metilo, etilo, n-propilo, i-propilo, n-butilo, i-butilo, sec-butilo, ter-butilo, n-pentilo, i-pentilo, sec-pentilo, neo-pentilo, 1,2-dimetilpropilo, i-amilo, n-hexilo, i-hexilo, sec-hexilo, n-heptilo, n-octilo, 2-etilhexilo, n-nonilo y n-decilo; con

preferencia R^{23} , R^{24} , R^{25} y R^{26} están seleccionados del grupo que consiste en H, alquilo C1 a C4, que puede ser lineal o ramificado, por ejemplo, metilo, etilo, n-propilo, iso-propilo, n-butilo, i-butilo, sec-butilo y ter-butilo; arilo sustituido o no sustituido, con preferencia arilo C6 a C10 sustituido o no sustituido, con mayor preferencia arilo C6 sustituido o no sustituido, por ejemplo, fenilo o tolilo; con mayor preferencia, R^{23} es H o metilo, R^{24} , R^{25} y R^{26} son preferentemente, de modo independiente entre sí, H; con máxima preferencia, R^{23} es H o metilo y R^{24} , R^{25} y R^{26} son H;

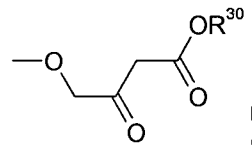
b1c) opcionalmente al menos un monómero de la fórmula IV como componente B1C



donde R^{27} y R^{28} están seleccionados, de modo independiente, del grupo que consiste en H, alquilo C1 a C10 que puede ser lineal o ramificado, por ejemplo, metilo, etilo, n-propilo, i-propilo, n-butilo, i-butilo, sec-butilo, ter-butilo, n-pentilo, i-pentilo, sec-pentilo, neo-pentilo, 1,2-dimetilpropilo, i-amilo, n-hexilo, i-hexilo, sec-hexilo, n-heptilo, n-octilo, 2-etilhexilo, n-nonilo y n-decilo; con preferencia R^{27} y R^{28} están seleccionados del grupo que consiste en H, alquilo C1 a C4, que puede ser lineal o ramificado, por ejemplo, metilo, etilo, n-propilo, iso-propilo, n-butilo, i-butilo, sec-butilo y ter-butilo; arilo sustituido o no sustituido, con preferencia arilo C6 a C10 sustituido o no sustituido, con mayor preferencia arilo C6 sustituido o no sustituido, por ejemplo, fenilo o tolilo; con máxima preferencia, R^{27} y R^{28} son H; X está seleccionado del grupo que consiste en H, OH, NH_2 , $OR^{29}OH$, glicidilo, hidroxipropilo,



grupos de la fórmula



donde

R³⁰ está seleccionado del grupo que consiste en alquilo C1 a C10 que puede ser ramificado o lineal, por ejemplo, metilo, etilo, n-propilo, i-propilo, n-butilo, i-butilo, sec-butilo, ter-butilo, n-pentilo, i-pentilo, sec-pentilo, neo-pentilo, 1,2-dimetilpropilo, i-amilo, n-hexilo, i-hexilo, sec-hexilo, n-heptilo, n-octilo, 2-etilhexilo, n-nonilo, n-decilo; con preferencia alquilo C1 a C4, que puede ser ramificado o lineal, por ejemplo, metilo, etilo, n-propilo, iso-propilo, n-butilo, iso-butilo, sec-butilo y ter-butilo; arilo sustituido o no sustituido, con preferencia arilo C6 a C10 sustituido o no sustituido, con mayor preferencia arilo C6 sustituido o no sustituido, por ejemplo, fenilo o tolilo;

R²⁹ está seleccionado del grupo que consiste en alquilenos C1 a C10, por ejemplo, metileno, etileno, propileno, butileno, pentileno, hexileno, heptileno, octileno, nonileno, decileno; con preferencia alquilenos C1 a C4, por ejemplo, metileno, etileno, propileno, butilenos; arilenos sustituidos o no sustituidos, con preferencia arileno C6 a C10 sustituido o no sustituido, con mayor preferencia arileno C6 sustituido o no sustituido, por ejemplo, fenileno; con máxima preferencia, X es acetoacetilo;

b1d) otros monómeros que son copolimerizables con los monómeros mencionados con anterioridad seleccionados de

b1d1) monómeros polares, con preferencia nitrilo (met)acrílico y/o (met)acrilato de metilo como componente B1D1;
y/o

b1d2) monómeros no polares, con preferencia estireno y/o a-metilestireno como componente B1D2.

El ligador de acrílico se puede obtener, con preferencia, por polimerización de la emulsión de

b1a) 10 al 95 % en peso, con preferencia 30 al 95 % en peso, con mayor preferencia 50 al 90 % en peso del componente B1A;

b1b) 1 al 5 % en peso del componente B1B;

b1c) 0 al 5 % en peso, con preferencia 1 al 4 % en peso, con mayor preferencia 0,2 al 3 % en peso del componente B1C;

b1d) otros monómeros que son copolimerizables con los monómeros mencionados con anterioridad seleccionados de

b1d1) 0 al 30 % en peso, con preferencia 0 al 25 % en peso, con mayor preferencia 5 al 20 % en peso del componente B1D1; y/o

b1d2) 0 al 40 % en peso, con preferencia 0 al 30 % en peso, con mayor

preferencia 5 al 20 % en peso del componente B1D2;

donde la suma de los componentes B1A, B1B y opcionalmente B1C y B1D es del 100 % en peso.

En otra forma de realización preferida, el ligador de acrílico se puede obtener por polimerización de la emulsión de

b1a) 10 al 95 % en peso, con preferencia 30 al 95 % en peso, con mayor preferencia 50 al 90 % en peso de al menos un ligador de acrílico (componente B1A) tal como se definió con anterioridad, que comprende;

b1a1) 10 al 90 % en peso, con preferencia 15 al 85 % en peso, con mayor preferencia 30 al 85 % en peso en base al ligador de acrílico de acrilato de n-butilo;

b1a2) 10 al 90 % en peso, con preferencia 12 al 85 % en peso, con mayor preferencia 15 al 65 % en peso en base al ligador de acrílico de al menos un monómero de la fórmula II, diferente del acrilato de n-butilo;

b1b) 1 al 5 % en peso en base al ligador de acrílico de al menos un monómero de la fórmula III (componente B1B);

b1c) 0 al 5 % en peso, con preferencia 0,1 al 4 % en peso, con mayor preferencia 0,2 al 3 % en peso en base al ligador de acrílico de al menos un monómero de la fórmula III (componente B1C);

b1d) otros monómeros que son copolimerizables con los monómeros mencionados con anterioridad (componente B1D) seleccionados de

b1d1) 0 al 30 % en peso, con preferencia 0 al 25 % en peso, con mayor preferencia 5 al 20 % en peso en base al ligador de acrílico de al menos un monómero polar, con preferencia nitrilo (met)acrílico y/o (met)acrilato de metilo (componente B1D1); y/o

b1d2) 0 al 40 % en peso, con preferencia 0 al 30 % en peso, con mayor preferencia 5 al 20 % en peso en base al ligador de acrílico de al menos un monómero no polar, con preferencia estireno y/o a-metilestireno (componente B1D2);

donde la suma de los componentes B1A, B1B y opcionalmente B1C y B1D es del 100 % en peso.

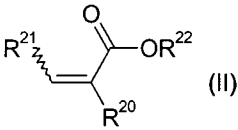
El ligador de acrílico puede comprender otros aditivos conocidos por la persona experta en el arte, por ejemplo agentes formadores de película y plastificantes, p. ej. adipato, ftalato, diglicol butílico, mezclas de diésteres que se preparan por reacción de ácidos dicarboxílicos y alcoholes que pueden ser lineales o ramificados. Los ácidos

dicarboxílicos adecuados y alcoholes son conocidos por una persona experta en el arte.

Las composiciones insecticidas que comprenden el ligador tal como se reivindica en la presente invención son resistentes al lavado, a la vez que permiten la liberación continua del insecticida con una velocidad controlada, a fin de proveer la requerida biodisponibilidad del insecticida. No es necesario agregar por ejemplo un agente dispersante que, tras la aplicación de la composición a un textil y luego de embeber los textiles, reduce la hidrofobicidad impartida al insecticida por el ligador, a fin de permitir la liberación limitada del insecticida. De preferencia, en consecuencia la composición insecticida de la presente invención no comprende un agente dispersante, además del ligador polimérico.

Con máxima preferencia, el ligador de acrílico se puede obtener por polimerización de la emulsión de los siguientes componentes:

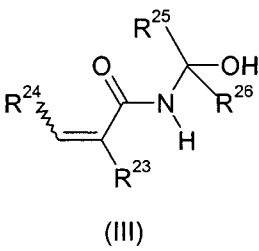
- b1a) 50 al 90 % en peso de al menos un monómero de la fórmula II como componente B1A



donde

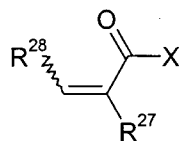
R²⁰ es H o metilo, R²¹ es H y R²² es metilo, etilo, n-butilo, o 2-etilhexilo, como componente B1A, con máxima preferencia, componente B1A es 2-etilhexilacrilato, n-butilacrilato, metilacrilato, metacrilato de metilo o acrilato de etilo;

- b1b) 1 al 5 % en peso de al menos un monómero de la fórmula III



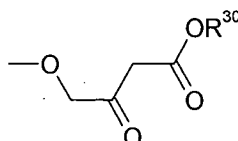
donde R²³ es H o metilo, R²⁴, R²⁵ y R²⁶ son cada uno H como componente B1B;

- b1c) 1 al 10 % en peso, con preferencia 1 al 7 % en peso, con mayor preferencia 2 al 5 % en peso de al menos un monómero de la fórmula IV



(IV)

donde R^{27} y R^{28} son H y X es H, OH, NH_2 , OR^{29} , OH, glicidilo o un grupo de la fórmula



donde

R^{30} está seleccionado del grupo que consiste en alquilo C1 a C10 que puede ser ramificado o lineal, por ejemplo, metilo, etilo, n-propilo, i-propilo, n-butilo, i-butilo, sec-butilo, ter-butilo, n-pentilo, i-pentilo, sec-pentilo, neo-pentilo, 1,2-dimetilpropilo, i-amilo, n-hexilo, i-hexilo, sec-hexilo, n-heptilo, n-octilo, 2-etilhexilo, n-nonilo, n-decilo; con preferencia alquilo C1 a C4, que puede ser ramificado o lineal, por ejemplo, metilo, etilo, n-propilo, iso-propilo, n-butilo, iso-butilo, sec-butilo y ter-butilo; arilo sustituido o no sustituido, con preferencia arilo C6 a C10 sustituido o no sustituido, con mayor preferencia arilo C6 sustituido o no sustituido, por ejemplo, fenilo o tolilo;

R^{29} está seleccionado del grupo que consiste en alquilenos C1 a C10, por ejemplo, metileno, etileno, propileno, butileno, pentileno, hexileno, heptileno, octileno, nonileno, decileno; con preferencia alquilenos C1 a C4, por ejemplo, metileno, etileno, propileno, butilenos; arilenos sustituidos o no sustituidos, con preferencia arileno C6 a C10 sustituido o no sustituido, con mayor preferencia arileno C6 sustituido o no sustituido, por ejemplo, fenileno;

como componente B1C, con máxima preferencia, X es acetoacetilo;

b1d) otros monómeros que son copolimerizables con los monómeros mencionados con anterioridad seleccionados de

b1d1) 0 al 30 % en peso, con preferencia 0 al 25 % en peso, con mayor preferencia 5 al 20 % en peso del componente B1D1, con preferencia nitrilo (met)acrílico y/o (met)acrilato de metilo;

y/o

b1d2) 0 al 40 % en peso, con preferencia 0 al 30 % en peso, con mayor

preferencia 5 al 20 % en peso del componente BD2, con preferencia estireno y/o a-metilestireno;

donde la suma de componentes BA, BB y opcionalmente BC y BD es del 100 % en peso.

En otra forma de realización de mayor preferencia, la cantidad de n-butilacrilato como componente BA es de 30 a 90 % en peso, y los demás componentes B1B y opcionalmente otro monómero de la fórmula II (componente B1A), B1C y B1D se eligen tal como se mencionó con anterioridad, en donde la suma de componentes B1A, B1B y opcionalmente B1C y B1D es 100 % en peso.

El ligador de acrílico de la presente invención de preferencia se obtiene por polimerización de la emulsión de los monómeros antes mencionados. Las condiciones adecuadas del proceso son conocidas por una persona experta en el arte.

Los monómeros se polimerizan en las condiciones habituales de temperatura y presión, es decir de la presión atmosférica a 10 bar y en general a temperaturas de 20 a 100 °C, de preferencia 50 a 85 °C, según el iniciador usado. Generalmente, la polimerización se realiza en un vaso de reacción agitado en atmósfera inerte.

La copolimerización generalmente se realiza en agua. Sin embargo, también es posible agregar antes, dentro o después del proceso de polimerización hasta el 80 % en peso, respecto de la fase acuosa, de un alcohol inferior tal como metanol, etanol o isopropanol o una cetona inferior tal como acetona. De preferencia, la copolimerización se realiza en agua sin adición de otros solventes.

El proceso de polimerización se puede realizar en forma continua o por lotes, y es posible emplear los métodos habituales de polimerización por lotes, p. ej., al mezclar todos los componentes de polimerización al mismo tiempo o al alimentar los monómeros emulsificados y catalizadores desde uno o más vasos medidores a un lote que contienen una porción de un monómero. Es posible agregar semilla de polímero a la mezcla de polimerización para ajustar el tamaño de partícula de los polímeros de emulsión obtenidos.

La polimerización de la emulsión de preferencia se realiza en presencia de al menos un iniciador que forma radicales en las condiciones de polimerización. Los iniciadores adecuados son por ejemplo todos los compuestos peroxi comunes o compuestos azo.

Los peróxidos adecuados son por ejemplo peroxodisulfatos de metales alcalinos, por ejemplo peroxodisulfato de sodio, peroxodisulfato de amonio; peróxido de hidrógeno; peróxidos orgánicos, por ejemplo peróxido de diacetilo, peróxido de di-

ter-butilo, peróxido de diamilo, peróxido de dioctanoílo, peróxido de didecanoílo, peróxido de dilauroílo, peróxido de dibenceno, peróxido de bis-(o-toloílo), peróxido de succinilo, peracetato de ter-butilo, permaleinato de ter-butilo, perpivalato de ter-butilo, peroctoato de ter-butilo, perneodecanoato de ter-butilo, perbenzoato de ter-butilo, peróxido de ter-butilo, hidroperóxido de ter-butilo, hidroperóxido de cumeno, peroxi-2-etilhexanoato de ter-butilo y peroxodicarbamato de diisopropilo. Otros iniciadores adecuados son compuestos azo, por ejemplo azo-bis-isobutironitrilo, diclorhidrato de azo-bis(2-amidopropano), y 2,2'-azo-bis-(2-metilbutironitrilo).

Los iniciadores se agregan en cantidades habituales, por ejemplo en una cantidad de 0,05 al 5 % en peso, de preferencia 0,05 al 2 % en peso, en base al peso total de los monómeros.

Si la polimerización se realiza a baja temperatura, se pueden usar catalizadores redox convencionales. Por ejemplo, es posible usar, además de los catalizadores peróxido de las calases anteriores, de 0,05 al 2 % en peso, en base al total de monómeros, de agentes reductores tales como hidrazina, compuestos sulfoxi oxidables solubles tales como sales de metales alcalinos de hidrosulfitos, sulfoxilatos, tiosulfatos, sulfitos, y bisulfitos, que opcionalmente se pueden activar por la adición de trazas de metales pesados, p. ej. sales de Ce, Mo, Fe, y Cu, de la manera habitual. Los catalizadores redox de preferencia son catalizadores redox de bisulfito de acetona y peróxidos orgánicos tales como ter-C₄Hg-OOH; Na₂S₂O₅ y peróxidos orgánicos tales como ter-C₄Hg-OOH; o HO-CH₂SO₂H y peróxidos orgánicos tales como ter-C₄Hg-OOH. Sobre todo se prefieren los catalizadores redox tales como ácido ascórbico y peróxido de hidrógeno.

El iniciador se puede agregar en su totalidad al comienzo de la polimerización, pero también es posible agregar el iniciador en el curso del proceso de polimerización de la emulsión en forma continua o gradual. La forma de agregar el iniciador es conocida en el arte.

El proceso de polimerización se realiza hasta alcanzar una conversión de al menos 95 % en peso de los monómeros. Para extraer el monómero residual al final de la polimerización de la emulsión se puede agregar el iniciador para la desodorización química.

La polimerización de la emulsión se realiza por agregado de emulsificadores o mezclas de emulsificadores conocidos en el arte. Los emulsificadores generalmente usados son emulsificadores iónicos (aniónico o catiónicos) y/o no iónicos tales como poliglicoléteres, hidrocarburos de parafina sulfonados, alquilsulfatos superiores tales

como oleilamina, laurilsulfato, sales de metales alcalinos de ácidos grasos tales como estearato de sodio y oleato de sodio, ésteres de ácido sulfúrico, ésteres ácidos de alcoholes ácidos, alquil C_{8-12} -fenoles etoxilados, generalmente con 5 a 30 radicales de óxido de etileno, y sus productos de sulfonación, y también ésteres de ácido sulfosuccínico. El emulsificador o las mezclas de emulsificadores generalmente se emplean en una cantidad de 0,05 al 7 % en peso, de preferencia 0,5 al 4 % en peso, en base al peso total de los monómeros.

En algunos casos se agrega un cosolvente o una mezcla de cosolventes a los emulsificadores. Los cosolventes de preferencia son alcoholes C_1 a C_{30} alifáticos lineales o ramificados, alcoholes C_3 a C_{30} alicíclicos y sus mezclas. Los ejemplos son n-butanol, n-hexanol, ciclohexanol, 2-etilhexanol, i-octanol, n-octanol, n-decanol, n-dodecanol, alcohol estearílico, alcohol oleílico o colesterol. Otros posibles cosolventes son alcanodiol, alquiléteres de etilenglicol, N-alquilpirrolidonas, y N-alquil y N,N-dialquilamidas tales como monobutiléter de etilenglicol, monoetiléter de dietilenglicol, dimetiléter de tetraetilenglicol, N-metilpirrolidona, N-hexil pirrolidona, amida de ácido dietílico o amida de ácido N-octílico. Los cosolventes o las mezclas de cosolventes se agregan en una cantidad de 0 al 20 % en peso, de preferencia 1 al 5 % en peso.

En muchos casos también se usa un coloide protector, de los cuales son ejemplos alcohol polivinílico, poliacetatos de vinilo parcialmente saponificados, derivados de celulosa, copolímeros de acrilato de metilo con polímeros de acrilamida y metilacrilamida o vinilpirrolidina en cantidades de 0,5 al 10 % en peso y en particular 1,0 a 5 % en peso del peso de los monómeros.

Además, es posible agregar en general hasta el 10 % en peso, de preferencia 0,05 al 5 % en peso de monómeros mono- o diolefinicamente insaturados que contienen grupos reactivos o formadores de enlaces cruzados. En particular, son ejemplos de dichos monómeros las amidas de ácidos carboxílicos C_{3-5} α,β -olefinicamente insaturados, particularmente acrilamidas, metacrilamidas y diamidas maleicas, y sus N-metilol derivados tales como N-metilolacrilamide, N-metilolmetacrilamide, N-alkoximetilamidas de ácidos carboxílicos C_{3-5} - α,β -monoolefinicamente insaturados tales como N-metoximetacrilamida y N-n-butoximetilacrilamida, ácido vinilsulfónico, monoésteres de ácido acrílico y ácido metacrílico con alcanodiolos tales como glicol, butanodiol-1,4, hexanodiol-1,6, y 3-cloropropanodiol-1,2, y también alil- y metalilésteres de ácidos mono- y dicarboxílicos α,β -olefinicamente insaturados tales como maleato de dialilo, fumarato de dimetilalilo, acrilato de alilo y metacrilato de alilo, ftalato de dialilo, tereftalato de dialilo, p-di-

vinilbenceno, metilen-bis-acrilamida y etilenglicoldi-aliléter.

El contenido de sólidos de las dispersiones acuosas de los polímeros obtenidos en la polimerización de la emulsión es generalmente de 15 al 75 % en peso, de preferencia 25 al 50 % en peso. Para obtener altos rendimientos de espacio en tiempo se prefieren las dispersiones de reactor con alto contenido de sólidos. Para obtener contenido de sólidos de más de 60 % en peso se debe ajustar una distribución bi- o polimodal de partículas, dado que de otro modo no es posible manejar la dispersión, debido a su elevada viscosidad. Por ejemplo, se forman nuevas generaciones de partículas (para obtener distribuciones bi- o polimodales de tamaño de partículas) por adición de semilla (documento EP-A 0 810 831), adición de un exceso de emulsificador o adición de miniemulsiones. La formación de nuevas generaciones de partículas se puede realizar en cualquier momento y depende de la distribución deseada de tamaño de partículas para baja viscosidad.

El peso molecular de los polímeros de emulsión sin formación de enlaces cruzados obtenidos es en general de 40.000 a 250.000 (determinado por GPC). El peso molecular generalmente se controla mediante el uso de frenadores de cadena convencionales en cantidades convencionales. Los frenadores de cadena convencionales son por ejemplo compuestos sulfoorgánicos.

El ligador de acrílico de la presente invención se obtiene en la forma de su dispersión acuosa y de preferencia se emplea en las composiciones insecticidas de la presente invención en la forma de dispersión acuosa.

Ligadores de poliuretano y/o ligadores de poliisocianurato (Componente B2)

En otra forma preferida de realización, los ligadores poliméricos son poliuretanos y/o poliisocianuratos. Dichos poliuretanos y/o poliisocianuratos se pueden emplear solos como ligadores poliméricos o en combinación con otros ligadores poliméricos, especialmente los ligadores poliméricos antes mencionados, por ejemplo en combinación los ligadores de acrílico antes mencionados.

En consecuencia, los ligadores poliméricos adecuados son: al menos un poliuretano como componente B2, que se obtiene por reacción de los siguientes componentes:

- b2a) al menos un diisocianato o poliisocianato como componente B2A, de preferencia isocianatos alifáticos, cicloalifáticos, aralifáticos y/o aromáticos, con mayor preferencia diisocianatos, opcionalmente biuretizados y/o isocianurizados, con mayor preferencia 1-isocianato-3,3,5-trimetil-5-isocianatometilenociclohexano (IPDI) y hexametilendiisocianato-1,6 (HMDI);

- b2b) al menos un diol, triol o poliol como componente B2B, de preferencia dioles alifáticos, cicloalifáticos, y/o aralifáticos con 2 a 14, de preferencia 4 a 10 átomos de carbono, con mayor preferencia 1,6-hexanodiol o neopentilglicol;
- b2c) opcionalmente otros componentes como componente B2C, de preferencia ácido adípico o carbonildiimidazol (CDI); y
- b2d) opcionalmente otros aditivos como componente B2D.

El poliuretano de preferencia se obtiene por reacción de los siguientes componentes:

- b2a) 55 al 99 % en peso, de preferencia 70 al 98 % en peso, con mayor preferencia 75 a 90 en peso en base al poliuretano de al menos un diisocianato o poliisocianato (componente B2a), de preferencia isocianatos alifáticos, cicloalifáticos, aralifáticos y/o aromáticos, con mayor preferencia diisocianatos, opcionalmente biuretizados y/o isocianurizados, con mayor preferencia diisocianatos de alquileo con de 4 a 12 átomos de carbono en la unidad alquileo, tal como 1,12-dodecanodiisocianato, 2-etiltetrametilenodiisocianato-1,4,2-metilpentametilendiisocianato-1,5, tetrametilendiisocianato-1,4, lisinéster diisocianato (LDI), hexametilendiisocianato-1,6 (HMDI), ciclohexan-1,3- y/o -1,4-diisocianato, 2,4- y 2,6-hexahidrotoluenodiisocianato, además de las correspondientes mezclas isoméricas 4,4'-, 2,2'- y 2,4'-dicrolohexilmetandiisocianato, además de las correspondientes mezclas, 1-isocianato-3,3,5-trimetil-5-isocianatometilciclohexano (IPDI), 2,4- y/o 2,6-tolueno diisocianato, 4,4'-, 2,4' y/o 2,2'-difenilmetanodiisocianato (MDI monomérico), polifenilpolimetilendiisocianato (MDI polimérico) y/o mezclas que comprenden al menos 2 de los isocianatos antes mencionados; se pueden usar otros grupos éster-, urea-, alofanato-, carbodiimido-, uretdiona- y/o uretano que comprenden di- y/o poliisocianatos; con mayor preferencia 1-isocianato-3,3,5-trimetil-5-isocianatometilenociclohexano (IPDI) y hexametilenodiisocianato-1,6 (HMDI);
- b2b) 10 al 90 % en peso, de preferencia 12 al 85 % en peso, con mayor preferencia 15 al 65 % en peso en base al poliuretano de al menos un diol, triol o poliol (componente B2B), de preferencia dioles alifáticos, cicloalifáticos y/o aralifáticos con 2 a 14, de preferencia 4 a 10 átomos de carbono, con mayor preferencia polioles, seleccionados del grupo que consiste en polieteroles, p. ej. politetrahidrofurano, poliesteroles, politioeterpolioles, grupo hidroxilo que contiene poliacetales y grupo hidroxilo que contiene policarbonatos alifáticos o

mezclas de al menos 2 de los polioles antes mencionados. Se prefieren los poliesteres y/o polieteres. La cantidad de hidroxilos de los compuestos polihidroxi en general es de 20 a 850 mg KOH/g y de preferencia 25 a 80 mg de KOH/g. Además, se emplean los dioles y/o trioles con un peso molecular de en general 60 a <400, de preferencia de 60 a 300 g/mol. Los dioles adecuados son dioles alifáticos, cicloalifáticos y/o aralifáticos 2 a 14, de preferencia 4 a 10 átomos de carbono, p. ej. etilenglicol, propanodiol-1,3, decanodiol-1,10, o-, m-, p-dihidroxiciclohexano, dietilenglicol, dipropilenglicol y de preferencia butanodiol-1,4, neopentilglicol, hexanodiol-1,6 y bis-(2-hidroxi-etil)hidroquinona, trioles, tales como 1,2,4-, 1,3,5-trihidroxi-ciclohexano, glicerina y trimetilolpropano y mezclas de grupos hidroxilo de bajo peso molecular que contienen óxidos de polialquileno basados en óxido de etileno y/u óxido de 1,2-propileno y los dioles y/o trioles antes mencionados;

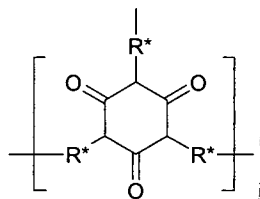
- b2c) 0 al 10 % en peso, de preferencia 0,1 al 5 % en peso, con mayor preferencia 1 al 5 % en peso en base al poliuretano de otros componentes (componente B2C), de preferencia ácido adípico o carbonildiimidazol (CDI); y
- b2d) 0 al 10 % en peso, de preferencia 0,1 al 5 % en peso, con mayor preferencia 0,5 al 5 % en peso en base al poliuretano de otros componentes (componente B2D);

en donde la suma de los componentes B2A, B2B, B2C y B2D es del 100 % en peso.

Los poliuretanos se preparan por métodos conocidos en el arte. Además, se pueden usar aditivos conocidos por una persona experta en el arte en el proceso de preparación de los poliuretanos.

El componente B también puede ser un poliisocianurato o una mezcla de un poliisocianurato y un poliuretano, de preferencia un poliuretano tal como se mencionó con anterioridad.

Los poliisocianuratos son polímeros que comprenden grupos de la siguiente fórmula:



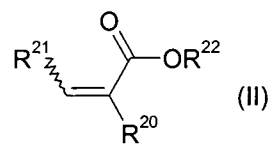
en donde R* es un residuo alquileo o amileno según el isocianato empleado en la preparación del isocianurato.

Los poliisocianuratos generalmente se preparan por ciclotrimerización de isocianatos. Los isocianatos de preferencia son los mismos isocianatos antes mencionados (componente B2A). Los procesos de preparación y las condiciones de preparación de los poliisocianuratos son conocidos por las personas expertas en el arte.

De acuerdo con una forma de realización de preferencia de la presente invención se provee una composición insecticida para la aplicación a un material inanimado cuya composición comprende una mezcla que incluye

- a) al menos un derivado de N-arilhidrazina de la fórmula I como componente A, y
- b1) al menos un ligador de acrílico como componente B1 que se obtiene por polimerización, de preferencia polimerización de emulsión, de los siguientes componentes:

b1a) al menos un monómero de la fórmula II como componente B1A



donde

R²⁰, R²¹ y R²² están seleccionados, de modo independiente, de alquilo C1 a C10 que puede ser lineal o ramificado, por ejemplo, metilo, etilo, n-propilo, i-propilo, n-butilo, i-butilo, sec-butilo, t-butilo, n-pentilo, i-pentilo, sec-pentilo, neo-pentilo, 1,2-dimetilpropilo, i-amilo, n-hexilo, i-hexilo, sec-hexilo, n-heptilo, n-octilo, 2-etilhexilo, n-nonilo, n-decilo, con preferencia alquilo C1 a C4, por ejemplo, metilo, etilo, n-propilo, i-propilo, n-butilo, i-butilo, sec-butilo, ter-butilo; arilo sustituido o no sustituido, con preferencia arilo C6 a C10 sustituido o no sustituido, con mayor preferencia arilo C6 sustituido o no sustituido, por ejemplo, fenilo o tolilo;

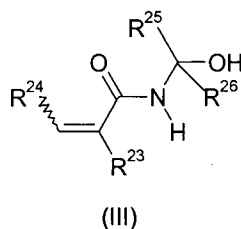
R²⁰ y R²¹ también pueden ser H.

Con preferencia, R²⁰ es H o metilo. R²¹ es con preferencia H; R²² es con preferencia metilo, etilo, n-butilo o 2-etilhexilo.

Con mayor preferencia, R²⁰ es H o metilo, R²¹ es H y R²² es metilo, etilo, n-butilo o 2-etilhexilo.

b1b) al menos un monómero de la fórmula III como componente B1B

145

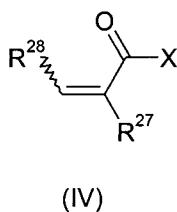


donde

R^{23} , R^{24} , R^{25} y R^{26} están seleccionados, de modo independiente, del grupo que consiste en H, alquilo C1 a C10 que puede ser lineal o ramificado, por ejemplo, metilo, etilo, n-propilo, i-propilo, n-butilo, i-butilo, sec-butilo, ter-butilo, n-pentilo, i-pentilo, sec-pentilo, neo-pentilo, 1,2-dimetilpropilo, i-amilo, n-hexilo, i-hexilo, sec-hexilo, n-heptilo, n-octilo, 2-etilhexilo, n-nonilo y n-decilo; con preferencia R^{23} , R^{24} , R^{25} y R^{26} están seleccionados del grupo que consiste en H, alquilo C1 a C4, que puede ser lineal o ramificado, por ejemplo, metilo, etilo, n-propilo, iso-propilo, n-butilo, i-butilo, sec-butilo y ter-butilo; arilo sustituido o no sustituido, con preferencia arilo C6 a C10 sustituido o no sustituido, con mayor preferencia arilo C6 sustituido o no sustituido, por ejemplo, fenilo o toliolo; con mayor preferencia, R^{23} es H o metilo, R^{24} , R^{25} y R^{26} son preferentemente, de modo independiente entre sí, H;

con máxima preferencia, R^{23} es H o metilo y R^{24} , R^{25} y R^{26} son H;

b1c) opcionalmente al menos un monómero de la fórmula IV como componente B1C



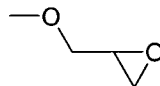
donde

R^{27} y R^{28} están seleccionados, de modo independiente, del grupo que consiste en H, alquilo C1 a C10 que puede ser lineal o ramificado, por ejemplo, metilo, etilo, n-propilo, i-propilo, n-butilo, i-butilo, sec-butilo, ter-butilo, n-pentilo, i-pentilo, sec-pentilo, neo-pentilo, 1,2-dimetilpropilo, i-amilo, n-hexilo, i-hexilo, sec-hexilo, n-heptilo, n-octilo, 2-etilhexilo, n-nonilo y n-decilo; con preferencia R^{27} y R^{28} están seleccionados del grupo que consiste en H, alquilo C1 a C4, que puede

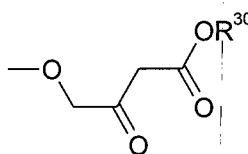
ser lineal o ramificado, por ejemplo, metilo, etilo, n-propilo, iso-propilo, n-butilo, i-butilo, sec-butilo y ter-butilo; arilo sustituido o no sustituido, con preferencia arilo C6 a C10 sustituido o no sustituido, con mayor preferencia arilo C6 sustituido o no sustituido, por ejemplo, fenilo o tolilo;

con máxima preferencia, R^{27} y R^{28} son H;

X está seleccionado del grupo que consiste en H, OH, NH_2 , $OR^{29}OH$, glicidilo, hidroxipropilo,



grupos de la fórmula



donde

R^{30} está seleccionado del grupo que consiste en alquilo C1 a C10 que puede ser ramificado o lineal, por ejemplo, metilo, etilo, n-propilo, i-propilo, n-butilo, i-butilo, sec-butilo, ter-butilo, n-pentilo, i-pentilo, sec-pentilo, neo-pentilo, 1,2-dimetilpropilo, i-amilo, n-hexilo, i-hexilo, sec-hexilo, n-heptilo, n-octilo, 2-etilhexilo, n-nonilo, n-decilo; con preferencia alquilo C1 a C4, que puede ser ramificado o lineal, por ejemplo, metilo, etilo, n-propilo, iso-propilo, n-butilo, iso-butilo, sec-butilo y ter-butilo; arilo sustituido o no sustituido, con preferencia arilo C6 a C10 sustituido o no sustituido, con mayor preferencia arilo C6 sustituido o no sustituido, por ejemplo, fenilo o tolilo;

R^{29} está seleccionado del grupo que consiste en alquilenos C1 a C10, por ejemplo, metileno, etileno, propileno, butileno, pentileno, hexileno, heptileno, octileno, nonileno, decileno; con preferencia alquilenos C1 a C4, por ejemplo, metileno, etileno, propileno, butilenos; arilenos sustituidos o no sustituidos, con preferencia arilenos C6 a C10 sustituido o no sustituido, con mayor preferencia arileno C6 sustituido o no sustituido, por ejemplo, fenileno; con máxima preferencia, X es acetoacetilo;

b1d) otros monómeros que son copolimerizables con los monómeros

MT

mencionados con anterioridad seleccionados de

b1d1) monómeros polares, con preferencia nitrilo (met)acrílico y/o (met)acrilato de metilo como componente B1D1;

y/o

b1d2) monómeros no polares, con preferencia estireno y/o a-metilestireno como componente B1D2.

y/o

b2) al menos un poliuretano y/o poliisocianurato como componente B2, donde el poliuretano se puede obtener por reacción de los siguientes componentes:

b2a) al menos un diisocianato o poliisocianato como componente B2A, con preferencia isocianatos alifáticos, cicloalifáticos, aralifáticos y/o aromáticos, con mayor preferencia diisocianatos, que están opcionalmente biuretizados y/o isocianurizados, con máxima preferencia, 1-isocianato-3,3,5-trimetil-5-isocianatometilenciclohexano (IPDI) y hexametilendiisocianato-1,6 (HMDI);

b2b) al menos un diol, triol o poliol como componente B2B, con preferencia dioles alifáticos, cicloalifáticos y/o aralifáticos con 2 a 14, con preferencia 4 a 10 átomos de carbono, con mayor preferencia 1,6-hexanodiol o neopentilglicol;

b2c) opcionalmente otros componentes como componente B2C, con preferencia ácido adípico o carbonildiimidazol (CDI); y

b2d) opcionalmente otros aditivos como componente B2D.

Con preferencia, la composición insecticida comprende al menos un ligador de acrílico (componente B1) tal como se definió con anterioridad.

En una forma de realización preferida, la composición insecticida de la presente invención comprende:

a) 0,1 al 45 % en peso, con preferencia 0,5 al 30 % en peso, con mayor preferencia 1 al 25 % en peso de al menos un derivado de N-arilhidrazina de la fórmula I (componente A),

y

b1) 55 al 99 % en peso, con preferencia 70 al 98 % en peso, con mayor preferencia 75 al 90 % en peso de al menos un ligador de acrílico (componente B1),

y/o

148

- b2) 55 al 99 % en peso, con preferencia 70 al 98 % en peso, con mayor preferencia 75 al 90 % en peso de al menos un poliuretano y/o poliisocianurato (componente B2),

donde la suma de los componentes es del 100 % en peso del contenido de sólido de la composición insecticida.

Con preferencia, la composición insecticida comprende al menos un ligador de acrílico (componente B1) tal como se definió con anterioridad.

En otra forma de realización preferida, la composición insecticida comprende los siguientes componentes, en base al contenido de sólidos de la composición

- a) 20 al 70 % en peso, con preferencia 25 al 65 % en peso, con mayor preferencia 30 al 65 % en peso de al menos un derivado de N-arilhidrazina de la fórmula I (componente A),

y

- b1) 30 al 80 % en peso, con preferencia 35 al 75 % en peso, con mayor preferencia 35 al 70 % en peso de al menos un ligador de acrílico (componente B1);

y/o

- b2) 30 al 80 % en peso, con preferencia 35 al 75 % en peso, con mayor preferencia 35 al 70 % en peso de al menos un poliuretano y/o poliisocianurato (componente B2),

donde la suma de los componentes es del 100 % en peso del contenido de sólido de la composición insecticida.

De preferencia, la composición insecticida comprende al menos un ligador de acrílico (componente B1) tal como se definió con anterioridad.

Los materiales inanimados de preferencia, los derivados de N-arilhidrazina de la fórmula I y los ligadores de acrílico (componente B1) y los ligadores de poliuretano y/o poliisocianurato (componente B2) además de las cantidades de preferencia de dichos componentes en las composiciones insecticidas de la presente invención se mencionaron con anterioridad.

Composiciones insecticidas

Las composiciones insecticidas de la presente invención pueden ser composiciones acuosas que comprenden composiciones en agua o secas, p. ej. composiciones que no comprenden agua.

En una forma de realización de preferencia, las composiciones insecticidas listas para usar son composiciones acuosas, de preferencia que comprenden 55 al 97

% en peso, con mayor preferencia 85 al 95 % en peso de agua, y 3 al 45 % en peso, de preferencia 5 al 15 % en peso de sólidos, en base al total de los componentes de las composiciones insecticidas de la presente invención, en donde el total es del 100 % en peso. Los sólidos de preferencia son seleccionados del grupo que consiste en al menos una N-arilhidrazina de la fórmula I como componente A tal como se definió antes, y al menos un ligador polimérico como componente B tal como se definió antes, y opcionalmente al menos un agente fijador como componente C tal como se define más adelante, y opcionalmente otros componentes según el uso del producto final tal como se definió con anterioridad.

Los baños de tratamiento a partir de los cuales se aplican las composiciones insecticidas al material inanimado de preferencia son formulaciones acuosas que comprenden 95 al 99,5 % en peso, de preferencia 95 al 99 % en peso, con mayor preferencia 97 al 99 % en peso de agua, y 0,5 al 5 % en peso, de preferencia 1 al 5 % en peso de sólidos, en base al total de los componentes en las composiciones insecticidas de la presente invención. Los de preferencia son seleccionados del grupo que consiste en al menos una N-arilhidrazina de la fórmula I como componente A tal como se definió con anterioridad, y al menos un ligador polimérico como componente B tal como se definió con anterioridad, y opcionalmente al menos un agente fijador como componente C tal como se define más adelante, y opcionalmente otros componentes según el uso del producto final tal como se definió con anterioridad.

Según el uso del producto final, la composición insecticida de la presente invención también puede comprender uno o más componentes seleccionados de agua, conservadores, detergentes, rellenos, modificadores de impacto, agentes antineblina, agentes impulsores, clarificantes, agentes nucleantes, agentes acopladores, agentes mejoradores de la conductividad (antiestáticos), estabilizadores tales como antioxidantes, eliminadores de radicales carbonados y oxigenados y agentes de descomposición de peróxido y similares, retrasantes de llama, agentes liberadores de molde, agentes con propiedades UV, brilladores ópticos, agentes dispersantes, agentes antibloqueadores, agentes antimigrantes, agentes formadores de espuma, agentes antimanchado, espesantes, otros biocidas, agentes humectantes, plastificantes y agentes formadores de película, agentes adhesivos o antiadhesivos, agentes iluminadores ópticos (blanqueamiento fluorescente), fragancias, pigmentos y colorantes.

Los agentes antiespumosos adecuados son por ejemplo agentes antiespuma de silicio. Los agentes protectores de UV para proteger insecticidas y/o repelentes

sensibles a UV son por ejemplo ácidos para-aminobenzoicos (PABA), octilmetoxisinamet, estilbenos, derivados de estirilo o benzotriazol, derivados de benzoxazol, benzofenonas hidroxisustituidas, salicilatos, triazinas sustituidas, derivados de ácido cinámico (opcionalmente sustituidos con grupos 2-ciano), derivados de pirazolina, 1,1'-bifenil-4,4'-bis-2-(metoxifenil)-etenilo u otros agentes protectores de UV. Los brilladores ópticos adecuados son derivados de dihidroquinolinona, derivados de 1,3-diarilpirazolina, pirenos, imidas de ácido naftálico, 4,4'-diistirilbifenileno, ácidos 4,4'-diamino-2,2'-etilbenodisulfónico, derivados de cumarina y sistemas benzoxazol, benzisoxazol o bencimidazol ligados por puentes-CH=CH- u otros agentes blanqueadores fluorescentes.

Los típicos pigmentos usados en las composiciones insecticidas de la presente invención son pigmentos usados en los procesos de pigmentación o impresión o se aplican para la coloración de plásticos y son conocidos por los expertos en el arte.

Los pigmentos pueden ser de naturaleza química inorgánica u orgánica. Los pigmentos inorgánicos se usa principalmente como pigmentos blandos (p. ej., dióxido de titanio en la forma de rutilo o anatas, ZnO, tiza) o pigmentos negros (p. ej., negro de carbón). Los pigmentos inorgánicos coloreados se pueden usar también, pero no se prefieren debido a los posibles peligros toxicológicos. Para impartir color se prefieren los pigmentos o colorantes orgánicos. Los pigmentos orgánicos pueden ser e tipo mono o disazo, naftol, bencimidazolona, (tio) indigoide, dioxazina, quinacridona, ftalocianina, isoindolinona, perileno, perinona, complejo metálico o dicetopirrolopirrol. Los pigmentos se pueden usar en forma de polvo o líquido (es decir, como dispersión). Los pigmentos de preferencia son Pigment Yellow 83, Pigment Yellow 138, Pigment Orange 34, Pigment Red 170, Pigment Red 146, Pigment Violet 19, Pigment Violet 23, Pigment Blue 15/1, Pigment Blue 15/3, Pigment Green 7, Pigment Black 7. Otros pigmentos son conocidos por una persona experta en el arte.

Los colorantes típicos que se pueden usar en la presente invención colorantes de cuba, colorantes catiónicos y colorantes dispersos en forma de polvo o de líquido. Los colorantes de tina se pueden usar como pigmentos o mediante un procedimiento de inmersión en tina (reducción) y oxidación. Se prefiere el uso de pigmentos en cuba. Los colorantes en cuba pueden ser del tipo de indantrona, p. ej. C.I. Vat Blue 4, 6 o 14; o del tipo de flavantrona, p. ej. C.I. Vat Yellow 1 o del tipo de pirantrona, p. ej. C.I. Vat Orange 2 y 9; o del tipo de isobenzantrona (isoviolantrona), p. ej. C.I. Vat Violet 1; o del tipo de dibenzantrona (violantrona), p. ej. C.I. Vat Blue 16, 19, 20 y 22, C.I. Vat Green 1, 2 y 9, C.I. Vat Black 9; o del tipo de antraquinonacarbazol, p. ej. C.I. Vat

Orange 11 y 15, C.I. Vat Brown 1, 3 y 44, C.I. Vat Green 8 y C.I. Vat Black 27; o del tipo de benzantronaacridona, p. ej. C.I. Vat Green 3 y 13 y C.I. Vat Black 25; o del tipo de antraquinonoxazol, p. ej. C.I. Vat Red 10; o del tipo de dimida de ácido perileno-tetracarbónico, p. ej. C.I. Vat Red 23 y 32; o derivados imidazol, p. ej. C.I. Vat Yellow 46; o derivados aminotriazina, p. ej. C.I. Vat Blue 66. Otros colorantes de cuba adecuados son conocidos por una persona experta en el arte.

Los típicos colorantes dispersos y catiónicos son conocidos por una persona experta en el arte.

Si se emplean sustratos celulósicos como material inanimado, dichos sustratos celulósicos de preferencia se colorean con colorantes en cuba, directos, reactivos o de azufre.

En otra forma de realización, las composiciones insecticidas de la presente invención son composiciones insecticidas antes mencionados que comprenden al menos un pigmento y/o al menos un colorante. Las composiciones insecticidas de la presente invención de preferencia comprenden 10 al 300 % en peso, con mayor preferencia 20 al 150 % en peso del pigmento y/o colorante en relación con el peso total del contenido de sólidos del insecticida y/o repelente.

El material inanimado, por ejemplo material textil o material plástico, de acuerdo con la presente invención y para ser usado en una composición tal como se describe en la presente invención se puede impregnar localmente cuando la composición se provee en la forma de un kit que comprende los ingredientes de la composición insecticida en forma conveniente. En consecuencia, en otra forma de realización la presente invención se refiere a una composición insecticida tal como se describe en la presente invención, que se provee como kit para impregnación por el usuario final o en una fábrica local. En una forma de realización de preferencia, el kit se adapta para la preparación de una solución o emulsión por agregado de agua. Los ingredientes del kit en consecuencia pueden estar en la forma de una composición seca tal como polvo, cápsula, comprimido, o tableta efervescente. En otra forma de realización, el kit comprende una emulsión en donde el agua es agregada por el usuario final o en una fábrica local. La emulsión puede ser una microemulsión, que generalmente es muy estable. La emulsión se puede incluir en una cápsula.

El kit comprende al menos los siguientes ingredientes:

- a) al menos un derivado de N-arilhidrazina de la fórmula I, y
- b) al menos un ligador polimérico; los ligadores poliméricos de preferencia se describen en la presente invención.

Los derivados de N-arilhidrazina de preferencia, y los ligadores poliméricos de preferencia ya se mencionaron en la presente invención. El kit puede contener otros ingredientes tal como se mencionó con anterioridad, especialmente uno o más compuestos seleccionados de conservadores, detergentes, estabilizantes, agentes con propiedades protectoras de UV, brilladores ópticos, agentes dispersantes, agentes antimigrantes, agentes formadores de espuma, agentes humectantes, agentes antimanchas, espesantes, otros biocidas, plastificantes, agentes adhesivos, fragancias, pigmentos y colorantes. Los kits de preferencia contienen, además del derivado de N-arilhidrazina y el ligador polimérico, al menos un pigmento y/o al menos un colorante. Los pigmentos y colorantes se mencionaron antes.

En otra forma de realización la presente invención se refiere a un material inanimado impregnado para combatir un insecto que comprende

- a) al menos un derivado de N-arilhidrazina de la fórmula I, y
- b) al menos un ligador polimérico; los ligadores poliméricos de preferencia se describen en la presente invención..

Los derivados de N-arilhidrazinas de preferencia de la fórmula I y los ligadores poliméricos de preferencia se mencionaron antes. Los materiales inanimados de preferencia también se mencionaron antes.

Una cantidad típica del derivado de N-arilhidrazina de la fórmula I en el material inanimado impregnado es de 0,01 al 10 % (peso seco) del peso (seco) del material inanimado, según la eficacia insecticida del derivado de N-arilhidrazina de la fórmula I. Una cantidad de preferencia es de entre el 0,05 y el 7 % en peso del material inanimado según en derivado de N-arilhidrazina de la fórmula I.

Una cantidad típica ligador polimérico es del 0,001 al 10 % en peso (peso seco) del peso (seco) del material inanimado. Como regla general, cuanto mayor cantidad de derivado de N-arilhidrazina de tipo específica agregado, mayor concentración de ligador polimérico, de manera tal que la relación entre derivado de N-arilhidrazina y ligador es aproximadamente constante con un valor que depende de la capacidad insecticida y migratoria del derivado de N-arilhidrazina. Las cantidades de preferencia de ligador polimérico son del 0,1 al 5 % en peso, con mayor preferencia 0,2 al 3 % en peso del peso (seco) del material inanimado.

En otra forma de realización, el material inanimado impregnado de acuerdo con la presente invención también comprende uno o más componentes seleccionados de conservadores, detergentes, estabilizantes, agentes con propiedades protectoras de UV, brilladores ópticos, agentes dispersantes, agentes antimigrantes, agentes

formadores de espuma, agentes humectantes, agentes antimanchas, espesantes, otros biocidas, plastificantes, agentes adhesivos, fragancias, pigmentos y colorantes. Los ejemplos adecuados de los componentes antes mencionados son conocidos por una persona experta en el arte.

En otra forma de realización de la presente invención el material inanimado impregnado comprende, además de al menos un derivado de N-arilhidrazina de la fórmula I y de al menos un ligador polimérico tal como se describió antes, al menos un pigmento y/o al menos un colorante. La cantidad del al menos un pigmento es en general del 0,05 al 10 % en peso, de preferencia 0,1 al 5 % en peso, con mayor preferencia 0,2 al 3,5 % en peso del peso (seco) del material inanimado. La cantidad del al menos un colorante es en general del 0,05 al 10 % en peso, de preferencia 0,1 al 5 % en peso, con mayor preferencia 0,2 al 3,5 % en peso del peso (seco) del material inanimado. El material inanimado comprende de preferencia al menos un pigmento o al menos un colorante. Los pigmentos y colorantes adecuados se mencionaron antes.

Proceso para la impregnación de un material inanimado

En otra forma de realización, la presente invención se refiere a un proceso para la impregnación de un material inanimado, por ejemplo un material textil o material plástico, que comprende

- i) formar una formulación acuosa o fundida, en donde se prefiere una formulación acuosa, que comprende al menos un derivado de N-arilhidrazina de la fórmula I y al menos un ligador polimérico, de preferencia un ligador polimérico tal como se define en la presente invención, y opcionalmente otros ingredientes;
- ii) aplicar la formulación acuosa al material inanimado por
 - ii a) pasaje del material inanimado por la formulación acuosa;
 - o
 - ii b) poner el material inanimado en contacto con un rodillo que se sumerge en parte o por completo en la formulación acuosa y pintar la formulación acuosa sobre el lado del material inanimado en contacto con el rodillo,
 - o
 - ii c) pasar una capa doble de cubierta del material inanimado
 - o
 - ii d) rociar la formulación acuosa sobre el material inanimado, en donde el rociado se realiza mediante cualquier dispositivo adecuado para rociar a mano o en forma automática, por ejemplo mediante una lata de aerosol

- o dispositivos de uso habitual en una fábrica;
- o
- ii e) aplicar la formulación acuosa como espuma;
- o
- ii f) sumergir el material inanimado en la formulación acuosa;
- o
- ii g) cepillar la formulación acuosa sobre el material inanimado ;
- o
- ii h) volcar la formulación acuosa sobre el material inanimado ;
- o
- aplicar el producto fundido con un aplicador o un bisturí;
- iii) opcionalmente eliminar el exceso de formulación acuosa o el exceso de producto fundido; y
- iv) secar y/o curar el material inanimado.

En el contexto de la presente invención, una formulación acuosa puede ser una solución, una emulsión o una suspensión/dispersión.

La formulación acuosa o el producto de fusión de preferencia comprende la composición insecticida tal como se describe en la presente invención, que de preferencia se utiliza en la forma de una formulación acuosa.

En el contexto de la presente invención "impregnación" es un proceso para aplicar la composición insecticida. Este proceso puede incluir un proceso para curar la composición insecticida aplicada con el fin de lograr una cubierta sobre el material inanimado, si se desea. Un "material inanimado impregnado" es un material sobre el cual se aplica la composición insecticida. El "material inanimado impregnado" se puede cubrir al curar la composición insecticida aplicada, si se desea.

La composición insecticida de la presente invención también se puede aplicar sobre el material inanimado por impresión de transferencia, impresión por chorro de tinta, un proceso de imagen, y impresión en polvo.

Los materiales inanimados adecuados se mencionaron con anterioridad. Es posible impregnar el material inanimado, por ejemplo el textil o material plástico, en la forma del producto terminado (tratamiento de fin de línea, tratamiento discontinuo). En este caso no se requieren pasos posteriores a la impregnación. Sin embargo, también es posible impregnar el material inanimado, por ejemplo el textil o material plástico, en la forma de un hilo o fibras, que luego se deben procesar tras la impregnación a fin de obtener el producto terminado deseado (tratamiento en línea). Los derivados de N-

155

arilhidrazinas de la fórmula I usados de preferencia también se definieron con anterioridad, además de los ligadores poliméricos de preferencia.

El tratamiento discontinuo se puede realizar en fábricas, en centros de tratamiento local (fábricas locales) o incluso con equipos móviles, que p. ej. se montan en camiones o camionetas (p. ej. en campañas de retratamiento antipaludismo). El tratamiento discontinuo se puede realizar en material inanimados nuevos (materiales inanimados no tratados, por ejemplo materiales textiles o materiales plásticos, de preferencia redes, en uso o formas fabricadas (de preferencia como redes)) o usados, por ejemplo materiales textiles o materiales plásticos (de preferencia redes), de preferencia después del lavado.

Una de las ventajas de la presente invención es que la impregnación se realiza en una formulación acuosa o en un producto fundido. No es necesario agregar ningún solvente orgánico. En una forma de realización de preferencia de la presente invención el baño de tratamiento es una formulación acuosa que no comprende otros solventes, especialmente solventes orgánicos.

Es ventajoso evitar el uso de solventes orgánicos, dado que el material inanimado, por ejemplo el material textil o material plástico de la presente invención se puede usar en estrecho contacto con el cuerpo humano. El material inanimado, por ejemplo material textil o material plástico, impregnado por el método de la presente invención no comprende ningún residuo de solvente orgánico, lo cual es beneficioso tanto desde el punto de vista toxicológico humano como el ecológico.

La formulación acuosa o el producto fundido empleado en el proceso de impregnación también puede comprender uno o más ingredientes seleccionados del grupo que consiste en conservadores, detergentes, estabilizantes, agentes con propiedades protectoras de UV, brilladores ópticos, agentes dispersantes, agentes antimigrantes, agentes formadores de espuma, agentes humectantes, agentes antimanchas, espesantes, otros biocidas, plastificantes, agentes adhesivos, fragancias, pigmentos y colorantes.

En otra forma de realización, las formulaciones acuosas o los productos fundidos empleados para la impregnación del material inanimado comprenden además del al menos un derivado de N-arilhidrazina de la fórmula I y el al menos un ligador polimérico, al menos un pigmento y/o al menos un colorante. Estas formulaciones acuosas o productos fundidos son adecuados para la impregnación del material inanimado con al menos un derivado de N-arilhidrazina y además colorear el material inanimado al mismo tiempo. Muchos de los materiales inanimados que se impregnan

con al menos un derivado de N-arilhidrazina de preferencia son coloreados. Con el proceso de la presente invención es pos colorear e impregnar el material inanimado con un derivado de N-arilhidrazina al mismo tiempo. El método de la presente invención en consecuencia es muy económico, dado que la coloración y la impregnación con un derivado de N-arilhidrazina se realizan en una etapa.

En otra forma de realización de la presente invención, la presente invención en consecuencia se refiere a un proceso para impregnación de un material inanimado tal como se describió antes, en donde la tinción del material inanimado se realiza simultáneamente con la impregnación del material inanimado, en donde también se forma una formulación acuosa que comprende al menos un colorante y/o al menos un pigmento.

Las cantidades adecuadas de pigmentos en general son del 0,01 al 20 % en peso, de preferencia 0,1 al 10 % en peso, con mayor preferencia 0,2 al 5 % en peso, en base al peso de la formulación acuosa usada para la impregnación. Los colorantes adecuados en general se emplean en una cantidad del 0,01 al 20 % en peso, de preferencia 0,1 al 10 % en peso, con mayor preferencia 0,2 al 5 % en peso en base al peso de la formulación acuosa usada para la impregnación.

Etapas i) Formación de una formulación acuosa que comprende al menos un derivado de N-arilhidrazina de la fórmula I y al menos un ligador polimérico y opcionalmente otros ingredientes

La formulación acuosa se forma al mezclar todos los ingredientes necesarios para la impregnación del material inanimado con agua. La formulación acuosa generalmente se forma a temperaturas de 10 a 70 °C, de preferencia 15 a 50 °C, con mayor preferencia 20 a 40 °C. Las formulaciones acuosas adecuadas comprenden una composición insecticida para la aplicación a un material inanimado tal como se describe en la presente invención.

Etapas ii) Aplicación de la formulación acuosa que comprende al menos un derivado de N-arilhidrazina de la fórmula I y al menos un ligador polimérico y opcionalmente otros ingredientes al material inanimado

Etapas iia)

La composición insecticida se aplica al pasar el material inanimado a través de la formulación acuosa. Esta etapa es conocida por una persona experta en el arte como impregnado. En una forma de realización de preferencia, el material inanimado se sumerge por completo en el licor de tratamiento acuoso (formulación acuosa) y sea en un recipiente que contiene el licor, o en un baño de tratamiento (formulación

acuosa) que se mantiene entre dos rodillos con orientación horizontal.

De acuerdo con la invención, el material inanimado se puede pasar por la formulación acuosa o la formulación acuosa se puede pasar por el material inanimado. Estos procesos se prefieren para impregnar material en todo el ancho, especialmente textiles o material plástico, que luego se usa para fabricar redes. En la producción en pequeña escala o la reimpregnación de redes no tratadas puede ser suficiente el uso de un simple rodillo manual.

Etapa iib)

También es posible aplicar la formulación acuosa sobre el material inanimado mediante métodos de aplicación de cubierta solo en un lado. Son métodos adecuados para la aplicación de cubierta solo de un lado por ejemplo la cubierta con cuchillo/bisturí, cubierta con rodillo o impresión por imagen. Mediante estos métodos es posible impregnar solo un lado del material inanimado, lo cual es ventajoso, p. ej. si se desea evitar el contacto directo de la piel humana con el material tratado con insecticida.

Los sistemas de cubierta con cuchillo/bisturí son por ejemplo sistemas de cuchillo en el aire, sistemas de cuchillo sobre rodillo, sistemas de cuchillo sobre mesa o sistemas de cuchillo sobre cita de goma. Otros sistemas de cubierta con cuchillo son ejemplo los sistemas con cuchillo commabar o Mayerbar.

Los sistemas de cubierta con rodillo son por ejemplo los sistemas de aplicación de cubierta con uno, dos, tres o más rodillos, los sistemas con cubierta con rodillo inverso y los sistemas de rodillo arrastrado. En estos sistemas de cubierta con rodillo al menos un rodillo se sumerge parcialmente en la formulación acuosa y así aplica la formulación acuosa sobre el lado del material inanimado en contacto con el rodillo.

Los sistemas de aplicación de imagen son por ejemplo los sistemas de impresión con pantalla rotatoria y los sistemas de impresión con pantalla plana. Con estas aplicaciones se puede aplicar métodos de puntos de cubierta o de cubierta a superficie completa al material inanimado, por ejemplo al usar una placa adicional detrás de la pantalla rotatoria

Una persona experta en el arte ajustará la viscosidad de la formulación acuosa usada mediante la aplicación de espesante cuando corresponda.

Etapa iic)

También es posible aplicar las formulaciones acuosas al material inanimado mediante métodos de aplicación de cubierta a ambos lados, por ejemplo sistemas de cubierta con cuchillo a ambos lados, *foulard* con dos cuchillos en el aire o *foulard*

con rodillos de presión.

Al usar el sistema de cubierta con cuchillo al aire o al pasar dos veces por un sistema de cubierta de un solo lado, es posible aplicar la formulación acuosa solo en las superficies de ambos lados del material inanimado y así reducir la cantidad de formulaciones acuosas necesarias para cierto efecto.

Etapa iid) y etapa iie)

También es posible aplicar la formulación acuosa por rocío de la solución o emulsión sobre el material inanimado. También es posible aplicar la emulsión en forma de una espuma que se aplica al material inanimado. Una espuma comprende menos agua que la solución o emulsión antes mencionada. En consecuencia, el proceso de secado puede ser muy corto.

Etapa iif), iig) y etapa iih)

También es posible aplicar la formulación acuosa sobre el material inanimado al sumergir el material inanimado en la formulación acuosa, cepillar la formulación acuosa sobre o dentro del material inanimado, o volcar la formulación acuosa sobre el material inanimado. Dichos métodos son conocidos por una persona experta en el arte.

La impregnación del material inanimado en las etapas iia), iib), iic), iid), iie), iif), iig), o iih) se lleva a cabo a temperaturas en general de 10 a 70 °C, de preferencia 15 a 50 °C, con mayor preferencia 20 a 40 °C.

Etapa iii) Opcionalmente eliminar exceso de formulación acuosa

Por lo general, se elimina el exceso de formulación acuosa al retorcer el material inanimado, por ejemplo el material textil o material plástico, de preferencia al pasar el material inanimado por rodillos tal como es conocido en el arte, de preferencia mediante un bisturí, por lo que se obtiene una captación definida de licor. Por lo general se vuelve a usar el licor extraído al retorcer.

El exceso de formulación acuosa se puede extraer alternativamente por centrifugación o succión al vacío.

Etapa iv) Secado y/o curado del material inanimado

En general el secado se realiza a temperaturas inferiores a 200 °C. Las temperaturas de preferencia son de 50 a 170 °C, con mayor preferencia de 70 a 150 °C. La elección de temperatura es función de la temperatura de evaporación y la movilidad del insecticida en la formulación.

Cabe destacar que el proceso de secado puede ser un secado pasivo, dado que se puede realizar en climas bastante cálidos. Por lo general se hace un proceso

de secado activo en el procesamiento a gran escala.

Después o simultáneamente con el secado, el material inanimado impregnado opcionalmente por último se cura y/o se fija. Una persona experta en el arte sabe cómo realizar un curado y/o fijación. El proceso de curado en general se realiza a una temperatura que puede ser superior a la temperatura de secado. La temperatura de referencia para el curado es de 60 a 170 °C, de preferencia 70 a 170 °C, con mayor preferencia 80 a 150 °C. El secado y el curado de preferencia se pueden realizar en un único proceso, p. ej. en recipientes con distintos compartimientos que se pueden calentar a distintas temperaturas. Si se usa un agente formador de enlaces cruzados reactivo, por lo general se usan temperaturas inferiores, p. ej. 30 a 130°C, de preferencia 30 a 100°C.

El secado y/o curado se pueden lograr por ejemplo con cualquier equipo de uso habitual en molinos inanimados con estos fines, tales como stenters, secadores de giro, calderas, secadores rotatorios, máquinas con placas de vapor, etc. En una forma de realización de la presente invención, se aplica un equipo para secado y/o curado continuo. En otra forma de realización de la presente invención, se usa un equipo para secado y/o curado discontinuo (por lotes). Dicho equipo puede comprender secadores rotatorios o de tambor usados en lavanderías, que combinan lavadoras/secadoras que se pueden calentar hasta las temperaturas del tratamiento, p. ej. lavado a la piedra de jeans. Se pueden agregar los compuestos químicos del tratamiento como líquido o rocío sobre el material de red, y luego hacer una distribución homogénea al rotar el material mojado antes o durante el secado/curado. El licor de tratamiento se puede agregar en exceso, si es posible extraer el licor en exceso, por ejemplo por centrifugación. Una persona experta en el arte comprenderá que los periodos de tratamiento pueden ser más prolongados que en el proceso continuo a la misma temperatura.

El proceso de curado también puede incluir o consistir en el pasaje del material inanimado, por ejemplo el material textil o material plástico, por una superficie calentada con presión, tal como una plancha o rodillo caliente. De preferencia, durante los procesos de secado y curado el material inanimado se fija mecánicamente de manera tal que se impida el cambio de la forma p. ej. por encoger o deformación dimensional. Además, se impide que el derivado de N-arilhidrazina sea eliminado por lavado. El curado y/o la fijación se pueden realizar alternativamente mediante un proceso de curado dual que combina calor y luz UV o solo luz UV. Los procesos adecuados son conocidos por una persona experta en el arte.

El ligador polimérico se puede aplicar ventajosamente con un agente fijador para mejorar la adhesión del derivado de N-arilhidrazina sobre el material inanimado. El agente fijador puede comprender grupos isocianato libres.

Son agentes fijadores adecuados por ejemplo isocianatos o isocianuratos que comprenden grupos isocianato libres. De preferencia los isocianuratos se basan en alquilendiisocianatos con 4 a 12 átomos de carbono en la unidad alquileo, tales como 1,12-dodecanodiisocianato, 2-etiltetrametilenodiisocianato-1,4, 2-metilpentametilenodiisocianato-1,5, tetrametilenodiisocianato-1,4, lisinésterdiisocianato (LDI), hexametilenodiisocianato-1,6 (HMDI), ciclohexan-1,3- y/o -1,4-diisocianato, 2,4- y 2,6-hexahidro-toluilendiisocianato, además de las correspondientes mezclas isoméricas 4,4'-2,2'- y 2,4'-díciclohexilmetanodiisocianato, además de las correspondientes mezclas, 1-isocianato-3,3,5-trimetil-5-isocianatometilciclohexano (IPDI), 2,4- y/o 2,6-toluilenodiisocianato, 4,4'-, 2,4' y/o 2,2'-difenilmetanodiisocianato (MDI monomérico), polifenilpolimetilenopoliisocianato (MDI polimérico) y/o mezclas que comprenden al menos 2 de los antes mencionados isocianatos. Con mayor preferencia los isocianuratos se basan en hexametilenodiisocianato-1,6 (HMDI).

Con mayor preferencia, el isocianurato es un isocianurato que se hidrofiliiza con un óxido de polialquileo basado en óxido de etileno y/u óxido de 1,2-propileno, de preferencia óxido de polietileno.

El isocianurato usado como agente fijador se puede preparar por métodos conocidos en el arte. De preferencia se usa 5 al 25 % en peso, con mayor preferencia 7 al 20 % en peso, con mayor preferencia 10 al 15 % en peso de los grupos isocianato basados en la cantidad de isocianato usado como material de inicio para la preparación del isocianurato como grupos libres.

Con mayor preferencia el isocianurato usado como agente fijador se disuelve en un solvente polar aprótico, p. ej. THF, DMF o propilen- o etilencarbonato.

El agente fijador de mayor preferencia es un isocianurato basado en HMDI que se hidrofiliiza con un óxido de polietileno y que se disuelve en carbonato de propileno (70 % en peso de HMDI en 30 % en peso de carbonato de propileno). La cantidad de grupos isocianato libres es del 11 al 12 % en peso, en base a la cantidad de isocianato usada como material de inicio para la preparación de isocianurato.

La composición insecticida de preferencia comprende los siguientes componentes, en base al contenido de sólidos de la composición, si se usa un agente fijador:

- a) 20 al 70 % en peso, de preferencia 25 al 65 % en peso, con mayor preferencia

161

- 30 al 65 % en peso al menos un derivado de N-arilhidrazina de la fórmula I (componente A), y
- b) 29 al 72 % en peso, de preferencia 34 al 70 % en peso, con mayor preferencia 33 al 66 en peso de al menos un ligador polimérico (componente B) tal como se definió con anterioridad
 - c) 1 al 8 % en peso, de preferencia 1 al 5 % en peso, con mayor preferencia 2 al 4 % en peso de al menos un agente fijador (componente C);

en donde la suma de los componentes es del 100 % en peso del contenido de sólidos de la composición insecticida.

Los agentes fijadores de preferencia se mencionaron con anterioridad.

Tal como se describió con anterioridad, la solución o emulsión también puede comprender uno o más componentes seleccionados de agua, conservadores, detergentes, rellenos, modificadores de impacto, agentes antineblina, agentes impulsores, clarificantes, agentes nucleantes, agentes acopladores, agentes mejoradores de la conductividad (antiestáticos), estabilizadores tales como antioxidantes, eliminadores de radicales carbonados y oxigenados y agentes de descomposición de peróxido y similares, retrasantes de llama, agentes liberadores de molde, agentes con propiedades UV, brilladores ópticos, agentes dispersantes, agentes antibloqueadores, agentes antimigrantes, agentes formadores de espuma, agentes antimanchado, espesantes, otros biocidas, agentes humectantes, plastificantes y agentes formadores de película, agentes adhesivos o antiadhesivos, agentes iluminadores ópticos (blanqueamiento fluorescente), fragancias, pigmentos y colorantes.

El proceso también puede incluir el uso de un kit tal como se describió antes, en consecuencia, el proceso de impregnación puede ser realizado por el usuario final en un proceso en pequeña escala o en una fábrica local. La presente invención en consecuencia se refiere a un proceso para impregnar un material inanimado tal como se describió antes, en donde la composición de impregnación se provee como un kit para la impregnación por el usuario final o una fábrica local.

En otra forma de realización de la presente invención el proceso de impregnación que comprende aplicar una composición insecticida tal como se describió con anterioridad también se puede realizar antes de seguir el proceso del material inanimado, por ejemplo se tejen o urden las fibras.

En otra forma de realización la invención se refiere a un proceso de cubierta de un material inanimado al aplicar una composición que comprende al menos un

derivado de N-arilhidrazina de la fórmula I y al menos un ligador polimérico tal como se define en la presente invención al material inanimado. La cubierta de preferencia se realiza en un proceso con bisturí. Las condiciones del proceso son conocidos por una persona experta en el arte.

Las composiciones de preferencia para la cubierta del material inanimado y los demás ingredientes de preferencia para la composición ya se mencionaron con anterioridad.

En otra forma de realización la presente invención se refiere al uso de una composición insecticida de la presente invención para la impregnación de un material inanimado. Las composiciones insecticidas de preferencia, además de los materiales inanimados de preferencia se mencionaron con anterioridad. Con mayor preferencia el material inanimado es una red preparada a partir de o que comprende como principal componente poliéster, de preferencia tereftalato de polietileno.

Ejemplos

Fijador (ejemplo A):

A) Preparación dispersiones de polímero

Procedimiento general:

250 g de agua y 3 g de una semilla de estireno (33 % en peso) con diámetro de partícula promedio de 30 nm se calientan a 85 °C y se agrega 5 % en peso de alimento 2. Después de 10 min. se agrega alimento 1 que comprende los monómeros mencionados a continuación y se inicia la alimentación 2.

La alimentación 2 comprende 3,0 g de peroxidosulfato de sodio disuelto en 39,9 g de agua.

La composición de la alimentación 1 se lista en la tabla 1.

Se agregan los alimentos 1 y 2 en 3 h, y se polimeriza durante otra 0,5 h.

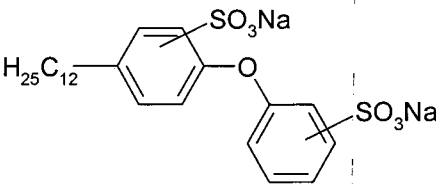
Tabla 1: Composición de la alimentación 1 en % en peso pphm (partes por cien monómeros)

Composiciones monoméricas	MMA	S	AN	EHA	BA	EA	HPMA	GMA	MaMol	AMol	AM	AS	FI-1	BMA-Acac
A 1	27,0			3,1	65,0						2,0	1,0	1,9	
A 2	23,9	5,0		5,3	60,0						1,2	0,6		4,0
A 3		16,6		30,0	30,0	20,0				3,0		0,4		
A 4	25,7	5,0		5,3	60,0				3,5			0,5		
A 5		14,7	11,0		70,0				3,5		0,5	0,3		
A 6	30,0	13,0	8,0		45,2					3,0	0,5	0,3		
A 7	30,0	13,0	8,0		44,5						0,5	0,3		3,7
A 8	33,0				60,0	3,9					1,0	0,5	1,6	
A 9	20,0	20,0		17,0	23,0	15,3			3,5			1,2		
A 10	20,0	20,0		17,0	23,0	15,3					0,4	0,3		4,0
A 11	10,0	10,0			25,5	50,0	2,5					2,0		
A 12	10,0	10,0			25,5	47,7	2,5	3,5			0,7	0,1		
A 13		10,0	11,0		60,0	14,7		4,0			0,2	0,1		
A 14		20,0	8,0		55,0	12,5	3,0					1,5		
A 15	26,0		13,0		57,0				3,0			1,0		
A 16	15,0		13,0		68,0				3,0			1,0		
A 17			16,0		81,0				2,0			1,0		

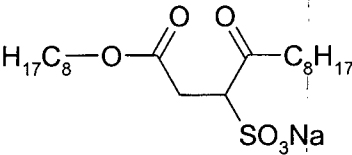
La cantidad de iniciador de peroxidisulfato de sodio es de 0,3 partes en peso, el emulsificador comprende 0,4 partes en peso de Dowfax 2A1 (Dow) y 0,6 partes en peso de Lumiten IRA (BASF AG), referido a 100 partes en peso de la composición de monómero de la tabla 1.

Abreviaciones:

- MMA: metacrilato de metilo
- S: estireno
- AN: nitrilacrílico
- EA: acrilato de etilo
- EHA: 2-etilhexilacrilato
- BA: acrilato de n-butilo
- FI: benzofenona copolimerizable con un grupo acrílico
- GMA: glicidilmetacrilato
- BMA-Acac: acetilacetato de bitandiolmonoacrilato
- Amol: N-metilolacrilamida
- MAMol: N-metilolmetacrilamida
- HPMA: metacrilato de hidroxipropilo
- AS: ácido acrílico
- AM: acrilamida
- Dowfax 2A1:

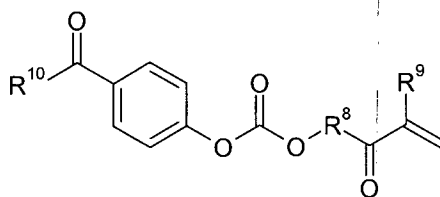


Lumiten IRA:



Ejemplos A1 y A8

Las dispersiones acuosas de polímeros que comprenden el fotoiniciador polimerizable FI – 1 que luego es de utilidad como agente formador de enlaces cruzados es un fotoiniciador de la fórmula



en donde

R⁸ es un radical orgánico con 1 a 30 átomos de carbono,

R⁹ es H o un grupo metilo, y

R¹⁰ es un grupo fenilo opcionalmente sustituido o un grupo alquilo C₁- a C₄.

Ejemplos de use (ejemplo B)

El tratamiento insecticida a largo plazo se realizó con dispersiones acuosas de acuerdo con los ejemplos A1 – A17 en material de red blanco de poliéster disponible en el comercio (título de la fibra 75 denier, malla de 156, peso 28–32 g/m²) con lavado previo. El tratamiento acuoso se preparó al mezclar las dispersiones acuosas con emulsiones de N-etil-2,2-dimetilpropionamida-2-(2,6-dicloro- α,α,α -trifluoro-p-tolil)-hidrazona y N-etil-2,2-dicloro-1-metilciclo-propanocarboxamida-2-(2,6-dicloro- α,α,α -tri-fluoro-p-tolil)hidrazona, respectivamente, con pH fijado con soluciones buffer y agregado de un fijador (de ser necesario). Las concentraciones de los baños de tratamiento se ajustaron de acuerdo con la posible captación del licor (LU entre 60 y 100 %). Los baños de tratamiento se aplicaron con un equipo de pala-stenter en escala de laboratorio (Mathis AG, Suiza). El material de red se sumergió por completo en el baño de tratamiento y se extrajo el exceso de licor al pasarlo por cilindros que giran en direcciones opuestas. Al elegir una distancia definida entre estos cilindros (y en consecuencia una presión definida) se controló la captación del licor. La captación del licor se midió al pesar una pieza de red impregnada y restar el peso de la red seca sin tratar y se obtuvo el % en peso de licor respecto del peso de la red. Se realizó la etapa de secado/curado en un estenter de laboratorio que permite controlar la temperatura y el tiempo de tratamiento.

La red tratada se lavó varias veces. El lavado se realizó según el “procedimiento de lavado de Montpellier” (tal como se describe en el anexo de WHO PVC, 3/07/2002 “Evaluación de resistencia al lavado de redes insecticidas de larga duración”): las muestras de red se lavaron individualmente en recipientes que contenían 0,5 L de agua desionizada y 2 g/L de jabón (pH 10–11) a 30 °C en un baño de agua agitado durante 10 minutos en agua limpia a 155 movimientos por minuto. El jabón usado comprende (entre otros componentes) tales como ácido etidróico e

166

hidróxido de sodio o ácido de coco, EDTA tetrasódico y limoneno) los siguientes ingredientes: seboato de sodio, agua, sal sódica de grano de palma o cocoato de sodio, perfume, glicerol, cloruro de sodio y algo de colorante (C.I. 77891).

Las muestras se sometieron a bioensayo de acuerdo con el procedimiento de prueba descrito a continuación.

Procedimiento de prueba:

La prueba sigue las pautas básicas de los procedimientos de prueba de conos de WHO con algunas modificaciones. Conos (conos WHO (WHOPES 96.1): estructuras cónicas límpidas de plástico (11 cm diám.) con un lado plano alrededor del borde inferior y un agujero en el ápice) se mantuvieron contra las piezas de red tratadas (25 x 25 cm) mediante un aparato de varias vías manual modelado de moso similar a la metodología de CDC (Centros para el Control y la Prevención de Enfermedad). El dispositivo de varias vías usado se preparó al cortar cuatro agujeros (9 cm de diámetro) en una bandeja de servicio de plástico (30,5 x 41,0 cm, Consolidated Plastics). Una bandeja no modificada de las mismas dimensiones actuó como base. Sobre la superficie de la bandeja de base se colocaron dos trozos de papel de estraza, cortado para coincidir con la bandeja. Luego se colocó un trozo de la red tratada sobre el papel, y se colocaron cuatro conos WHO para corresponder con las posiciones de los agujeros cortados en la bandeja con vías múltiples (superior). Esta bandeja superior luego se colocó sobre los conos para que pasaran por los agujeros. La bandeja superior se fijó a la bandeja de base con cuatro broches grandes de carpeta. El papel de estraza ayuda a mantener razonablemente fijos los conos sobre la red. Se tomaron seis mosquitos de distinto sexo, de 1–5 días de edad, de una caja de cría con un aspirador y se colocaron unos 5 mosquitos en cada cono. Se inició un reloj de laboratorio tras la introducción de los insectos en el primer cono con cada cono provisto con mosquitos con aproximadamente 15 segundos de diferencia, lo que llevó un minuto para cargar todos los conos. Cada cono se fijó con una banda de goma inmediatamente después de la introducción de los insectos. Los mosquitos se mantuvieron en cada cono durante tres minutos, donde cada insecto en general se detuvo sobre la superficie de la red (si el tratamiento no es fuertemente repelente). Si cualquier mosquito descansaba sobre la pared de un cono se golpeaba el cono con suavidad para reubicar el insecto sobre la red. Después de tres minutos, se retiraron los insectos con un aspirador y se colocaron en un vaso de plástico, combinando los mosquitos de los cuatro conos, lo cual representa una única réplica. Se recomiendan cuatro réplicas de cada tratamiento. El vaso consiste en un vaso de plástico límpido

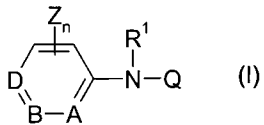
(de 9 cm de alto x 6,5 cm de ancho) con una tapa a rosca de plástico. Se usó un agujero de 1 cm en la tapa para insertar el aspirador para depositar el insecto. Se juntó un grupo de mosquitos de cada cono y se depositó en el recipiente al mismo tiempo. Entre inserciones de la punta del aspirador en la tapa del recipiente se usó un marcador transparente para tapar el agujero e impedir que los insectos escapen. Una vez vaciados los cuatro conos de insectos en el recipiente de vaso, se tapó el agujero con un hisopo dental embebido en 10% de agua con azúcar. El extremo del hisopo fuera de la copa se aplastó para asegurar que no cayera dentro del vaso y dejara escapar los mosquitos. Se obtuvieron datos de afectación (KD) de los mosquitos a 60 minutos y 24 horas. Se puede incluir una lectura a los 30 minutos (u otros) si se considera necesario. Para acelerar la afectación se puede dejar el mosquito en el cono y registra el tiempo KD para cada mosquito individual. Cada mosquito KD se extrae cuando cae para impedir el conteo doble de insectos si vuelven a volar. Todos los mosquitos luego se mantuvieron como se describió antes para un recuento de mortalidad alas 24 horas.

Resultados

La red tratada con una composición insecticida que comprende un ligador del ejemplo A y un derivado de N-arilhidrazina de la fórmula Ia-I o Ia-II muestra actividad (afectación, mortalidad) después del lavado de las redes.

REIVINDICACIONES

1. Una composición insecticida para aplicar a un material inanimado, caracterizada porque comprende una mezcla que incluye
- a) al menos un derivado de N-arilhidrazina de la fórmula I como componente A,



donde

A es C-R² o N;

B es C-R³ o N;

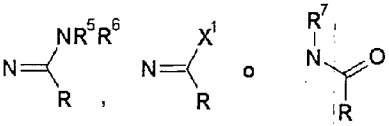
D es C-R⁴ o N;

con la condición de que al menos uno de A, B o D sea distinto de N;

Z es halógeno, CN, NO₂, alquilo C1-C6, haloalquilo C1-C6, alcoxi C1-C6 o haloalcoxi C1-C6;

n es un número entero de 0, 1 ó 2;

Q es



donde

R es

hidrógeno;

alquilo C1-C10, opcionalmente sustituido con uno o varios halógenos;

cicloalquilo C3-C6; alcoxi C1-C4; haloalcoxi C1-C4; (alquil C1-C4)SO_x; (haloalquil C1-C4)SO_x; fenilo, opcionalmente sustituido con uno a tres halógenos, alquilo C1-C4, haloalquilo C1-C4, alcoxi C1-C4, haloalcoxi C1-C4, (alquil C1-C4)SO_x, (haloalquil C1-C4)SO_x, grupos NO₂ o CN; fenoxi, opcionalmente sustituido con uno a tres halógenos, alquilo C1-C4, haloalquilo C1-C4, alcoxi C1-C4, haloalcoxi C1-C4, (alquil C1-C4)SO_x, (haloalquil C1-C4)SO_x, grupos NO₂ o CN;

cicloalquilo C3-C12, opcionalmente sustituido con uno o varios halógenos, alquilo C1-C6, haloalquilo C1-C6, alcoxi C1-C4, haloalcoxi C1-C4, (alquil C1-C4)SO_x, (haloalquil C1-C4)SO_x; fenilo, opcionalmente sustituido con uno a tres halógenos, alquilo C1-C4,

169

haloalquilo C1–C4, alcoxi C1–C4, haloalcoxi C1–C4, grupos NO₂ o CN;
fenoxi, opcionalmente sustituido con uno a tres halógenos, alquilo C1–C4, haloalquilo C1–C4, alcoxi C1–C4, haloalcoxi C1–C4, grupos NO₂ o CN;

o

fenilo, opcionalmente sustituido con uno o varios halógenos, alquilo C1–C4, haloalquilo C1–C4, alcoxi C1–C4, haloalcoxi C1–C4, grupos NO₂ o CN;

o

CR¹⁷R¹⁸R¹⁹;

R¹⁷ y R¹⁸ son cada uno, de modo independiente, alquilo C1–C6, alqueno C3–C6, alquino C3–C6, o cicloalquilo C3–C6 que puede estar sustituido con 1 a 3 átomos de halógeno;

R¹⁹ es hidrógeno o alquilo C1–C6;

R¹ y R⁷ son cada uno, de modo independiente, hidrógeno o alquilo C1–C4;

R⁵ y R⁶ son cada uno, de modo independiente,
hidrógeno;

alquilo C1–C10, opcionalmente sustituido con uno o varios halógenos, hidroxilo, alcoxi C1–C4, (alquil C1–C4)SO_x, CONR⁸R⁹, CO₂R¹⁰, R¹¹, R¹²; cicloalquilo C3–C6, opcionalmente sustituido con uno a tres halógenos, alquilo C1–C4, haloalquilo C1–C4, alcoxi C1–C4, haloalcoxi C1–C4, grupos NO₂ o CN;

fenilo, opcionalmente sustituido con uno o varios halógenos, alquilo C1–C4, haloalquilo C1–C4, alcoxi C1–C4, haloalcoxi C1–C4, grupos NO₂ o CN;

piridilo, opcionalmente sustituido con uno o varios halógenos, alquilo C1–C4, haloalquilo C1–C4, alcoxi C1–C4, haloalcoxi C1–C4, grupos NO₂ o CN;

alqueno C3–C10, opcionalmente sustituido con uno o varios halógenos, hidroxilo, alcoxi C1–C4, (alquil C1–C4)SO_x, CONR⁸R⁹, CO₂R¹⁰, R¹¹, R¹²;

cicloalquilo C3–C6, opcionalmente sustituido con uno a tres halógenos, alquilo C1–C4, haloalquilo C1–C4, alcoxi C1–C4, haloalcoxi C1–C4, grupos NO₂ o CN;

fenilo, opcionalmente sustituido con uno o varios halógenos, alquilo C1-C4, haloalquilo C1-C4, alcoxi C1-C4, haloalcoxi C1-C4, grupos NO₂ o CN;

piridilo, opcionalmente sustituido con uno o varios halógenos, alquilo C1-C4, haloalquilo C1-C4, alcoxi C1-C4, haloalcoxi C1-C4, grupos NO₂ o CN;

alquinilo C3-C10, opcionalmente sustituido con uno o varios halógenos, hidroxilo, alcoxi C1-C4, (alquil C1-C4)SO_x, CONR⁸R⁹, CO₂R¹⁰, R¹¹, R¹²; cicloalquilo C3-C6, opcionalmente sustituido con uno a tres halógenos, alquilo C1-C4, haloalquilo C1-C4, alcoxi C1-C4, haloalcoxi C1-C4, grupos NO₂ o CN;

fenilo, opcionalmente sustituido con uno o varios halógenos, alquilo C1-C4, haloalquilo C1-C4, alcoxi C1-C4, haloalcoxi C1-C4, grupos NO₂ o CN;

piridilo, opcionalmente sustituido con uno o varios halógenos, alquilo C1-C4, haloalquilo C1-C4, alcoxi C1-C4, haloalcoxi C1-C4, grupos NO₂ o CN;

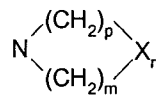
cicloalquilo C3-C12, opcionalmente sustituido con uno o varios halógenos, hidroxilo, alcoxi C1-C4, (alquil C1-C4)SO_x, CONR⁸R⁹, CO₂R¹⁰, R¹¹, R¹²;

cicloalquilo C3-C6, opcionalmente sustituido con uno a tres halógenos, alquilo C1-C4, haloalquilo C1-C4, alcoxi C1-C4, haloalcoxi C1-C4, grupos NO₂ o CN;

fenilo, opcionalmente sustituido con uno o varios halógenos, alquilo C1-C4, haloalquilo C1-C4, alcoxi C1-C4, haloalcoxi C1-C4, grupos NO₂ o CN;

piridilo, opcionalmente sustituido con uno o varios halógenos, alquilo C1-C4, haloalquilo C1-C4, alcoxi C1-C4, haloalcoxi C1-C4, grupos NO₂ o CN;

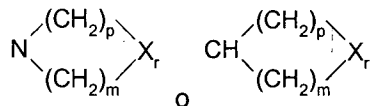
R⁵ y R⁶ se pueden tomar juntos para formar un anillo representado por la estructura



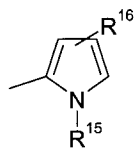
R², R³ y R⁴ son cada uno, de modo independiente, hidrógeno, halógeno, CN, NO₂, (alquil C1-C4)SO_x, (haloalquil C1-C4)SO_x, alquilo C1-C6,

17

haloalquilo C1–C6, alcoxi C1–C6 o haloalcoxi C1–C6;
 R^8 , R^9 y R^{10} son cada uno, de modo independiente, hidrógeno o alquilo C1–C4;
 R^{11} es $NR^{13}R^{14}$,

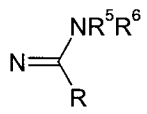


R^{12} es

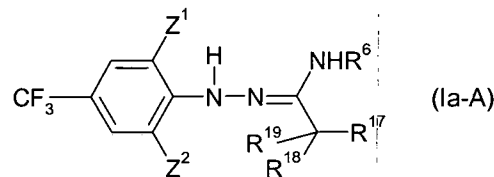


R^{13} , R^{14} , R^{15} y R^{16} son cada uno, de modo independiente, hidrógeno o alquilo C1–C4;
 X es O, S o NR^{15} ;
 X^1 es cloro, bromo o flúor;
 r es un número entero de 0 ó 1;
 p y m son cada uno, de modo independiente, un número entero de 0, 1, 2 ó 3, con la condición de que sólo uno de p , m o r pueda ser 0 y con la condición de que la suma de $p + m + r$ sea 4, 5 ó 6;
 x es un número entero de 0, 1 ó 2; o
sus enantiómeros o sus sales; y
al menos un ligador polimérico, como componente B.

- La composición insecticida de acuerdo con la reivindicación 1, caracterizada porque
 Q es



- La composición insecticida de acuerdo con la reivindicación 1 ó 2, caracterizada porque al menos un derivado de arilhidrazina es un compuesto de la fórmula la



donde

R⁴ es cloro o trifluorometilo;

Z¹ y Z² son cada uno, de modo independiente, cloro o bromo;

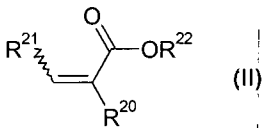
R⁶ es alquilo C1-C6, alquenilo C3-C6, alquinilo C3-C6, o cicloalquilo C3-C6 que puede estar sustituido con 1 a 3 átomos de halógeno, o alquilo C2-C4 que está sustituido con alcoxi C1-C4;

R¹⁷ y R¹⁸ son cada uno, de modo independiente, alquilo C1-C6, alquenilo C3-C6, alquinilo C3-C6, o cicloalquilo C3-C6 que puede estar sustituido con 1 a 3 átomos de halógeno;

R¹⁹ es hidrógeno o alquilo C1-C6;

o sus enantiómeros o sales.

4. La composición insecticida de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, **caracterizada** porque al menos un ligador polimérico está seleccionado de homopolímeros y copolímeros, con preferencia está seleccionado del grupo que consiste en poliacrilatos, polimetacrilatos, poliacrilonitrilo, anhídrido de ácido polimaleico, poliestireno, poli(metil)estireno, polibutadieno, acetato de polivinilo, alcohol polivinílico, así como copolímeros obtenidos por polimerización de al menos dos diferentes monómeros etilénicamente insaturados del grupo de monómeros mencionados con anterioridad, mezclas de dichos homopolímeros y/o copolímeros; poliuretanos y/o poliisocianuratos, mezclas que comprenden poliuretanos y/o poliisocianuratos; ceras minerales, ceras de circonio, siliconas, polisiloxanos; resinas fluorocarbonadas; resinas por condensación de formaldehído de melamina, derivados de metilolurea; poliésteres curables; y mezclas o preparaciones que comprenden al menos uno de dichas ligadores poliméricos.
5. La composición insecticida de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, **caracterizada** porque
 - b1) al menos un ligador de acrílico como componente B1 que se puede obtener por polimerización radical de los siguientes componentes:
 - b1a) al menos un monómero de la fórmula II como componente B1A



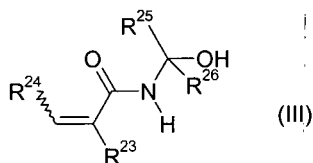
donde

R²⁰, R²¹ y R²² están seleccionados, de modo independiente, de

alquilo C1 a C10 que puede ser lineal o ramificado; arilo sustituido o no sustituido;

R²⁰ y R²¹ también pueden ser H;

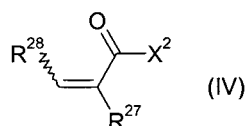
b1b) al menos un monómero de la fórmula III como componente B1B



donde

R²³, R²⁴, R²⁵ y R²⁶ están seleccionados, de modo independiente, del grupo que consiste en H, alquilo C1 a C10 que puede ser lineal o ramificado; arilo sustituido o no sustituido;

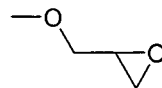
b1c) opcionalmente al menos un monómero de la fórmula IV como componente B1C



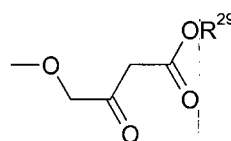
donde

R²⁷ y R²⁸ están seleccionados, de modo independiente, del grupo que consiste en H, alquilo C1 a C10 que puede ser lineal o ramificado; arilo sustituido o no sustituido;

X² está seleccionado del grupo que consiste en H, OH, NH₂, OR³⁰OH, glicidilo, hidroxipropilo,



grupos de la fórmula



donde

R²⁹ está seleccionado del grupo que consiste en alquilo C1 a C10 que puede ser ramificado o lineal; arilo sustituido o no sustituido;

R³⁰ está seleccionado del grupo que consiste en alquilenos C1 a

C10; arílenos sustituidos o no sustituidos;

b1d) otros monómeros que son copolimerizables con los monómeros mencionados con anterioridad seleccionados de

b1d1) monómeros polares como componente B1D1;

y/o

b1d2) monómeros no polares como componente B1D2,

y/o

b2) al menos un ligador de poliuretano y/o poliisocianurato como componente B2, donde el poliuretano se puede obtener por reacción de los siguientes componentes:

b2a) al menos un diisocianato o poliisocianato como componente B2A, con preferencia isocianatos alifáticos, cicloalifáticos, aralifáticos y/o aromáticos, con mayor preferencia diisocianatos, que están opcionalmente biuretizados y/o isocianurizados, con máxima preferencia, 1-isocianato-3,3,5-trimetil-5-isocianatometilenciclohexano (IPDI) y hexametilendiisocianato-1,6 (HMDI);

b2b) al menos un diol, triol o poliol como componente B2B, con preferencia dioles alifáticos, cicloalifáticos y/o aralifáticos con 2 a 14, con preferencia 4 a 10 átomos de carbono, con mayor preferencia 1,6-hexanodiol o neopentilglicol;

b2c) opcionalmente otros componentes como componente B2C, con preferencia ácido adípico o carbonildiimidazol (CDI); y

b2d) opcionalmente otros aditivos como componente B2D,

se emplea como ligador polimérico.

6. La composición insecticida de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, **caracterizada** porque al menos un ligador polimérico es un ligador de acrílico que se puede obtener por polimerización de la emulsión de los siguientes componentes:

b1a) 10 al 95 % en peso, con preferencia 30 al 95 % en peso, con mayor preferencia 50 al 90 % en peso del componente B1A

b1b) 1 al 5 % en peso del componente B1B;

b1c) 0 al 5 % en peso, con preferencia 1 a 4 % en peso, con mayor preferencia 0,2 al 3 % en peso del componente B1C;

VAS

- b1d) otros monómeros que son copolimerizables con los monómeros mencionados con anterioridad seleccionados de
- b1d1) 0 al 30 % en peso, con preferencia 0 al 25 % en peso, con mayor preferencia 5 al 20 % en peso del componente B1D1; y/o
- b1d2) 0 al 40 % en peso, con preferencia 0 al 30 % en peso, con mayor preferencia 5 al 20 % en peso del componente B1D2;
- donde la suma de los componentes B1A, B1B y opcionalmente B1C y B1D es 100 % en peso;
- y/o
- el ligador polimérico es un ligador de poliuretano y/o poliisocianurato, donde el poliuretano se puede obtener por reacción de los siguientes componentes:
- b2a) 55 al 99 % en peso en base al poliuretano del componente B2a;
- b2b) 10 al 90 % en peso en base al poliuretano del componente B2B;
- b2c) 0 al 10 % en peso en base al poliuretano del componente B2C; and
- b2d) 0 al 10 % en peso en base al poliuretano del componente B2D;
- donde la suma de los componentes B2A, B2B, B2C y B2D es del 100 % en peso.
7. La composición insecticida de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6, **caracterizada** porque además comprende uno o más componentes seleccionados de agua, conservadores, detergentes, estabilizantes, agentes con propiedades protectoras de UV, brilladores ópticos, agentes dispersantes, agentes antimigrantes, agentes formadores de espuma, agentes humectantes, agentes antimanchas, espesantes, otros biocidas, plastificantes, agentes adhesivos, pigmentos y colorantes.
8. La composición insecticida de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 7 **caracterizada** porque comprende de aproximadamente el 0,001 al 95 % en peso del al menos un derivado de N-arilhidrazina.
9. La composición insecticida de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 8 **caracterizada** porque se provee como un kit para la impregnación por el usuario final.
10. La composición insecticida de acuerdo con la reivindicación 9, **caracterizada** porque la composición en el kit se adapta para preparar una solución o emulsión por agregado de agua.
11. Un material inanimado impregnado para el control de plagas de salud pública **caracterizado** porque comprende

- a) al menos un derivado de N-arilhidrazina de la fórmula I de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, y
 - b) al menos un ligador polimérico.
12. El material inanimado impregnado de acuerdo con la reivindicación 11, **caracterizado** porque el ligador polimérico es un ligador polimérico tal como se define de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 4 a 6.
13. El material inanimado impregnado de acuerdo con la reivindicación 11 ó 12, **caracterizado** porque además comprende uno o más componentes seleccionados de agua, conservadores, detergentes, estabilizantes, agentes con propiedades protectoras de UV, brilladores ópticos, agentes dispersantes, agentes antimigrantes, agentes formadores de espuma, agentes humectantes, agentes antimanchas, espesantes, otros biocidas, plastificantes, agentes adhesivos, pigmentos y colorantes.
14. El material inanimado impregnado de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 11 a 13 **caracterizado** porque comprende de aproximadamente el 0,001 al 10 % en peso del peso del material inanimado de al menos un derivado de N-arilhidrazina de la fórmula I de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3.
15. El material inanimado impregnado de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 11 a 14, **caracterizado** porque el material inanimado es una red fabricada de poliéster, de preferencia una red fabricada de tereftalato de polietileno.
16. Un proceso para la impregnación de un a material inanimado **caracterizado** porque comprende las etapas de
- i) formar una formulación acuosa que comprende al menos un derivado de N-arilhidrazina de la fórmula I de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3 y al menos un ligador polimérico y opcionalmente otros ingredientes;
 - ii) aplicar la formulación acuosa al material inanimado por
 - ii a) pasaje del material inanimado por la formulación acuosa;
 - o
 - ii b) poner el material inanimado en contacto con un rodillo que se sumerge en parte o por completo en la formulación acuosa y aplicar la formulación acuosa a los lados del material inanimado en contacto con el rodillo;

- o
 - iic) colocar una cubierta a ambos lados del material inanimado;
 - o
 - iid) rociar la formulación acuosa sobre el material inanimado;
 - o
 - iie) aplicar la formulación acuosa en la forma de una espuma;
 - o
 - iif) sumergir el material inanimado en la formulación acuosa;
 - o
 - iig) cepillar la formulación acuosa sobre o dentro del material inanimado;
 - o
 - iih) volcar la formulación acuosa sobre el material inanimado;
 - iii) opcionalmente eliminar el exceso de formulación acuosa; y
 - iv) secar y/o curar el material inanimado.
17. El proceso de acuerdo con la reivindicación 16, **caracterizado** porque la etapa iia) se realiza por inmersión total del material inanimado en la formulación acuosa ya sea en un recipiente que contiene la formulación acuosa o al pasar el material inanimado por la formulación acuosa que se mantiene entre dos rodillos con orientación horizontal.
18. El proceso de acuerdo con la reivindicación 16 ó 17, **caracterizado** porque la formulación acuosa también comprende uno o más ingredientes seleccionados del grupo que consiste en detergentes, estabilizantes, agentes con propiedades protectoras de UV, brilladores ópticos, agentes dispersantes, agentes antimigrantes, conservadores, agentes formadores de espuma, agentes humectantes, espesantes, otros biocidas, plastificantes, agentes adhesivos, agentes antimanchas, pigmentos y colorantes.
19. El proceso de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 16 a 18, **caracterizado** porque la composición de impregnación se provee como un kit para la impregnación por el usuario final.
20. El proceso de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 16 a 19, **caracterizado** porque la tinción del material inanimado se realiza simultáneamente con la impregnación del material inanimado, en donde también se forma una formulación acuosa que comprende al menos un colorante y/o al menos un pigmento.

21. Un proceso para la cubierta de un material inanimado por aplicación de una composición caracterizado porque comprende al menos un derivado de N-arilhidrazina de la fórmula I de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3 y al menos un ligador polimérico del material inanimado.
22. El proceso de acuerdo con la reivindicación 21, caracterizado porque la composición también comprende uno o más ingredientes seleccionados del grupo que consiste en detergentes, estabilizantes, agentes con propiedades protectoras de UV, brilladores ópticos, agentes dispersantes, agentes antimigrantes, conservadores, agentes formadores de espuma, agentes antimanchas, agentes humectantes, espesantes, otros biocidas, plastificantes, agentes adhesivos, pigmentos y colorantes
23. El uso de una composición insecticida de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 10 para la impregnación de un material inanimado.
24. El uso de acuerdo con la reivindicación 23, en donde el material inanimado es una red fabricada de poliéster, de preferencia una red fabricada de tereftalato de polietileno.

BUENOS AIRES, JUNIO DE 2006.

RESUMEN**COMPOSICIÓN PARA LA IMPREGNACIÓN DE FIBRAS, TEXTILES Y REDES
IMPARTIENDO UNA ACTIVIDAD PROTECTORA CONTRA LAS PESTES**

Composición insecticida para la aplicación a un material inanimado, en donde la composición insecticida comprende una mezcla que incluye al menos un derivado de N-arilhidrazina y al menos un ligador polimérico; un material inanimado impregnado que comprende al menos un derivado de N-arilhidrazina y al menos un ligador polimérico; un proceso para la impregnación de un material inanimado, un proceso de cubierta de un material inanimado y el uso de la composición insecticida de la presente invención para la impregnación de un material inanimado.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/EP2006/062724

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER INV. A01N53/12 A01N37/52 A01P7/04 A01N25/10 A01N25/34 D06M15/29 D06M15/285		
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 D06M		
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, WPI Data		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
P,Y	WO 2005/064072 A (BASF AG [DE]; KARL ULRICH [DE]; HEISSLER HEINZ [DE]; THOMAS JOHN H [US] 14 July 2005 (2005-07-14) the whole document	1-24
P,Y	WO 2005/053403 A2 (BASF AG [DE]; VON DEYN WOLFGANG [DE]; OLOUMI-SADEGHI HASSAN [US]; KUHN) 16 June 2005 (2005-06-16) cited in the application abstract page 10, line 14 - line 22 page 17, line 39 - page 18, line 6 table I	1-24
----- -/-		
☒ 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 13 February 2007		Date of mailing of the international search report 08/03/2007
Name and mailing address of the ISA/ European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl, Fax: (+31-70) 340-3016		Authorized officer Molina de Alba, José

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/EP2006/062724

C(Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	EP 0 604 798 A1 (AMERICAN CYANAMID CO [US] BASF AG [DE]) 6 July 1994 (1994-07-06) cited in the application abstract tables I-III	1-24
Y	----- DATABASE WPI Week 199437 Derwent Publications Ltd., London, GB; AN 1994-300337 XP002419854 & JP 06 228882 A (KANEBO LTD) 16 August 1994 (1994-08-16) abstract	1-24
Y	----- DATABASE WPI Week 200271 Derwent Publications Ltd., London, GB; AN 2002-660833 XP002419855 & JP 2002 205903 A (MITSUI CHEM INC) 23 July 2002 (2002-07-23) abstract	1-24
Y	----- WO 01/37662 A (DCT APS [DK]; SKOVMAND OLE [FR]) 31 May 2001 (2001-05-31) cited in the application abstract page 14, line 21 - line 34 page 15, line 4 - line 7	1-24
Y	----- WO 03/034823 A (SIAMDUTCH MOSQUITO NETTING COM [TH]; BAECKER ALBIN ALEXANDER WLADYS [Z]) 1 May 2003 (2003-05-01) cited in the application abstract page 2, line 10 - line 25 page 3, line 13 - line 21 page 6, line 10 - line 18	1-24
Y	----- EP 0 787 851 A (AVONDALE MILLS INC [US]) 6 August 1997 (1997-08-06) abstract	1-24
Y	----- EP 0 731 208 A2 (GRANITEVILLE CO [US]) 11 September 1996 (1996-09-11) cited in the application abstract page 4, line 9 - line 19 -----	1-24

(82)

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No

PCT/EP2006/062724

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)		Publication date
WO 2005064072	A	14-07-2005	EP 1697578 A2		06-09-2006
			US 2005132500 A1		23-06-2005
WO 2005053403	A2	16-06-2005	AR 046745 A1		21-12-2005
			AR 046746 A1		21-12-2005
			AU 2004294298 A1		16-06-2005
			AU 2004294299 A1		16-06-2005
			AU 2004294712 A1		16-06-2005
			CA 2546110 A1		16-06-2005
			CA 2547412 A1		16-06-2005
			CA 2547420 A1		16-06-2005
			CN 1889832 A		03-01-2007
			CN 1889833 A		03-01-2007
			CN 1889834 A		03-01-2007
			EP 1691607 A2		23-08-2006
			EP 1694122 A2		30-08-2006
			WO 2005053402 A2		16-06-2005
			WO 2005053401 A2		16-06-2005
			KR 20060115889 A		10-11-2006
			MX PA06005988 A		23-08-2006
EP 0604798	A1	06-07-1994	AT 213387 T		15-03-2002
			AU 675253 B2		30-01-1997
			AU 5267993 A		14-07-1994
			BG 61986 B1		30-12-1998
			BG 98338 A		15-07-1994
			BR 9305254 A		01-11-1994
			CA 2112420 A1		30-06-1994
			CN 1089938 A		27-07-1994
			CZ 9302808 A3		13-07-1994
			DE 69331600 D1		28-03-2002
			EG 20413 A		28-02-1999
			ES 2173088 T3		16-10-2002
			HU 67294 A2		28-03-1995
			IL 108188 A		25-11-2001
			JP 3816543 B2		30-08-2006
			JP 6293605 A		21-10-1994
			JP 2005263809 A		29-09-2005
			PL 301659 A1		11-07-1994
			PL 175499 B1		29-01-1999
			RO 113556 B1		28-08-1998
			RU 2140738 C1		10-11-1999
			SK 148493 A3		07-12-1994
			ZW 17693 A1		20-04-1994
JP 6228882	A	16-08-1994	NONE		
JP 2002205903	A	23-07-2002	NONE		
WO 0137662	A	31-05-2001	AU 1693101 A		04-06-2001
			BR PI0015844 A		06-06-2006
			CN 1414831 A		30-04-2003
			ZA 200204114 A		23-05-2003
WO 03034823	A	01-05-2003	AT 302546 T		15-09-2005
			DE 60205767 D1		29-09-2005
			EP 1439752 A1		28-07-2004

183

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No

PCT/EP2006/062724

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
EP 0787851	A	06-08-1997	AU 717830 B2	06-04-2000
			AU 7400396 A	07-08-1997
			CA 2190707 A1	03-08-1997
			CN 1163327 A	29-10-1997
			IL 119665 A	13-08-2000
			JP 9310275 A	02-12-1997
EP 0731208	A2	11-09-1996	AU 702087 B2	11-02-1999
			AU 4582996 A	19-09-1996
			CA 2170324 A1	11-09-1996
			CN 1135549 A	13-11-1996
			IL 117322 A	06-12-1998
			JP 2820917 B2	05-11-1998
			JP 9188967 A	22-07-1997
			US 5503918 A	02-04-1996
			US 5631072 A	20-05-1997

PATENT COOPERATION TREATY

PCT

INTERNATIONAL PRELIMINARY REPORT ON PATENTABILITY

(Chapter II of the Patent Cooperation Treaty)

(PCT Article 36 and Rule 70)

Applicant's or agent's file reference B05/0446PC ker	FOR FURTHER ACTION See Form PCT/IPEA/416	
International application No. PCT/EP2006/062724	International filing date (day/month/year) 30.05.2006	Priority date (day/month/year) 03.06.2005
International Patent Classification (IPC) or national classification and IPC INV. A01N53/12		
Applicant BASF Aktiengesellschaft		
1. This report is the international preliminary examination report, established by this International Preliminary Examining Authority under Article 35 and transmitted to the applicant according to Article 36. 2. This REPORT consists of a total of <u>6</u> sheets, including this cover sheet. 3. This report is also accompanied by ANNEXES, comprising: a. ☒ sent to the applicant and to the International Bureau a total of <u>10</u> sheets, as follows: ☒ sheets of the description, claims and/or drawings which have been amended and are the basis of this report and/or sheets containing rectifications authorized by this Authority (see Rule 70.16 and Section 607 of the Administrative Instructions). ☐ sheets which supersede earlier sheets, but which this Authority considers contain an amendment that goes beyond the disclosure in the international application as filed, as indicated in item 4 of Box No. I and the Supplemental Box. b. ☐ (sent to the International Bureau only) a total of (indicate type and number of electronic carrier(s)) , containing a sequence listing and/or tables related thereto, in electronic form only, as indicated in the Supplemental Box Relating to Sequence Listing (see Section 802 of the Administrative Instructions).		
4. This report contains indications relating to the following items: ☒ Box No. I Basis of the report ☒ Box No. II Priority ☐ Box No. III Non-establishment of opinion with regard to novelty, inventive step and industrial applicability ☐ Box No. IV Lack of unity of invention ☒ Box No. V Reasoned statement under Article 35(2) with regard to novelty, inventive step or industrial applicability; citations and explanations supporting such statement ☐ Box No. VI Certain documents cited ☒ Box No. VII Certain defects in the international application ☒ Box No. VIII Certain observations on the international application		
Date of submission of the demand 2007-06-08	Date of completion of this report 18.09.2007	
Name and mailing address of the international preliminary examining authority:  European Patent Office D-80298 Munich Tel. +49 89 2399 - 0 Tx: 523656 epmu d Fax: +49 89 2399 - 4465	Authorized officer Molina de Alba, José Telephone No. +49 89 2399-7823 	

185

**INTERNATIONAL PRELIMINARY REPORT
ON PATENTABILITY**

International application No.
PCT/EP2006/062724

Box No. I Basis of the report

1. With regard to the **language**, this report is based on
- ☒ the international application in the language in which it was filed
 - ☐ a translation of the international application into , which is the language of a translation furnished for the purposes of:
 - ☐ international search (under Rules 12.3(a) and 23.1(b))
 - ☐ publication of the international application (under Rule 12.4(a))
 - ☐ international preliminary examination (under Rules 55.2(a) and/or 55.3(a))
2. With regard to the **elements*** of the international application, this report is based on *(replacement sheets which have been furnished to the receiving Office in response to an invitation under Article 14 are referred to in this report as "originally filed" and are not annexed to this report):*

Description, Pages

1-59 as originally filed

Claims, Numbers

1-24 received on 12.06.2007 with letter of 08.06.2007

- ☐ a sequence listing and/or any related table(s) - see Supplemental Box Relating to Sequence Listing
3. ☐ The amendments have resulted in the cancellation of:
- ☐ the description, pages
 - ☐ the claims, Nos.
 - ☐ the drawings, sheets/figs
 - ☐ the sequence listing *(specify):*
 - ☐ any table(s) related to sequence listing *(specify):*
4. ☐ This report has been established as if (some of) the amendments annexed to this report and listed below had not been made, since they have been considered to go beyond the disclosure as filed, as indicated in the Supplemental Box (Rule 70.2(c)).
- ☐ the description, pages
 - ☐ the claims, Nos.
 - ☐ the drawings, sheets/figs
 - ☐ the sequence listing *(specify):*
 - ☐ any table(s) related to sequence listing *(specify):*

* If item 4 applies, some or all of these sheets may be marked "superseded."

186

**INTERNATIONAL PRELIMINARY REPORT
ON PATENTABILITY**

International application No.
PCT/EP2006/062724

Box No. II Priority

1. ☐ This report has been established as if no priority had been claimed due to the failure to furnish within the prescribed time limit the requested:
- ☐ copy of the earlier application whose priority has been claimed (Rule 66.7(a)).
 - ☐ translation of the earlier application whose priority has been claimed (Rule 66.7(b)).
2. ☐ This report has been established as if no priority had been claimed due to the fact that the priority claim has been found invalid (Rule 64.1). Thus for the purposes of this report, the international filing date indicated above is considered to be the relevant date.
3. Additional observations, if necessary:
- see separate sheet

Box No. V Reasoned statement under Article 35(2) with regard to novelty, inventive step or industrial applicability; citations and explanations supporting such statement

1. Statement

Novelty (N)	Yes: Claims	<u>1-24</u>
	No: Claims	
Inventive step (IS)	Yes: Claims	<u>1-24</u>
	No: Claims	
Industrial applicability (IA)	Yes: Claims	<u>1-24</u>
	No: Claims	

2. Citations and explanations (Rule 70.7):
- see separate sheet

Box No. VII Certain defects in the international application

The following defects in the form or contents of the international application have been noted:

see separate sheet

Box No. VIII Certain observations on the international application

The following observations on the clarity of the claims, description, and drawings or on the question whether the claims are fully supported by the description, are made:

see separate sheet

1) Reference is made to the following documents:

- D1:** WO 2005/064072 A (BASF AG [DE]; KARL ULRICH [DE]; HEISSLER HEINZ [DE]; THOMAS JOHN H [US] 14 July 2005 (2005-07-14)
- D2:** WO 2005/053403 A2 (BASF AG [DE]; VON DEYN WOLFGANG [DE]; OLOUMI-SADEGHI HASSAN [US]; KUHN) 16 June 2005 (2005-06-16) cited in the application
- D3:** EP-A1-0 604 798 (AMERICAN CYANAMID CO [US] BASF AG [DE]) 6 July 1994 (1994-07-06) cited in the application
- D4:** DATABASE WPI Week 199437 Derwent Publications Ltd., London, GB; AN 1994-300337 XP002419854 & JP 06 228882 A (KANEBO LTD) 16 August 1994 (1994-08-16)
- D5:** DATABASE WPI Week 200271 Derwent Publications Ltd., London, GB; AN 2002-660833 XP002419855 & JP 2002 205903 A (MITSUI CHEM INC) 23 July 2002 (2002-07-23)
- D6:** WO 01/37662 A (DCT APS [DK]; SKOVMAND OLE [FR]) 31 May 2001 (2001-05-31) cited in the application
- D7:** WO 03/034823 A (SIAMDUTCH MOSQUITO NETTING COM [TH]; BAECKER ALBIN ALEXANDER WLADYS [Z] 1 May 2003 (2003-05-01) cited in the application
- D8:** EP-A-0 787 851 (AVONDALE MILLS INC [US]) 6 August 1997 (1997-08-06)
- D9:** EP-A2-0 731 208 (GRANITEVILLE CO [US]) 11 September 1996 (1996-09-11) cited in the application

2) The present application relates to an insecticide composition for application to non-living material, the composition comprising a mixture of a N-arylhydrazine insecticide of Formula I and a polymeric binder.

3) The amendments filed by the Applicant with letter of 08.06.2007 fulfil the requirements of Art. 34(2)(b) PCT.

4) Re Item II and VI

The documents **D1** and **D2** have been published after the priority date of the application (*i.e.*

03.06.2005) but before its filing date (*i.e.* 30.05.2006). As the application appears to validly claim the priority date of 03.06.2005, **D1** and **D2** are not regarded as prior art according to Rule 64.1(b)(ii) PCT.

5) Re Item V

5.1 Novelty (Art. 33(2) PCT)

The documents cited relate to insecticide compositions comprising either the N-arylhydrazine insecticides of the application (**D3**) or a polymeric binder (**D4-D9**). However, none of the cited documents discloses the combination of said insecticides with a polymeric binder. The presently claimed subject-matter is therefore regarded as novel.

5.2 Inventive Step (Art. 33(3) PCT)

All of the documents **D4** to **D9** disclose (cf. passages cited in the search report) insecticidal compositions for application on yarns or fabrics, having long-lasting insecticidal or insect-repellent activity, and resistance to washing off. The insecticidal compositions contain at least one insecticide or insect repellent and a polymeric binder such as polyurethane, polyisocyanate, silicone, polyacrylate, or polyvinylacetate. Thus, the subject-matter of the present claims differs from **D4** to **D9** essentially in the insecticidal active compound. The problem to be solved by the application may therefore be formulated as the provision of alternative insecticidal compositions to be applied on non-living materials and exhibiting resistance to washing-off. The solution proposed by the application is the replacement of the active compound by at least one of the N-arylhydrazines of Formula I disclosed in Claim 1.

Considering that priority has been validly claimed and that, at the date of priority of the application, the insecticides of Formula (I) were known only for their use in crop protection (see **D3**: abstract; p. 4, l. 50-p. 5, l. 15; Examples 170; and tables IV-VI) and not against public health pests, the Examiner agrees with the arguments of the Applicant that the skilled person would not contemplate the exchange of the insecticides of **D4-D9** by those of Formula (I) as an obvious strategy in order to solve the problem posed. The content of **D2** is regarded as evidence (note that **D2** does not belong to the prior art: see "Re Item II and VI" here above) that the compounds of Formula (I) are indeed active against insects in the field of public

189

**INTERNATIONAL PRELIMINARY
REPORT ON PATENTABILITY
(SEPARATE SHEET)**

International application No.

PCT/EP2006/062724

health, e.g. ants, flies, mosquitos, cockroaches, fleas, ticks, and termites (see D2, Table 1).

The claimed subject-matter is thus regarded as inventive.

5.3 Industrial applicability (Art. 33(4) PCT)

Is acknowledged for the whole set of claims.

6) Re Item VII

- The documents cited in the description do not appear to be essential to the performance of the invention as required by Article 5 PCT. Thus, the phrase on p. 5, l. 22 should be deleted unless any of the subject-matter is indeed considered to be essential; in which case it should be incorporated expressly in the description (see PCT Guidelines ISPE 4.26).
- The citation on p. 6, l. 20 should be replaced by its corresponding publication number, namely WO2005/053403.

7) Re Item VIII

- The compositions of Claim 6 containing polyurethane and/or polyisocyanurate binder are unclear (Art. 6 PCT) in that the concentration ranges of b2a) and b2b) are incompatible. Thus, it is not possible to have a composition with 90% b2b and at least 55% b2a.
- It is not clear (Art. 6 PCT) what the Applicant means in the claims by polyisocyanurate, since the definition of this feature in the description on pg. 36, l. 20-25, does not correspond to what is generally understood by polyisocyanurate (please, note that the formula drawn does not contain a single nitrogen-atom and does therefore not represent the cyclic group obtained by reaction of three isocyanate molecules mentioned by the Applicant in his letter of 08.06.2007).

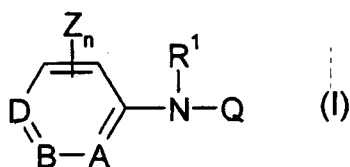
Remark: The pages of amended claims filed have been numbered starting from p. 59, whereas they should start with p. 60.

190

5 Claims:

1. An insecticide composition for application to a non-living material which composition comprises a mixture including

- 10 a) at least one N-arylhydrazine derivative of formula I as component A,



wherein

A is C-R² or N;

B is C-R³ or N;

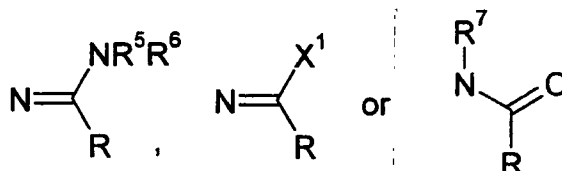
15 D is C-R⁴ or N;

with the proviso that at least one of A, B or D must be other than N;

Z is halogen, CN, NO₂, C₁-C₆-alkyl, C₁-C₆-haloalkyl, C₁-C₆-alkoxy or C₁-C₆-haloalkoxy;

n is an integer of 0, 1 or 2;

20 Q is



wherein

R is

hydrogen;

- 25 C₁-C₁₀-alkyl, optionally substituted with one or more halogens; C₃-C₆-cycloalkyl; C₁-C₄-alkoxy; C₁-C₄-haloalkoxy; (C₁-C₄-alkyl)SOₓ; (C₁-C₄-haloalkyl)SOₓ; phenyl, optionally substituted with one to three halogen, C₁-C₄-alkyl, C₁-C₄-haloalkyl, C₁-C₄-alkoxy, C₁-C₄-haloalkoxy, (C₁-C₄-alkyl)SOₓ, (C₁-C₄-haloalkyl)SOₓ, NO₂ or CN groups; phenoxy, optionally substituted
- 30 with one to three halogen, C₁-C₄-alkyl, C₁-C₄-haloalkyl, C₁-C₄-alkoxy, C₁-C₄-haloalkoxy, (C₁-C₄-alkyl)SOₓ, (C₁-C₄-haloalkyl)SOₓ, NO₂ or CN groups; C₃-C₁₂-cycloalkyl, optionally substituted with one or more halogens, C₁-C₆-alkyl, C₁-C₆-haloalkyl, C₁-C₄-alkoxy, C₁-C₄-haloalkoxy, (C₁-C₄-alkyl)SOₓ, (C₁-C₄-haloalkyl)SOₓ;

or

$\text{CR}^{17}\text{R}^{18}\text{R}^{19}$;

5 R^{17} and R^{18} are each independently C_1 - C_6 -alkyl, C_3 - C_6 -alkenyl, C_3 - C_6 -alkynyl, or C_3 - C_6 -cycloalkyl which may be substituted with 1 to 3 halogen atoms;

R^{19} is hydrogen or C_1 - C_6 -alkyl;

R^1 and R^7 are each independently hydrogen or C_1 - C_4 -alkyl;

10 R^5 and R^6 are each independently hydrogen;

C_1 - C_{10} -alkyl, optionally substituted with one or more halogen, hydroxy, C_1 - C_4 -alkoxy, $(\text{C}_1$ - C_4 -alkyl) SO_x , CONR^8R^9 , CO_2R^{10} , R^{11} , R^{12} ;

15 C_3 - C_6 -cycloalkyl, optionally substituted with one to three halogen, C_1 - C_4 -alkyl, C_1 - C_4 -haloalkyl, C_1 - C_4 -alkoxy, C_1 - C_4 -haloalkoxy, NO_2 or CN groups; phenyl, optionally substituted with one or more halogen, C_1 - C_4 -alkyl, C_1 - C_4 -haloalkyl, C_1 - C_4 -alkoxy, C_1 - C_4 -haloalkoxy, NO_2 or CN groups;

pyridyl, optionally substituted with one or more halogen, C_1 - C_4 -alkyl, C_1 - C_4 -haloalkyl, C_1 - C_4 -alkoxy, C_1 - C_4 -haloalkoxy, NO_2 or CN groups;

20 C_3 - C_{10} -alkenyl, optionally substituted with one or more halogen, hydroxy, C_1 - C_4 -alkoxy, $(\text{C}_1$ - C_4 -alkyl) SO_x , CONR^8R^9 , CO_2R^{10} , R^{11} , R^{12} ;

C_3 - C_6 -cycloalkyl, optionally substituted with one to three halogen, C_1 - C_4 -alkyl, C_1 - C_4 -haloalkyl, C_1 - C_4 -alkoxy, C_1 - C_4 -haloalkoxy, NO_2 or CN groups; phenyl, optionally substituted with one or more halogen, C_1 - C_4 -alkyl, C_1 - C_4 -haloalkyl, C_1 - C_4 -alkoxy, C_1 - C_4 -haloalkoxy, NO_2 or CN groups;

25 pyridyl, optionally substituted with one or more halogen, C_1 - C_4 -alkyl, C_1 - C_4 -haloalkyl, C_1 - C_4 -alkoxy, C_1 - C_4 -haloalkoxy, NO_2 or CN groups;

C_3 - C_{10} -alkynyl, optionally substituted with one or more halogen, hydroxy, C_1 - C_4 -alkoxy, $(\text{C}_1$ - C_4 -alkyl) SO_x , CONR^8R^9 , CO_2R^{10} , R^{11} , R^{12} ;

30 C_3 - C_6 -cycloalkyl, optionally substituted with one to three halogen, C_1 - C_4 -alkyl, C_1 - C_4 -haloalkyl, C_1 - C_4 -alkoxy, C_1 - C_4 -haloalkoxy, NO_2 or CN groups; phenyl, optionally substituted with one or more halogen, C_1 - C_4 -alkyl, C_1 - C_4 -haloalkyl, C_1 - C_4 -alkoxy, C_1 - C_4 -haloalkoxy, NO_2 or CN groups;

pyridyl, optionally substituted with one or more halogen, C_1 - C_4 -alkyl, C_1 - C_4 -haloalkyl, C_1 - C_4 -alkoxy, C_1 - C_4 -haloalkoxy, NO_2 or CN groups;

35 C_3 - C_{12} -cycloalkyl, optionally substituted with one or more halogen, hydroxy, C_1 - C_4 -alkoxy, $(\text{C}_1$ - C_4 -alkyl) SO_x , CONR^8R^9 , CO_2R^{10} , R^{11} , R^{12} ;

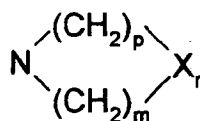
AMENDED SHEET

192

61

5

C₃-C₆-cycloalkyl, optionally substituted with one to three halogen, C₁-C₄-alkyl, C₁-C₄-haloalkyl, C₁-C₄-alkoxy, C₁-C₄-haloalkoxy, NO₂ or CN groups; phenyl, optionally substituted with one or more halogen, C₁-C₄-alkyl, C₁-C₄-haloalkyl, C₁-C₄-alkoxy, C₁-C₄-haloalkoxy, NO₂ or CN groups; pyridyl, optionally substituted with one or more halogen, C₁-C₄-alkyl, C₁-C₄-haloalkyl, C₁-C₄-alkoxy, C₁-C₄-haloalkoxy, NO₂ or CN groups; R⁵ and R⁶ may be taken together to form a ring represented by the structure

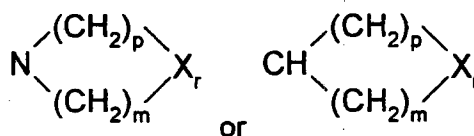
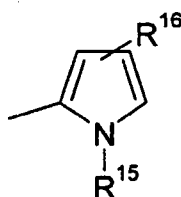


10

R², R³ and R⁴ are each independently hydrogen, halogen, CN, NO₂, (C₁-C₄-alkyl)SO_x, (C₁-C₄-haloalkyl)SO_x, C₁-C₆-alkyl, C₁-C₆-haloalkyl, C₁-C₆-alkoxy or C₁-C₆-haloalkoxy;

15

R⁸, R⁹ and R¹⁰ are each independently hydrogen or C₁-C₄-alkyl;
R¹¹ is NR¹³R¹⁴,

R¹² is

20

R¹³, R¹⁴, R¹⁵ and R¹⁶ are each independently hydrogen or C₁-C₄-alkyl;

X is O, S or NR¹⁵;

X¹ is chlorine, bromine or fluorine;

r is an integer of 0 or 1;

p and m are each independently an integer of 0, 1, 2 or 3, with the proviso

25

that only one of p, m or r can be 0 and with the further proviso that the sum of p + m + r must be 4, 5 or 6;

x is an integer of 0, 1 or 2; or

the enantiomers or the salts thereof; and

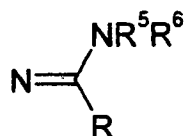
30

at least one polymeric binder, as component B.

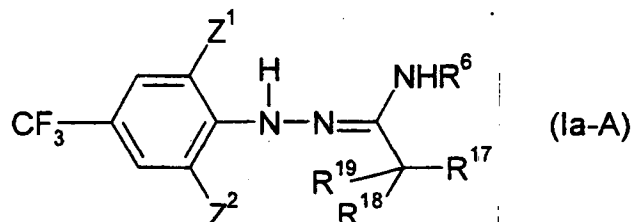
2. The insecticide composition as claimed in claim 1, wherein Q is

AMENDED SHEET

62



3. The insecticide composition as claimed in claim 1 or 2, wherein the least one arylhydrazine derivative is a compound of formula Ia



5

wherein

R⁴ is chlorine or trifluoromethyl;

Z¹ and Z² are each independently chlorine or bromine;

10 R⁶ is C₁-C₆-alkyl, C₃-C₆-alkenyl, C₃-C₆-alkynyl, or C₃-C₆-cycloalkyl which may be substituted with 1 to 3 halogen atoms, or C₂-C₄-alkyl which is substituted by C₁-C₄-alkoxy;

R¹⁷ and R¹⁸ are each independently C₁-C₆-alkyl, C₃-C₆-alkenyl, C₃-C₆-alkynyl, or C₃-C₆-cycloalkyl which may be substituted with 1 to 3 halogen atoms;

R¹⁹ is hydrogen or C₁-C₆-alkyl;

15 or enantiomers or salts thereof.

4. The insecticide composition as claimed in any of claims 1 to 3, wherein the at least one polymeric binder is selected from homopolymers and copolymers, selected from the group consisting of polyacrylates, polymethacrylates, polyacrylonitrile, polymaleic acid anhydride, polystyrene, poly(methyl)styrene, polybutadiene, polyvinylacetate, polyvinylalcohol as well as copolymers obtained by polymerization of at least two different ethylenically unsaturated monomers of the group of monomers mentioned above, blends of said homopolymers and/or copolymers; polyurethanes and/or polyisocyanurates, blends comprising polyurethanes and/or polyisocyanurates; mineral waxes, zirconium waxes, silicones, polysiloxanes; fluorocarbon resins; melamine formaldehyde condensation resins, methylol urea derivatives; curable polyesters; and blends or preparations comprising at least one of said polymeric binders.

- 30 5. The insecticide composition as claimed in any of claims 1 to 4, wherein

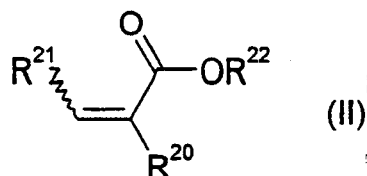
AMENDED SHEET

194

63

b1) at least one acrylic binder as component B1 obtainable by radical polymerization of the following components:

b1a) at least one monomer of formula II as component B1A

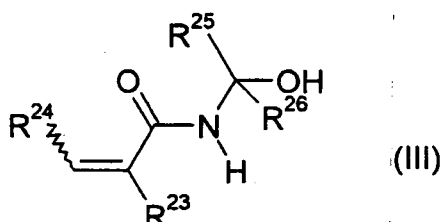


wherein

R^{20} , R^{21} and R^{22} are independently selected from C_1 - to C_{10} -alkyl which may be linear or branched; substituted or unsubstituted aryl;

R^{20} and R^{21} may further be H;

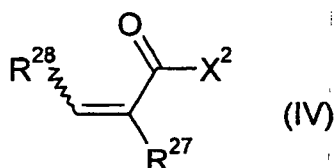
b1b) at least one monomer of formula III as component B1B



wherein

R^{23} , R^{24} , R^{25} and R^{26} are independently selected from the group consisting of H, C_1 - to C_{10} -alkyl which may be linear or branched; substituted or unsubstituted aryl;

b1c) optionally at least one monomer of formula IV as component B1C

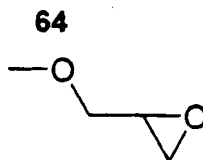


wherein

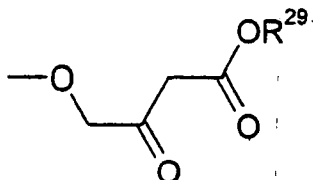
R^{27} and R^{28} are independently selected from the group consisting of H, C_1 - to C_{10} -alkyl which may be linear or branched; substituted or unsubstituted aryl;

X^2 is selected from the group consisting of H, OH, NH_2 , $OR^{30}OH$, glycidyl, hydroxypropyl,

AMENDED SHEET



groups of the formula



wherein

R²⁹ is selected from the group consisting of C₁- to C₁₀-alkyl which may be branched or linear; substituted or unsubstituted aryl;

R³⁰ is selected from the group consisting of C₁- to C₁₀-alkylene; substituted or unsubstituted arylenes;

- b1d) further monomers which are copolymerizable with the monomers mentioned above selected from
 - b1d1)polar monomers as component B1D1;
 - and/or
 - b1d2)non polar monomers as component B1D2,

and/or

- b2) at least one polyurethane and/or polyisocyanurate binder as component B2, wherein the polyurethane is obtainable by reaction of the following components:
 - b2a) at least one diisocyanate or polyisocyanate as component B2A,
 - b2b) at least one diol, triol or polyol as component B2B,
 - b2c) optionally further components as component B2C, and
 - b2d) optionally further additives as component B2D,
 is employed as polymeric binder.

196

65

6. The insecticide composition as claimed in any of claims 1 to 5, wherein the at least one polymeric binder is an acrylic binder obtainable by emulsion polymerization of the following components:

- 5 b1a) 10 to 95% by weight of component B1A
 b1b) 1 to 5 % by weight of component B1B;
 b1c) 0 to 5 % by weight of component B1C;
 b1d) further monomers which are copolymerizable with the monomers mentioned above selected from
10 b1d1) 0 to 30 % by weight of component B1D1; and/or
 b1d2) 0 to 40 % by weight of component B1D2;

wherein the sum of the components B1A, B1B and optionally B1C and B1D is 100 % by weight;

and/or

15 the polymeric binder is a polyurethane and/or polyisocyanurate binder, wherein the polyurethane is obtainable by reaction of the following components:

- 20 b2a) 55 to 90 % by weight based on the polyurethane of component B2a;
 b2b) 10 to 90% by weight based on the polyurethane of component B2B;
 b2c) 0 to 10 % by weight based on the polyurethane of component B2C; and
25 b2d) 0 to 10 % by weight based on the polyurethane of component B2D;

wherein the sum of the components B2A, B2B, B2C and B2D is 100 % by weight.

- 30 7. The insecticide composition as claimed in any of claims 1 to 6, further comprising one or more components selected from water, preservatives, detergents, stabilizers, agents having UV-protecting properties, optical brighteners, spreading agents, anti-migrating agents, foam-forming agents, wetting agents, anti-soiling agents, thickeners, further biozides, plasticizers, adhesive agents, pigments and dyestuffs.

AMENDED SHEET

8. The insecticide composition as claimed in any of claims 1 to 7 comprising from about 0.001 to 95 % by weight of the at least one N-arylhydrazine derivative.
9. The insecticide composition as claimed in any of claims 1 to 8 which is provided as a kit for impregnation by the end-user.
10. The insecticide composition as claimed in claim 9 wherein the composition in the kit is adapted for preparing a solution or emulsion by adding water.
- 10 11. An impregnated non-living material for public health pest control comprising
- a) at least one N-arylhydrazine derivative of formula I as claimed in any of claims 1 to 3, and
- b) at least one polymeric binder.
- 15 12. The impregnated non-living material as claimed in claim 11, wherein the polymeric binder is a polymeric binder as defined in any of claims 4 to 6.
- 20 13. The impregnated non-living material as claimed in claim 11 or 12, further comprising one or more components selected from preservatives, detergents, stabilizers, agents having UV-protecting properties, optical brighteners, spreading agents, anti-migrating agents, foam-forming agents, wetting agents, anti-soiling agents, thickeners, further biocides, plasticizers, adhesive agents, pigments and dyestuffs.
- 25 14. The impregnated non-living material as claimed in any of claims 11 to 13 comprising from about 0.001 to 10 % by weight of the weight of the non-living material of at least one N-arylhydrazine derivative of formula I as claimed in any of claims 1 to 3.
- 30 15. The impregnated non-living material as claimed in any of claims 11 to 14, wherein the non-living material is a netting made from polyester.
16. A process for impregnation of a non-living material comprising the steps
- 35 i) forming an aqueous formulation comprising at least one N-arylhydrazine derivative of formula I as claimed in any of claims 1 to 3 and at least one polymeric binder and optionally further ingredients;
- ii) applying the aqueous formulation to the non-living material by
- iiia) passing the non-living material through the aqueous formulation;

- or
iib) bringing the non-living material into contact with a roller that is partly or fully dipped into the aqueous formulation and drawing the aqueous formulation to the side of the non-living material in contact with the roller;
- 5
- or
iic) double-side coating of the non-living material;
- or
iid) spraying the aqueous formulation onto the non-living material;
- 10
- or
iie) applying the aqueous formulation in form of a foam;
- or
iif) submerging the non-living material into the aqueous formulation;
- or
iig) brushing the aqueous formulation onto or into the non-living material;
- 15
- or
iih) pouring the aqueous formulation onto the non-living material;
- iii) optionally removing surplus aqueous formulation; and
iv) drying and/or curing the non-living material.
- 20
17. The process as claimed in claim 16, wherein step iia) is carried out by completely submerging the non-living material in the aqueous formulation either in a trough containing the aqueous formulation or passing the non-living material through the aqueous formulation which is held between two horizontally oriented rollers.
- 25
18. The process as claimed in claim 16 or 17, wherein the aqueous formulation further comprises one or more ingredients selected from the group consisting of detergents, stabilizers, agents having UV-protecting properties, optical brighteners, spreading agents, anti-migrating agents, preservatives, foam-forming agents, wetting agents, thickeners, further biozides, plasticizers, adhesive agents, anti-soiling agents, pigments and dyestuffs.
- 30
19. The process as claimed in any of claims 16 to 18 wherein the impregnating composition is provided as a kit for impregnation by the end-user.
- 35
20. The process as claimed in any of claims 16 to 19, wherein the dying of the non-living material is carried out simultaneously with the impregnation of the non-living material, wherein an aqueous formulation is formed further comprising at least one dyestuff and/or at least one pigment.
- 40

21. A process for coating a non-living material by applying a composition comprising at least one N-arylhydrazine derivative of formula I as claimed in any of claims 1 to 3 and at least one polymeric binder to the non-living material.
- 5 22. The process as claimed in claim 21, wherein the composition further comprises one or more ingredients selected from the group consisting of detergents, stabilizers, agents having UV-protecting properties, optical brighteners, spreading agents, anti-migrating agents, preservatives, foam-forming agents, anti-soiling agents, wetting agents, thickeners, further biozides, plasticizers, adhesive agents, pigments and dyestuffs.
- 10 23. Use of an insecticide composition as claimed in any of claims 1 to 10 for impregnation of a non-living material.
- 15 24. The use as claimed in claim 23, wherein the non-living material is a netting made from polyester.

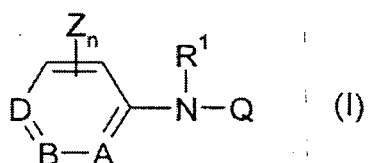
REIVINDICACIONES MODIFICADAS
PARA REALIZAR EL EXAMEN DE
PATENTABILIDAD

Reivindicaciones:

1. Una composición insecticida para la aplicación a un material no viviente cuya composición comprende una mezcla que incluye

5

- a) por lo menos un derivado de N-arilhidrazina de la Fórmula I como el componente A,



10 en donde

A es C-R² o N;

B es C-R³ o N;

D es C-R⁴ o N;

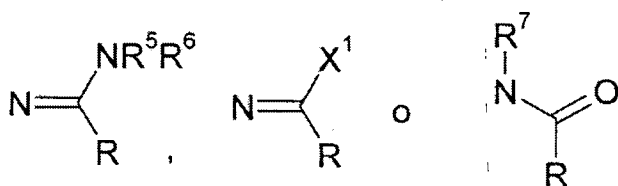
con la condición que por lo menos uno de A, B o D deben ser diferentes de N;

- 15 Z es halógeno, CN, NO₂, Alquilo C₁-C₆, Haloalquilo C₁-C₆, Alcoxi C₁-C₆ o haloalcoxi C₁-C₆;

n es un entero de 0, 1 o 2;

Q es

20



en donde

R es

hidrógeno;

- 25 Alquilo C₁-C₁₀, opcionalmente sustituido con uno o más halógenos; Cicloalquilo C₃-C₆; alcoxi C₁-C₄; haloalcoxi C₁-C₄; (alquilo C₁-C₄)SO_x; (haloalquilo C₁-C₄)SO_x; fenilo, opcionalmente sustituido con uno a tres halógenos, alquilo C₁-C₄-, haloalquilo C₁-C₄, alcoxi C₁-C₄, haloalcoxi C₁-C₄, (alquilo C₁-C₄)SO_x,

(haloalquilo C₁-C₄)SO_x, grupos NO₂ o CN; fenoxi, opcionalmente sustituido con uno a tres halógenos, Alquilo C₁-C₄, Haloalquilo C₁-C₄, Alcoxi C₁-C₄, haloalcoxi C₁-C₄, (Alquilo C₁-C₄)SO_x, (Haloalquilo C₁-C₄)SO_x, Grupos NO₂ o CN; Cicloalquilo C₃-C₁₂, opcionalmente sustituido con uno o más halógenos, Alquilo C₁-C₆, Haloalquilo C₁-C₆, Alcoxi C₁-C₄, Haloalcoxi C₁-C₄, (Alquilo C₁-C₄)SO_x, (Haloalquilo C₁-C₄)SO_x;

o

CR¹⁷R¹⁸R¹⁹,

10 R¹⁷ y R¹⁸ son cada uno independientemente Alquilo C₁-C₆, Alquenilo C₃-C₆, Alquinilo C₃-C₆, o Cicloalquilo C₃-C₆ que se pueden sustituir con 1 a 3 átomos de halógeno;

R¹⁹ es hidrógeno o Alquilo C₁-C₆;

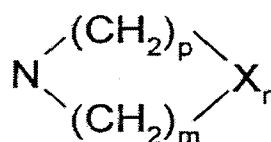
R¹ y R⁷ son cada uno independientemente hidrógeno o Alquilo C₁-C₄;

15 R⁵ y R⁶ son cada uno independientemente hidrógeno;

Alquilo C₁-C₁₀, opcionalmente sustituido con uno o más halógenos, hidroxil, Alcoxi C₁-C₄, (Alquilo C₁-C₄)SO_x, CONR⁸R⁹, CO₂R¹⁰, R¹¹, R¹²; Cicloalquilo C₃-C₆, opcionalmente sustituido con uno a tres halógenos, Alquilo C₁-C₄, Haloalquilo C₁-C₄, Alcoxi C₁-C₄, Haloalcoxi C₁-C₄, Grupos NO₂ o CN; fenilo, opcionalmente sustituido con uno o más halógenos, Alquilo C₁-C₄, Haloalquilo C₁-C₄, Alcoxi C₁-C₄, Haloalcoxi C₁-C₄, Grupos NO₂ o CN; piridilo, opcionalmente sustituido con uno o más halógenos, Alquilo C₁-C₄, Haloalquilo C₁-C₄, Alcoxi C₁-C₄, Haloalcoxi C₁-C₄, Grupos NO₂ o CN; Alquenilo C₃-C₁₀, opcionalmente sustituido con uno o más halógenos, hidroxil, Alcoxi C₁-C₄, (Alquilo C₁-C₄)SO_x, CONR⁸R⁹, CO₂R¹⁰, R¹¹, R¹²; Cicloalquilo C₃-C₆, opcionalmente sustituido con uno a tres halógenos, Alquilo C₁-C₄, Haloalquilo C₁-C₄, Alcoxi C₁-C₄, Haloalcoxi C₁-C₄, Grupos NO₂ o CN; fenilo,

opcionalmente sustituido con uno o más halógenos, Alquilo C₁-C₄,
 Haloalquilo C₁-C₄, Alcoxi C₁-C₄, Haloalcoxi C₁-C₄, Grupos NO₂ o CN; piridilo,
 opcionalmente sustituido con uno o más halógenos, Alquilo C₁-C₄,
 Haloalquilo C₁-C₄, Alcoxi C₁-C₄, Haloalcoxi C₁-C₄, Grupos NO₂ o CN;
 5 Alquilo C₃-C₁₀, opcionalmente sustituido con uno o más halógenos, hidroxí,
 Alcoxi C₁-C₄, (Alquilo C₁-C₄)SO_x, CONR⁸R⁹, CO₂R¹⁰, R¹¹, R¹²; Cicloalquilo
 C₃-C₆, opcionalmente sustituido con uno a tres halógenos, Alquilo C₁-C₄,
 Haloalquilo C₁-C₄, Alcoxi C₁-C₄, Haloalcoxi C₁-C₄, Grupos NO₂ o CN; fenilo,
 opcionalmente sustituido con uno o más halógenos, Alquilo C₁-C₄,
 10 Haloalquilo C₁-C₄, Alcoxi C₁-C₄, Haloalcoxi C₁-C₄, Grupos NO₂ o CN; piridilo,
 opcionalmente sustituido con uno o más halógenos, Alquilo C₁-C₄,
 Haloalquilo C₁-C₄, Alcoxi C₁-C₄, Haloalcoxi C₁-C₄, Grupos NO₂ o CN;
 Cicloalquilo C₃-C₁₂, opcionalmente sustituido con uno o más halógenos,
 hidroxí, Alcoxi C₁-C₄, (Alquilo C₁-C₄)SO_x, CONR⁸R⁹, CO₂R¹⁰, R¹¹, R¹²;
 15 Cicloalquilo C₃-C₆, opcionalmente sustituido con uno a tres halógenos,
 Alquilo C₁-C₄, Haloalquilo C₁-C₄, Alcoxi C₁-C₄, Haloalcoxi C₁-C₄, Grupos NO₂
 o CN; fenilo, opcionalmente sustituido con uno o más halógenos, Alquilo C₁-
 C₄, Haloalquilo C₁-C₄, Alcoxi C₁-C₄, Haloalcoxi C₁-C₄, Grupos NO₂ o CN;
 piridilo, opcionalmente sustituido con uno o más halógenos, Alquilo C₁-C₄,
 20 Haloalquilo C₁-C₄, Alcoxi C₁-C₄, Haloalcoxi C₁-C₄, Grupos NO₂ o CN;

R⁵ y R⁶ pueden tomarse juntos para formar un anillo representado mediante la estructura



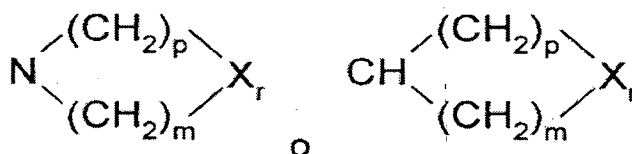
R^2 , R^3 y R^4 son cada uno independientemente hidrógeno, halógeno, CN, NO_2 ,

(Alquilo $\text{C}_1\text{-C}_4$) SO_x , (Haloalquilo $\text{C}_1\text{-C}_4$) SO_x , Alquilo $\text{C}_1\text{-C}_6$, Haloalquilo $\text{C}_1\text{-C}_6$,

Alcoxi $\text{C}_1\text{-C}_6$ o Haloalcoxi $\text{C}_1\text{-C}_6$;

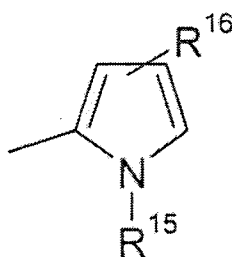
R^8 , R^9 y R^{10} son cada uno independientemente hidrógeno o Alquilo $\text{C}_1\text{-C}_4$;

5 R^{11} es $\text{NR}^{13}\text{R}^{14}$



R^{12} es

10



R^{13} , R^{14} , R^{15} y R^{16} son cada uno independientemente hidrógeno o Alquilo $\text{C}_1\text{-C}_4$;

X es O, S o NR^{15} ;

15 X^1 es cloro, bromo o flúor;

r es un entero de 0 o 1;

p y m son cada uno independientemente un entero de 0, 1, 2 o 3, con la condición

que solo uno de p, m o r pueden ser 0 y la condición adicional que la suma

de $p + m + r$ puede ser 4, 5 o 6;

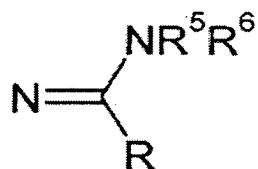
20 x es un entero de 0, 1 o 2; o

Los enantiómeros o las sales de estos; y

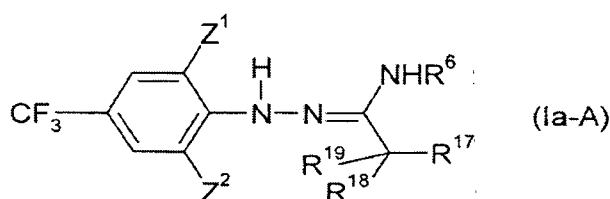
por lo menos un ligador polimérico, como el componente B.

2. La composición insecticida como se reivindica en la reivindicación 1, en donde

Q es



3. La composición insecticida como se reivindica en la reivindicación 1 o 2, en donde por lo menos un derivado de arilhidrazina es un compuesto de la Fórmula la



en donde

R⁴ es cloro o trifluorometilo;

Z¹ y Z² son cada uno independientemente cloro o bromo;

R⁶ es Alquilo C₁-C₆, Alquenilo C₃-C₆, Alquinilo C₃-C₆, o Cicloalquilo C₃-C₆ que se pueden sustituir con 1 a 3 átomos de halógeno, o Alquilo C₂-C₄ que se

pueden sustituir mediante Alcoxi C₁-C₄;

R¹⁷ y R¹⁸ son cada uno independientemente Alquilo C₁-C₆, Alquenilo C₃-C₆, Alquinilo C₃-C₆, o Cicloalquilo C₃-C₆ que se pueden sustituir con 1 a 3 átomos de halógeno;

R¹⁹ es hidrógeno o Alquilo C₁-C₆;

o enantiómeros o sales de estos.

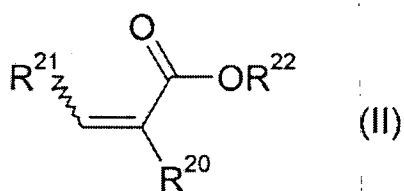
4. La composición insecticida como se reivindica en cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, en donde el por lo menos un ligador polimérico se

selecciona de homopolímeros y copolímeros, seleccionados del grupo que consiste de poliacrilatos, polimetacrilatos, poliacrilonitrilo, anhídrido de ácido polimaleico, poliestireno, poli(metil)estireno, polibutadieno, polivinilacetato, polivinilalcohol así como también los copolímeros obtenidos mediante la
 5 polimerización de por lo menos dos monómeros diferentes etilénicamente insaturados del grupo de monómeros mencionados anteriormente, mezclas de dichos homopolímeros y/o copolímeros; poliuretanos y/o poliisocianuratos, mezclas que comprenden poliuretanos y/o poliisocianuratos; ceras minerales, ceras de zirconio, siliconas, polisiloxanos; resinas de fluorocarbono; resinas
 10 de condensación de formaldehído de melamina, derivados de metilol urea; recubrimientos de poliésteres; y mezclas o preparaciones que comprenden por lo menos uno de dichos ligadores poliméricos.

5. La composición insecticida como se reivindica en cualquiera de las
 15 reivindicaciones 1 a 4, en donde

b1) por lo menos un ligador acrílico como el componente B1 obtenible mediante la polimerización radical de los siguientes componentes:

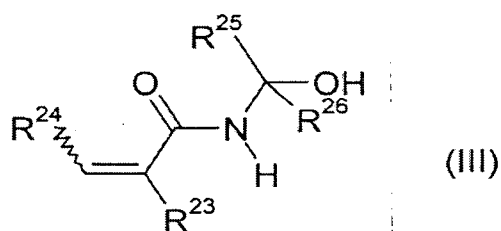
b1a) por lo menos un monómero de la Fórmula II como el componente B1A



en donde

R^{20} , R^{21} y R^{22} se seleccionan independientemente de alquilo C_1 - a C_{10} que puede ser arilo sustituido o no sustituido, lineal o ramificado; R^{20} y R^{21} pueden
 25 adicionalmente ser H;

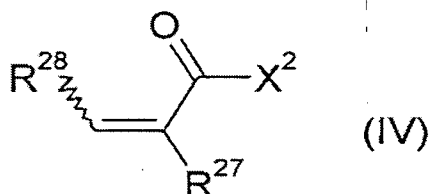
b1 b) por lo menos un monómero de la Fórmula III como el componente B1B



en donde

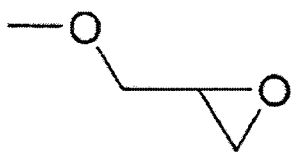
- 5 R^{23} , R^{24} , R^{25} y R^{26} se seleccionan independientemente del grupo que consiste de H, alquilo C_1 - a C_{10} que puede ser arilo sustituido o no sustituido, lineal o ramificado;

b1c) opcionalmente por lo menos un monómero de la Fórmula IV como el
10 componente B1C



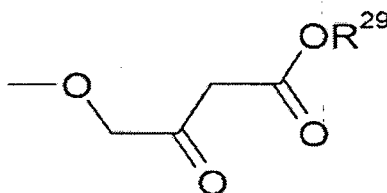
en donde

- R^{27} y R^{28} se seleccionan independientemente del grupo que consiste de H, alquilo
15 C_1 - a C_{10} que puede ser arilo sustituido o no sustituido, lineal o ramificado;
 X^2 se selecciona del grupo que consiste de H, OH, NH_2 , $OR^{30}OH$, glicidilo, hidroxipropilo,



20

Grupos de la formula



en donde

R^{29} se selecciona del grupo que consiste de alquilo C_1 - a C_{10} que puede ser arilo
5 sustituido o no sustituido, lineal o ramificado;

R^{30} se selecciona del grupo que consiste de alquileo C_1 - a C_{10} ; arilenos
sustituidos o no sustituidos;

10 b1d) monómeros adicionales que son copolimerizables con los monómeros
mencionados anteriormente seleccionados de

b1d1) monómeros polares como el componente B1D1;

y/o

b1d2) monómeros no polares como el componente b1D2,

15 y/o

b2) por lo menos un ligador poliuretano y/o poliisocianurato como el
componente B2, en donde el poliuretano se obtiene mediante la reacción de
los siguientes componentes:

20 b2a) por lo menos un diisocianato o poliisocianato como el componente
B2A,

b2b) por lo menos un diol, triol o poliol como el componente B2B,

b2c) opcionalmente componentes adicionales como el componente B2C, y

b2d) opcionalmente aditivos adicionales como el componente B2D, se
emplean como un ligador polimérico.

25

6. La composición insecticida como se reivindica en cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, en donde el por lo menos un ligador polimérico es un ligador acrílico obtenible mediante la polimerización de la emulsión de los siguientes componentes:

5

b1a) 10 a 95% en peso del componente B1A

b1b) 1 a 5 % en peso del componente B1 B;

b1c) 0 a 5 % en peso del componente B1 C;

b1d) monómeros adicionales que son copolimerizables con los monómeros

10

mencionados anteriormente seleccionados de

b1 d1) 0 a 30 % en peso del componente B1 D1; y/o

b1d2) 0 a 40 % en peso del componente B1D2;

en donde la suma de los componentes B1A, B1B y opcionalmente B1C y B1D es

100 % en peso;

15

y/o

el ligador polimérico es un ligador poliuretano y/o poliisocianurato, en donde el poliuretano se obtiene mediante la reacción de los siguientes componentes:

20

b2a) 55 a 90 % en peso con base en el poliuretano del componente B2a;

b2b) 10 a 45% en peso con base en el poliuretano del componente B2B;

b2c) 0 a 10 % en peso con base en el poliuretano del componente B2C; y

b2d) 0 a 10 % en peso con base en el poliuretano del componente B2D;

en donde la suma de los componentes B2A, B2B, B2C y B2D es 100 % en peso.

25

7. La composición insecticida como se reivindica en cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6, que comprende adicionalmente uno o más componentes seleccionados de agua, preservantes, detergentes,

estabilizantes, agentes que tienen propiedades de protección UV, abrillantadores ópticos, agentes de rociado, agentes de anti-migración, agentes formadores de espuma, agentes humectantes, agentes antimanchas, espesantes, adicionalmente biozidas, plastificadores, agentes adhesivos, pigmentos y tintes.

8. La composición insecticida como se reivindica en cualquiera de las reivindicaciones 1 a 7 que comprenden de aproximadamente 0.001 a 95 % en peso de el por lo menos un derivado de N-arilhidrazina.

9. La composición insecticida como se reivindica en cualquiera de las reivindicaciones 1 a 8 que se suministra como un kit para la impregnación por el usuario final.

10. La composición insecticida como se reivindica en la reivindicación 9 en donde la composición en el kit se adapta para preparar una solución o emulsión al agregar agua.

11. Un material impregnado no viviente para el control sanitario de las plagas que comprende

- a) por lo menos un derivado de N-arilhidrazina de la Fórmula I como se reivindica en cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, y
- b) por lo menos un ligador polimérico.

12. El material impregnado no viviente como se reivindica en la reivindicación 11, en donde el ligador polimérico es un ligador polimérico como se define en cualquiera de las reivindicaciones 4 a 6.

13. El material impregnado no viviente como se reivindica en la reivindicación 11 o 12, que comprende adicionalmente uno o más componentes seleccionados de preservantes, detergentes, estabilizantes, agentes que tienen propiedades de protección UV, abrillantadores ópticos, agentes de rociado, agentes de anti-migración, agentes formadores de espuma, agentes humectantes, agentes antimanchas, espesantes, adicionalmente biocidas, plastificadores, agentes adhesivos, pigmentos y tintes.
14. El material impregnado no viviente como se reivindica en cualquiera de las reivindicaciones 11 a 13 que comprende cerca de 0.001 a 10 % en peso de el peso del material no viviente de por lo menos un derivado de N-arilhidrazina de la Fórmula I como se reivindica en cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3.
15. El material impregnado no viviente como se reivindica en cualquiera de las reivindicaciones 11 a 14, en donde el material no viviente es una red hecha de poliéster.
16. Un proceso para la impregnación de un material no viviente que comprenden las etapas
- i) formar una formulación acuosa que comprende por lo menos un derivado de N-arilhidrazina de la Fórmula I como se reivindica en cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3 y por lo menos un ligador polimérico y opcionalmente ingredientes adicionales;
 - ii) aplicar la formulación acuosa al material no viviente mediante
 - ii a) pasar el material no viviente a través de la formulación acuosa;
 - o

iib) poner el material no viviente en contacto con un rodillo que está parcialmente o completamente sumergido en la formulación acuosa y llevar la formulación acuosa al lado del material no viviente en contacto con el rodillo;

5

o

iic) cubrir los dos lados del material no viviente;

o

iid) Rociar la formulación acuosa en el material no viviente;

o

10

iie) Aplicar la formulación acuosa en forma de una espuma;

o

iif) Sumergir el material no viviente en la formulación acuosa;

o

iig) Cepillar la formulación acuosa sobre o en el material viviente;

15

o

iih) verter la formulación acuosa en el material no viviente:

iii) remover opcionalmente el exceso de la formulación acuosa; y

iv) Secar y/o curar el material no viviente.

20

17. El proceso como se reivindica en la reivindicación 16, en donde la etapa iia) se lleva a cabo al sumergir completamente el material no viviente en la formulación acuosa en un canal que contiene la formulación acuosa o pasar el material no viviente a través de la formulación acuosa que está entre dos rodillos orientados horizontalmente.

25

18. El proceso como se reivindica en la reivindicación 16 o 17, en donde la formulación acuosa adicionalmente comprende uno o más ingredientes seleccionados del grupo que consiste de detergentes, estabilizantes, agentes

que tienen propiedades de protección UV, abrillantadores ópticos, agentes de rociado, agentes de anti-migración, preservantes, agentes formadores de espuma, agentes humectantes, espesantes, adicionalmente biozidas, plastificadores, agentes adhesivos, agentes antimanchas, pigmentos y tintes.

5

19. El proceso como se reivindica en cualquiera de las reivindicaciones 16 a 18 en donde la composición de impregnación se suministra como un kit para la impregnación por el usuario final.

10

20. El proceso como se reivindica en cualquiera de las reivindicaciones 16 a 19, en donde el tinturado del material no viviente se lleva a cabo simultáneamente con la impregnación del material no viviente, en donde adicionalmente se forma una formulación acuosa que comprende por lo menos un tinte y/o por lo menos un pigmento.

15

21. Un proceso para cubrir un material no viviente al aplicar una composición que comprende por lo menos un derivado de N-arilhidrazina de la Fórmula I como se reivindica en cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3 y por lo menos un ligador polimérico al material no viviente.

20

22. El proceso como se reivindica en la reivindicación 21, en donde la composición comprende adicionalmente uno o más ingredientes seleccionados del grupo que consiste de detergentes, estabilizantes, agentes que tienen propiedades de protección UV, abrillantadores ópticos, agentes de rociado, agentes de anti-migración, preservantes, agentes formadores de espuma, agentes antimanchas, agentes humectantes, espesantes, adicionalmente biozidas, plastificadores, agentes de adhesión, pigmentos y tintes.

25

23. Uso de una composición insecticida como se reivindica en cualquiera de las reivindicaciones 1 a 10 para la impregnación de un material no viviente.

24. El uso como se reivindica en la reivindicación 23, en donde el material no
5 viviente es una red hecha de poliéster.

10 WPCL0361 / ID.113763

218

SUPERINTENDENCIA DE INDUSTRIA Y COMERCIO

SUPERINTENDENCIA DE INDUSTRIA Y COMERCIO



No. 07-127831-00000-0000

Fecha: 2007-12-03 18:03:13 Dep. 2020 NUECREACIONE
Tra. 11 PATENTEIYII Eve: 379 FASENACIONALI
Act. 411 PRESENTACION Folios: 216

NIT : 800176089-2

RECIBO OFICIAL DE CAJA : 07 - 95,954
FECHA : NOVIEMBRE 26 DE 2007

***** CONSIGNACION *****

DEPOSITANTE	TIPO PAGO	BANCO	CUENTA	No. PAGO	FECHA PGO	Vr. PAGO
CAVELIER ABOGADOS	CONSIGNACION	BANCO POPULAR	050-00110-6	48825382	26/11/2007	37,416,000.00

***** CONCEPTO *****

CANT.	RENTISTICO	CONCEPTO	TOTAL CONCEPTO
1	50005-01-01	SOLICITUDES	
1		TRAMITES DE SOL. DE PATENTE DE IN	482,000.00
		TOTAL :	\$ 482,000.00

SUN: CUATROCIENTOS OCHENTA Y DOS MIL PESOS

RESPONSABLE : _____

RECIBO DE CAJA APLICADO AL EXPEDIENTE No. _____

COLO:00361-841-186-6



No. 07-127831- -00000-0000

Fecha: 2007-12-03 18:03:13 Dep. 2020 NUECREACIONE
Tra. 11 PATENTEIYII Eve: 379 FASENACIONALII
Act. 411 PRESENTACION Folios: 216



Industria y Comercio
SUPERINTENDENCIA

REQUISITOS MINIMOS PARA ADMISION A TRAMITE PCT

PATENTE DE INVENCION ☒

MODELO DE UTILIDAD ☐

- ◆ Indicación de que se solicita la concesión de una patente ☒
- ◆ Datos de identificación del solicitante o de la persona que presenta la solicitud ☒
- ◆ Descripción de la invención ☒
- ◆ Dibujos de ser estos pertinentes ☒
- ◆ Comprobante de pago de las tasas establecidas ☒

COMPLETA ☐

INCOMPLETA ☐

DISEÑO INDUSTRIAL ☐

- ◆ Indicación de que se solicita el registro de Diseño Industrial ☐
- ◆ Datos de identificación del solicitante o de la persona que presenta la solicitud ☐
- ◆ Representación gráfica y fotográfica del Diseño Industrial o muestra del material que incorpora el diseño ☐
- ◆ Comprobante de pago de las tasas establecidas ☐

COMPLETA ☐

INCOMPLETA ☐

ESQUEMA DE TRAZADO ☐

- ◆ Indicación de que se solicita el registro de un Esquema de Trazado ☐
- ◆ Datos de identificación del solicitante o de la persona que presenta la solicitud ☐
- ◆ Representación gráfica del esquema trazado ☐
- ◆ Comprobante de pago de las tasas establecidas ☐

COMPLETA ☐

INCOMPLETA ☐

Firma Responsable

03 DIC. 2007

Fecha

Carrera 13 No. 27-00 Piso 5, 7 y 10
Conmutador: 3 82 08 40
Fax: 350 52 20
E-mail: info@sic.gov.co
www.sic.gov.co
Bogotá, D.C., Colombia

REPUBLICA DE COLOMBIA
SUPERINTENDENCIA DE INDUSTRIA Y COMERCIO

Folio 218

2020
Bogotá D.C.,

Doctor(a)
FERRERO EMILIO
Apoderado(a) y/o Representante de
BASF AKTIENGESELLSCHAFT

REFERENCIA	Radicación No.	07 127831
	Solicitud internacional	PCT/EP2006/062724
	Fecha inicio fase nacional	03/01/2008
	Trámite	11
	Evento	379
	Actuación	416
	Oficio No.	5349
	Folios	1

Teniendo en cuenta que la solicitud de privilegio de patente que se tramita bajo el expediente indicado en la referencia, reúne los requisitos de forma establecidos en la Decisión 486 de la Comisión de la Comunidad Andina, el Tratado de Cooperación en Materia de Patentes (PCT), el Reglamento y la Circular Única de la Superintendencia de Industria y Comercio, se envía el extracto de la solicitud a la Oficina de Comunicaciones para efecto de su publicación en la Gaceta de Propiedad Industrial.

Cúmplase
Dado en Bogotá DC, 11 FEB. 2008

ALIX CARMENZA CESPEDES DE VERGEL
Jefe de la división de Nuevas Creaciones

jfernand