

ÖZET
İNSEKTİSİT İÇEREN AĞ GİBİ OLAN KUMAŞ

5 Mevcut buluş, polimer matrisin içine yataklandırılmış olan en az bir insektisit etken maddeyi ihtiva eden ve mükemmel bir yıkama dayanımına sahip olan, insektisit içeren bir kumaş ile ve bu kumaştan üretilen ürünler ile ve onların, insanların, hayvanların ve bitkilerin artropodlara karşı korunması, özellikle haşere ile mücadele için kullanılması ile ilgilidir.

İSTEMLER

1. WHOPEs-kılavuzuna uygun olarak en az 25 yıkamadan sonra, 60 dakika sonrasında % 95 ile % 100 arasında olan bir knock-down'a veya 24 saat sonrasında %80 ile %100 arasında olan bir mortaliteye sahip olan, bir deltametrin içerikli polipropilen polimer malzemesi bazlı olan, ağ gibi olan kumaşın üretilmesi için öngörülen yöntem olup burada ilk önce polipropilen ile deltametrin, birlikte veya ayrı ayrı, 120 ile 250°C arasında olan sıcaklıklarda eritilmektedir, eriyikler şekillendirilerek eğirilmiş iplikler haline getirilmektedir ve soğutulmaktadır, oluşan eğirilmiş iplikler, bir çekme sisteminin üzerinden geçirilmektedir ve çekilmektedir ve ardından polimer iplikler, aynı uzunlukta, paralel olarak bir bobinin üzerine sarılmaktadır ve örülerek veya çözümlü örülerek ağ gibi olan bir kumaş haline getirilmektedir, söz konusu bu kumaş, akabinde, bir termofiksaj işlemine tabi tutulmaktadır, özelliği, ağ gibi olan kumaşın, termofiksajdan önce, su ve bir deterjan ile yıkanıyor olmasıdır ve/veya termofiksaj işlemi için sıcaklığın, kullanılacak polipropilenin erime sıcaklığının en fazla 20°C altında olacağı şekilde seçiliyor olmasıdır.
2. İstem 1'e göre yöntem olup özelliği, ipliklerin eğirilmesi esnasında, bir eğirme preparasyonunun kullanılıyor olmasıdır.
3. Bir deltametrin içerikli polipropilen polimer malzeme bazlı eğirilmiş iplikler olup özelliği, eğirilmiş ipliklerin aşağıdaki adımlar ile üretiliyor olmasıdır:
 - a) kullanılacak olan polimer ile bir veya daha fazla insektisit etken maddenin, birlikte veya ayrı ayrı, 120 ile 250°C arasında olan sıcaklıklarda eritilmesi,
 - b) a) adımına uygun olan eriyiğin şekillendirilerek eğirilmiş iplikler haline getirilmesi ve soğutulması,
 - c) opsiyonel olarak, b) adımında oluşan eğirilmiş ipliklerin bir çekme sisteminin üzerinden geçirilmesi ve çekilmesi,
 - d) eğirilmiş ipliklerin bir termofiksaj işlemine tabi tutulması, burada eğirilmiş iplikler, termofiksajdan önce, su ve bir deterjan ile yıkanmaktadır ve/veya termofiksaj işlemi için sıcaklık, kullanılacak polipropilenin erime sıcaklığının en fazla 20°C altında olacağı şekilde seçilmektedir.

4. Bir deltametrin içerikli polipropilen polimer malzeme bazlı, ağ gibi olan kumaş olup özelliği, ağ gibi olan kumaşların aşağıdaki adımlar ile üretiliyor olmasıdır:
- a) kullanılacak olan polipropilen ile deltametrinin, birlikte veya ayrı ayrı, 120 ile 250°C arasında olan sıcaklıklarda eritilmesi,
- 5 b) a) adımına uygun olan eriyiğin şekillendirilerek eğirilmiş iplikler haline getirilmesi ve soğutulması,
- c) opsiyonel olarak, b) adımında oluşan eğirilmiş ipliklerin bir çekme sisteminin üzerinden geçirilmesi ve çekilmesi,
- 10 d) eğirilmiş ipliklerin örülerek veya çözümlü örülerek ağ gibi olan bir kumaş haline getirilmesi,
- e) ağ gibi olan kumaşların bir termofiksaj işlemine tabi tutulması, burada termofiksaj işlemi için sıcaklık, kullanılacak polipropilenin erime sıcaklığının en fazla 20°C altında olacağı şekilde seçilmektedir ve/veya ağ gibi olan kumaşların, termofiksajdan önce, su ve bir deterjan ile yıkanması.
- 15
5. İstem 4'e göre olan, ağ gibi olan bir kumaştan veya İstem 3'e göre olan eğirilmiş ipliklerden oluşan yatak cibinlikleridir, sivrisinek cibinlikleridir, dokumalardır, örgülerdir, örme mamullerdir, keçelerdir, dokunmamış kumaşlardır.
- 20

TARİFNAME

İNSEKTİSİT İÇEREN AĞ GİBİ OLAN KUMAŞ

5 Mevcut buluş, polimer matrisin içine yataklandırılmış olan en az bir insektisit etken maddeyi ihtiva eden ve mükemmel bir yıkama dayanımına sahip olan, insektisit içeren, ağ gibi olan bir kumaş ile ve ağ gibi olan bu kumaştan üretilen ürünler ile ve onların, insanların, hayvanların ve bitkilerin artropodlara karşı korunması, özellikle haşere ile mücadele için kullanılması ile ilgilidir.

10 İnsanların, uykularında, insektisit ile kaplanmış cibinlikler ile, artropodların ısırığına karşı korunabildiği, zaten uzun süredir bilinmektedir. Bu, artropodların hastalıkları (örneğin malarya hastalığını) bulaştırdığı ülkelerde özellikle çok önemlidir. Kaplanmış tekstiller, dairelerin içine giren artropodlar ile mücadele etmek için, pencerelerin veya kapıların önünde perde olarak da kullanılabilir. Sebze ve meyvelerin üzerinin, 15 artropodlara karşı korunmaları için, kaplanmış tekstiller ile örtülmesi de bilinmektedir. Bu şekilde, daha sonra yenilen bitki parçalarının insektisitler ile kontaminasyonu minimize edilebilir.

Ağlar için bilinen malzemeler başlıca poliester ve polietilendir, ancak onlar sadece 20 sınırlı bir dayanıklılığa sahiptir (her şeyden önce poliester) ve kısmen, dokunulduğunda, hoş olmayan şekilde gevrek hissedilen yüzeylere (her şeyden önce polietilen) sahiptir. Bu nedenle, daha uzun süre dayanıklı olan, mekanik olarak daha fazla zorlanabilen başka polimerler bazlı malzemelerin geliştirilmesi arzu edilen bir durumdur.

25

WO-A2 2008/004711'de örneğin poliolefinler, mesela polietilen ve/veya polipropilen bazlı olan, ağ gibi olan, insektisit içeren, malzemeler ifşa edilmektedir. Uygun insektisit etken maddeler olarak, piretroidler belirtilmektedir. İnsektisit malzemenin üretimi, termoplastik polimerin, eriyik halinde insektisit ile birleştirilmesi ve ardından 30 malzemenin ekstrüde edilmesi yoluyla gerçekleştirilmektedir.

WO-A 2008/032844'te yine bir haşere savar bir malzemeyi tarif etmekte olup söz konusu bu malzeme, insektisitten ve polietilenden oluşan bir karışımın, eriyikten eğirme yoluyla elde edilmektedir. Mümkün olan insektisitler olarak, piretroidler belirtilmektedir.

35

Polipropilenin, insektisit buharlaştırma tabletleri için kullanılması da bilinmektedir (örneğin WO 97/29634, WO 99/01030, WO 05/044001). Burada, örneğin bir odanın işlem görmesi için, bir insektisit etken madde, bir polipropilen matrisin içine yataklandırılmaktadır ve kısa sürede 100 °C'nin üzerine ısıtılarak salımı sağlanmaktadır. Oda sıcaklığında bir kullanım ile uzun süre etki eden malzemelerin içinde kullanım, orada tarif edilmemektedir, katkı maddeleri ile kombinasyon da tarif edilmemektedir. WO 2009/121580, diğerlerinin yanı sıra, polipropilenden üretilen, deltametirin içeren lifleri tarif etmektedir. Etken madde ile kaplanan, polietilentereftalat (PET)'den oluşan ağların kullanımı, örneğin Permanet® (Vestergaard Frandsen SA, İsviçre) veya Dawa® Plus (Tana Netting Co. Ltd., Bangkok, Tayland) ürünlerinden bilinmektedir.

Ancak, tekniğin bilinen durumundan bilinen malzemelerde dezavantajlı olan, onların, WHOPES-kılavuzunun insektisit içeren, uzun süre etkili sivrisinek cibinlikleri için öngörülen kriterleri (bakınız "Guidelines for laboratory and field testing of long-lasting insecticidal mosquito nets", 2005, <http://www.who.int/whopes/guidelines/en/>) sadece 20 yıkamaya kadar sağlıyor olmasıdır, bu da, böyle malzemelerin, yıkama esnasında kuvvetli derecede etken madde ve bununla birlikte daha takriben 20 yıkama çevriminden sonra kendilerinin biyolojik etkinliğini kaybediyor oldukları anlamına gelmektedir.

Etken madde ile donatılmış olan bir tekstil kumaştan, örneğin insektisit ile donatılmış olan bir ağdan, etken madde kaybı, bir alıkonma indeksi vasıtasıyla tarif edilebilmektedir (bakınız: "Report of the Eleventh WHOPES Working Group Meeting", WHO, HQ, Geneva, 10-13 December 2007, Annex 1). Burada, polimer malzeme, tekrar tekrar, WHOPES-kılavuzunda tanımlanan işleme tabi tutulmaktadır.

WHOPES-kılavuzuna uygun olarak, aşama l'den sonra, test edilen tekstiller, 20 yıkama uygulandıktan sonra, halen daha belirli bir biyolojik etkinliğe sahip olmak zorundadır. Böylece, 60 dakika sonrasındaki knock-down, %95 ile %100 arasında veya 24 saat sonrasındaki mortalite %80 ile %100 arasında olmak zorundadır. Sivrisineklere insektisitlerin uygulanmasından sonra knock-down denilen yere sermenin başlangıcı, onların etkinliği için ilk gözle görülebilir kanıt sayılmaktadır: sivrisinekler artık koordineli bir şekilde hareket edemezler, artık uçamazlar veya yürüyemezler ve çoğunlukla, henüz ölmüş olmadan, sırt üstü düşer.

İşlem öncesinde ve işlemi takiben, etken madde ile donatılmış olan tekstil kumaşın etken madde muhtevası tayin edilmektedir. n işlemden sonraki alıkonma indeksi, n işlem sonrasındaki etken madde muhtevasının, işlemden önceki etken madde muhtevasına bölünmesi sonucunda elde edilen bölüntünün n. kökünden hesaplanmaktadır.

Vektör kontrolü için kullanılan, ağ gibi olan tekstil kumaşlar için, alıkonma indeksinin, 35 yıkama çevriminden sonra da yeterli bir biyolojik etkinliğin mevcut olması için, % 95'in üstünde olması istenmektedir. Tekniğin bilinen durumundan bilinen, polimer, insektisit içeren malzemler, alınma indeksi tayin edilirken, (5 yıkama sonrasında % 50 ile 90 arasında olan) gereğinden düşük değerlere sahip olmaktadır, söz konusu bu değerler ise, malzemenin etkinliğini sadece az sayıda yıkama için ve böylece düşük bir kullanım süresi için sağlamaktadır.

15

Vektör kontrolü için kullanılan tekstil kumaşlar için, doğrudan bir yıkama işleminden sonraki etkinlik, çok önemlidir. WO-A 2008/032844'ten bilinen, polietilenden oluşan kumaşlar, birkaç günlük bir yıkama çevriminden sonra (buna yenilenme süresi denilmektedir), etkinliğini kaybetmektedir ve ilaveten, etkinliğin yeniden tesis edilmesi için, belirli bir süre yüksek sıcaklıkta kalmak zorundadır. Bu prosedür, kullanıcı için zahmetlidir ve daima, bu adımın uygulanmaması ve tekstil kumaşın bu nedenle koruma işlevi kaybına uğraması olasılığına yol açmaktadır. İki saatten az olan bir yenilenme süresi arzu edilmektedir.

25

Mevcut buluşun görevi, yukarıda belirtilen WHOPES-kılavuzunun gerekliliklerini güvenli bir şekilde yerine getiren, insektisit içeren, ağ gibi olan bir polimer kumaşın sağlanması olmuştur. Yenileme süresi, iki saatten az olmalıdır. Bunun dışında, kullanılacak etken madde bileşeni, insektisit etki bundan olumsuz etkilenmeden, olabildiğince az tutulmalıdır. Ayrıca, hızlı başlayan bir insektisit etki, homojen bir etken madde salınımı ve mümkün olduğunca kolay ve uygun maliyetli bir üretim arzu edilmektedir.

30

Bu görev, buluşa göre olan, insektisit içeren, ağ gibi olan polimer kumaş ile çözümlenmektedir.

Mevcut buluşun konusunu böylece WHOPES-kılavuzuna (Aşama I) uygun olarak en az 25, tercihen en az 30 ve daha da tercihen en az 35 yıkamadan sonra, 60 dakika sonrasında % 95 ile % 100 arasında olan bir knock-down'a veya 24 saat sonrasında %80 ile %100 arasında olan bir mortaliteye sahip olan, bir insektisit polimer malzeme bazlı olan, ağ gibi olan bir kumaş oluşturmaktadır.

Buluşa göre, "WHOPES-kılavuzu"ndan, "Guidelines for laboratory and field testing of long-lasting insecticidal mosquito nets", 2005) anlaşılır. Söz konusu bu kılavuz, aşağıda verilen internet adresinden indirilebilir:

10 <http://www.who.int/whopes/guidelines/en/>.

WHOPES-kılavuzuna göre, bir "yıkama" şu şekilde tanımlanmıştır: ağ gibi olan bir kumaşın (25 cm x 25 cm) yıkaması, 0,5 litre iyonsuzlaştırılmış su ve ağ gibi olan kumaş eklenmeden hemen önce iyonsuzlaştırılmış suyun içinde tamamen çözdürülen 2 g/l "Savon de Marseille" sabunu (pH 10-11) içeren 1 litrelik bir kabın içinde gerçekleştirilir. Ağ gibi olan kumaş eklendikten sonra, kap, hemen, 30°C sıcaklığında olan bir su banyosunun içine sokulmaktadır ve 10 dakika boyunca dakikada 155 hareket ile sallanmaktadır. Ağ gibi olan kumaşlar, sonra, kaptan çıkartılmaktadır ve her seferinde 10'ar dakika olmak üzere iki defa saf, iyonsuzlaştırılmış su ile, yukarıda belirtildiği gibi aynı sallama hareketleri ile, durulanmaktadır. Ardından, ağ gibi olan kumaşlar, oda sıcaklığında kurutulmaktadır ve yıkamalar arasında 30°C'de karanlıkta saklanmaktadır.

Buluşa göre "Knock-down", halen daha kontrolsüz hareket edebilen, hatta kısa süreliğine uçuş çabası gösteren bir hayvanın sırt üstü veya yan yatma konumunda bulunduğu bir durumu tanımlamaktadır.

Buluşa göre, "mortalite" kavramı, sırt üstü veya yan yatmış konumda bulunan bir hayvanın hareketsiz olduğu durumu tanımlamaktadır.

30 Buluşa göre olan, ağ gibi olan kumaş tercihen WHOPES-kılavuzuna uygun olarak en az 5 yıkamadan sonra Formül (I) ile gösterilen

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

35 onun içinde

t_n = n yıkama sonrasında toplam etken madde muhtevası (g/kg),
 t_0 = 0 yıkama sonrasında toplam etken madde muhtevası (g/kg) ve
n = yıkama sayısı anlamına gelmektedir,
en az % 95 olan bir alıkonma indeksine (r) sahiptir.

5

Buluşa göre olan, bir insektisit içerikli polimer malzeme bazlı, ağ gibi olan kumaş, tercihen, (WHOPES-kılavuzu (Aşama I)'e uygun olarak test edildiğinde) 24 saatten az olan, tercihen 8 saatten az olan, özellikle tercihen 2 saatten az olan bir yenilenme süresine sahiptir.

10

Buluşa göre, "yenilenme süresi" kavramı, başlangıçtaki etkinliğe yeniden ulaşıncaya kadar geçen süreyi tanımlamaktadır.

15

Buluşa göre, polimer malzeme, polipropilendir. Tekniğin bilinen durumundan çok sayıda polipropilen bilinmektedir. Esasen, polipropilen, sentez şekli bakımından ayrılabilir. Polipropilenin ana kısmı, süspansiyon yöntemi ile veya özellikle gaz fazı yöntemiyle Ziegler-Natta-katalizörleri mevcudiyetinde üretilmektedir (Kaiser "Kunststoffchemie für Ingenieure", Seite 246 bis 254 ile karşılaştırınız). Gaz fazı yöntemiyle yapılan üretimde, metalosen gibi özel katalizörler de kullanılabilir.

20

Katalizör olarak metalosenler ile üretilen polimerler, buluşa göre kullanılacak olan insektisit içerikli polimer malzeme için polimer matrisi olarak özellikle çok uygundur. Metalosen-katalizörler ile üretilen polipropilenlerin erime noktası, çoğunlukla, konvansiyonel heterojen katalizör sistemleri ile elde edilebilen polipropilenlerin erime noktalarının çok altında olmaktadır. İstatistiksel olarak polimer zinciri boyunca dağılmış

25

hatalı yerler, genelde 135 ile 150°C derece arasında erime noktalarına sahip olan metalosen-polipropilenlerin kristalizasyon kapasitesini azaltmaktadır. Polipropilen sentezi için katalizör olarak metalosenlerin kullanılması, daha iyi bir stereo-spesifik polimerizasyona da olanak sağlamaktadır, yani polipropilenlerin yönlenmesi ve böylece özellikleri daha iyi kontrol edilebilmektedir. Metalosenler kullanılarak katalizlenen polipropilenler daha dar bir molar kütle dağılımına sahiptir, yani onlar heptanın içinde çözünür fraksiyonları artık neredeyse hiç ihtiva etmemektedir.

30

35

Sentezde kullanılan katalizörün tipinin yanı sıra, polipropilenler arasında, karbon ana zincirinin yan gruplarının alansal yerleştirilme düzenlerine göre de ayırım yapılabilmektedir. İzotaktik, ataktik ve sindiyotaktik polipropilenler arasında ayırım

yapılmakta olup bu şekiller karışımlar halinde de ortaya çıkabilmektedir. Buluşa göre kullanılacak olan insektisit içerikli poliolefin malzeme için, tercihen ağırlıklı olarak bir izotaktik yapıya sahip olan polipropilen kullanılmaktadır.

5 Polipropilenler arasında ayrıca ilgili kullanım alanları bakımından bir ayırım yapılabilmektedir. Böylece, polimerlerin özellikleri, diğerlerinin yanı sıra özel olarak enjeksiyon dökümde, ekstrüzyonda, üfleme kalıplamada, preslemede, kalandırmada ve eriyik eğiirmede söz konusu olan gerekliliklere adapte edilmektedir. Buluşa göre olan insektisit içerikli polimer malzeme için, tercihen, filamentlerin, liflerin ve spunbond dokunmamış kumaşların üretilmesi için öngörülen eriyikten eğiirme prosesi için 10 öngörülen polipropilenler kullanılmaktadır. Tercihen, 50 ila 150 denye aralığında olan düşük bir denyeye sahip olan çok filamentli liflerin üretilmesi için kullanılabilen polipropilenler kullanılmaktadır. Bunlar, örneğin marka adı Metocene® ve Moplen® (Firma LyondellBasell, Hollanda), Repol® (Reliance Industries Limited, Hindistan), 15 Yuplen® (SK corporation, Güney Kore), Seetec® (LG Chemical, Güney Kore) ve Achieve® (ExxonMobile Chemical Company, ABD) olan polimerlerdir. Özellikle çok tercihen metalosen ile katalizlenen polipropilenler, örneğin Metocene® HM562S, erime sıcaklığı 145°C (Firma LyondellBasell, Hollanda) ve Achieve® 3845 (ExxonMobile Chemical Company, ABD) kullanılmaktadır.

20

Kullanılan polimer malzemelerin üretiminde, stabilizasyon veya işleme özelliklerinin iyileştirilmesi için polimerin içine işlenen, katkı maddeleri eklenebilmektedir. Örneğin alkilleştirilmiş monofenoller, alkiltiyometilfenoller, hidrokinonlar, tokoferoller, hidroksillenmiş tiyodifenileter, alkilidenbisfenoller, O-, N- ve S-benzil bileşikleri, 25 hidroksibenzillendirilmiş malonatlar, aromatik hidroksibenzil bileşikleri, triazin bileşikleri, akilaminofenoller, β -(3,5-di-tert-bütil-4-hidroksifenil)propiyonikasidin bir veya çok değerlikli alkoller ile esterleri, β -(5-tert-bütil-4-hidroksi-3-metilfenil)propiyonikasidin bir veya çok değerlikli alkoller ile esterleri, β -(3,5-disikloheksil-4-hidroksifenil)propiyonikasidin bir veya çok değerlikli alkoller ile esterleri, 3,5-di-tert-bütil- 30 4-hidroksifenilasetikasidin bir veya çok değerlikli alkoller ile esterleri, β -(3,5-di-tert-bütil-4-hidroksifenil)propiyonikasidin amidleri, askorbik asit (C vitamini) ve aminik antiosidanlar, uygun olan katkı maddeleridir. Tiyo sinerjistleri, sekonder antioksidanlar, fosfitler ve fosfonitler de aynı şekilde kullanılabilirlerdir.

Kullanılan polimer malzemelerin üretiminde aynı şekilde metal deaktivatörleri, peroksit yakalayıcılar, bazik kostabilizatörler, çekirdeklendiriciler, plastikleştiriciler, kayganlaştırıcılar, emülgatörler, pigmentler, viskozite modifikatörleri, katalizörler, düzgünleştirme maddeleri, optik ağartıcılar, alev geciktiriciler, antistatik maddeler ve
5 üfleme ajanları, benzofuranonlar ve indolinonlar, ışılı plastikleştiriciler, kalıp ayırıcı maddeler, alev geciktirici katkılar, antistatik maddeler, mesela sülfonat tuzları, pigmentler ile organik ve anorganik organik ve anorganik boyar maddeler ile epoksi gruplarını veya anhidrit gruplarını ihtiva eden bileşikler de kullanılabilir.

10 Buluşa göre olan kumaşın üretilmesi için ilk önce polimer malzeme, tercihen polipropilen, bir insektisit etken madde ile opsiyonel olarak bir UV-stabilizatör ve opsiyonel olarak başka insektisitler veya katkılar, birlikte veya ayrı ayrı, 120 ile 250°C, tercihen 150 ile 230°C arasında olan sıcaklıklarda eritilmektedir ve ardından polimer karışımın soğutulması ve katılaştırılması ile onun ufalanarak granüller haline getirilmesi
15 işlemleri gerçekleştirilmektedir.

İnsektisitlerin yanı sıra opsiyonel olarak (ve tercihen) UV-stabilizatörleri (yani UV-soğurucular ve/veya ışık stabilizatörleri), insektisit içerikli polimer malzemenin bileşiminin toplam kütesine göre, ağırlıkça % 0,01 ila 15, tercihen ağırlıkça % 0,03 ila 8
20 olan bir miktarda kullanılabilir. Yöntemin uygulanması için uygun olan UV-soğurucular ve/veya ışık stabilizatörleri örneğin 2-(2'-hidroksifenil)benzotriazol, 2-hidroksibenzofenonlar, süstitüe edilmiş ve süstitüe edilmemiş benzoik asitlerin esterleri, akrilatlar, nikel bileşikleri, sterik engellenmiş aminler, oksamidler, 2-(2-hidrofenil)-1,3,5-triazinler ile belirtilen bileşiklerin karışımlarıdır. Tercihen UV-
25 stabilizatörleri olarak sterik engellenmemiş aminler kullanılmamaktadır, bilakis 2-(2'-hidroksifenil)benzotriazol, 2-hidroksibenzofenonlar, süstitüe edilmiş ve süstitüe edilmemiş benzoik asitlerin esterleri, akrilatlar, nikel bileşikleri, oksamidler, 2-(2-hidrofenil)-1,3,5-triazinler ile belirtilen bileşiklerin karışımları kullanılmaktadır. Triazin bileşikleri ile bütrimezol özellikle tercih edilmektedir. Fenol, 2-(2H-benzotriazol-2-il)-6-
30 dodesil-4-metil-, dallanmış ve doğrusal (CAS 125304-04-3) ve 2-(5-kloro-2H-benzotriazol-2-il)-6-(1,1-dimetiletıl)-4-metil-fenol (CAS 3896-11-5) özellikle çok tercih edilmektedir.

Kullanılacak olan poli-malzemenin eritilmesi, örneğin bir tek vidalı ekstrüderin, bir iki vidalı ekstrüderin, bir çok vidalı ekstrüderin veya bir ko-yoğurucunun içinde gerçekleştirilmektedir.

- 5 Tek vidalı ekstrüder olarak örneğin düz veya yivli kovanlı ekstrüderler veya bir transfermikseri kullanılabilir. Tercihen bir yivli kovanlı ekstrüder kullanılmaktadır.

Çift vidalı ekstrüderler ya aynı istikamete doğru veya ters istikametlere doğru çalışacakları şekilde uygulanmış olabilmektedir. Çift vidalı ekstrüderler ayrıca sıkıca iç içe dönecek veya birbirine teğet geçecek şekilde uygulanmış olabilmektedir. Sıkıca iç içe dönen, aynı istikamete doğru hareket eden bir uygulama tercih edilmektedir.

Çok vidalı ekstrüderler en az üç, tercihen dört ila oniki şafta sahiptir. Şaftlar her seferinde çiftler halinde sıkıca iç içe dönecek şekilde düzenlenmiş olabilmektedir, burada her seferinde şaft çiftleri teğetsel ve birbirine göre ters istikametlere doğru hareket edecekleri şekilde düzenlenmiştir. Ayrıca, bir çok vidalı ekstrüderin şaftlarının hepsi aynı istikamete doğru çalışacak şekilde düzenlenmiş olabilmektedir, burada her şaft beher iki komşu şaftın içine geçmektedir. Çoklu vidalı ekstrüderin bir özel şekli, planet dişli ekstrüder olup onda tahrik edilen bir merkezi iğ, serbestçe dolaşan planet iğleri tahrik etmektedir, söz konusu bu planet iğler ise, sabit bir muhafazanın içinde dolaşmaktadır. Merkezi iğ, planet iğler ve muhafaza burada bir dişli çarka sahiptir.

Buluşa göre olan yöntem için özellikle tercihen sıkıca iç içe dönen, aynı istikamete doğru hareket eden bir çift vidalı ekstrüder kullanılmaktadır.

25

Ekstrüder vidasının yapısı, ilgili kullanım durumuna adapte edilmektedir.

Oda sıcaklığında katı olan insektisitler, opsiyonel olarak UV-stabilizatörleri ve diğer katkıları, tercih edilen bir uygulamada, başlangıç-polimer-granüller ile birlikte, ekstrüderin girişine dozlanmaktadır. Tercih edilen başka bir uygulamada, oda sıcaklığında katı olan insektisitler, UV-stabilizatörleri ve diğer katkıları eritilerek sıvı halde dozlanmaktadır. Ekstrüder muhafazalarının sıcaklığı 4 ila 250°C'ye koşullandırılmıştır. Ekstrüderin girişinde bulunan ekstrüder muhafazası tercihen 4 ila 50°C'ye soğutulmuştur. Diğer ekstrüder muhafazalarının sıcaklığı tercihen 100 ila 250°C'ye, özellikle tercihen 140 ila 250°C'ye koşullandırılmıştır. Ekstrüderin içinde

35

polimer ve erime noktasına göre bir de insektisit ile UV-stabilizatör eritilmektedir ve karıştırılmaktadır. Karışım, bir delikli nozulun içinden geçirilerek ekstrüde edilmektedir ve granüle edilmektedir. Katkıların başka anorganik veya organik dolgu maddelerini, örneğin organik pigmentleri, titandioksiti, karbon siyahını veya talk pudrasını kapsaması da mümkündür.

Polimerin sıvı olduğu eritme ve karıştırma esnasında tutulma süreleri 3 ile 300 saniye, tercihen 5 ile 120 saniye ve özellikle tercihen 8 ile 30 saniye arasındadır.

10 Burada, insektisit karışımının, opsiyonel olarak UV-stabilizatörünün ve diğer katkıların eritilmiş polimer ile karıştırılması, polimerin karıştırılma işleminin de yapıldığı aynı aparatın içinde veya başka bir aparatın içinde yapılabilir. Karıştırma işlemi için yukarıda belirtilen bütün ekstrüderler uygundur. Bir diğer olanak, insektisit ve opsiyonel olarak katkıların, polimer ile, bir statik karıştırıcının içinde karıştırılmasıdır. Karıştırma 15 işlemi tercihen bir statik karıştırıcı ile yapılmaktadır.

İnsektisit veya katkıları, sıvı halde eklendiğinde, o veya onlar genelde eritilmektedir ve bir depolama kabının içinde ara depolanmaktadır, oradan ise daha sonra karıştırma aparatının içine taşınmaktadır. Taşıma, örneğin bir pompa üzerinden veya da yüksek 20 bir ön basınç üzerinden yapılabilir. Depolama kabının sıcaklığı, insektisit stabil olacak ve insektisit viskozitesi, bu halde iyi pompalanabilmesi için, küçük olacak şekilde seçilmektedir. Bu durumda, depolama kabının, pompanın ve bütün hatların ısıtılması avantajlıdır. Karıştırma aparatının içine dozlama, bir iğneli valf üzerinden yapılmaktadır. Dozlanan insektisit miktarı, tercihen uygun olan bir kütle akım ölçer ile, 25 örneğin Coriolis prensibine göre veya kızgın tel prensibine göre ölçülmektedir ve pompa veya bir valf üzerinden, küçük sapmalar bakımından ayarlanmaktadır.

Karıştırma işlemini müteakiben, tercih edilen bir uygulamada, polimer malzemenin soğutulması ve katılaştırılması ile granüller halinde ufalanması gerçekleştirilmektedir. 30 Bu, örneğin, bir veya birden fazla nozulda sonsuz demetlerin şekillendirildiği, onların sonra havada veya suda soğutulduğu, katılaştırıldığı ve ardından bir granülatörün içinde ufalanarak istenen büyüklüğe getirildiği alışılmış demet granülasyon yöntemi ile yapılabilir. Bir diğer metot, eriyiğin, su altında nozuldan dışarı çıktığı ve dolaşan bir bıçak tarafından kesildiği ve ardından suyun içinde soğutulduğu, ardından 35 süzgeçten geçirildiği ve kurutulduğu bir su altında granülasyondur. Bir diğer metot,

polimerin, havada, erimiş sıvı halde kesildiği ve ardından santrifüj kuvvetleri ile, soğutulması için, dönen bir su halkasının için savrulduğu su halkası granülasyonudur. Su altında granülasyon metodu ile demet granülasyon yöntemi özellikle tercih edilmektedir.

5

Buluşa göre olan yöntemin bir uygulamasında, sadece karıştırma prosesi ile üretilen polimer malzeme, müteakip bir işleme prosesine sevk edilmektedir. Basit karıştırma prosesindeki insektisit miktarı, toplam kütleyle göre, ağırlıkça % 0,05 ila 15, tercihen ağırlıkça % 0,2 ila 10, özellikle tercihen ağırlıkça % 0,4 ila 8'dir.

10

Diğer bir uygulamada, insektisit etken madde konsantrasyonu yükseltilmiş olan bir polimer malzeme, granül halinde üretilmektedir (buna masterbatch denilmektedir) ve işlenmemiş polimer ile bir karışım halinde bir müteakip işleme prosesine sevk edilmektedir. Bu durumda, buluşa göre olan masterbatch-polimer malzemenin içindeki insektisit konsantrasyonu, toplam kütleyle göre tercihen ağırlıkça % 3 ila 20, özellikle tercihen ağırlıkça % 5 ila 15 olan bir konsantrasyona yükseltilmiş olmaktadır.

15

Diğer bir uygulamada, bir birinci adımda, buluşa göre olan polimer malzeme, masterbatch olarak üretilmekte olup söz konusu bu masterbatch, akabind, eritilmek ve işlem görmemiş polimer ve opsiyonel olarak başka katkıları ile karıştırılmak suretiyle ileri işlem görerek, yine buluşa göre olan bir polimer malzeme haline getirilmektedir, bu malzeme ise granüller halinde oluşmaktadır.

20

Müteakip işleme prosesi örneğin buluşa göre olan polimer malzemenin bu şekilde elde edilen granüllerinin, bir işleme adımında, işlenerek örneğin folyolar, hava kabarcıklı folyolar, filmler, profiller, yapraklar, teller, ipler, bantlar, kablo- ve boru kaplamaları, elektrikli cihazlar için muhafazalar (örneğin şalt kutularının, uçakların, buzdolapların vs. içinde) haline getirilmesinden ibaret olabilmektedir. Tercihen, bir ekstrüzyon prosesinde folyolar üretilmektedir. Bu folyolar, bir veya çok katmanlı üretilmektedir. Uzman, çok katmanlı folyoların üretilbildiği metotları bilmektedir. Örneğin koekstrüzyon veya kaşeleme bunlara dahildir. Bir tabaka buluşa göre olan malzemedan ve bir veya daha fazla tabaka başka malzemedan oluşan bir çok katmanlı folyo tercih edilmektedir. Örneğin polietilen (HDPE, LDPE, LLDPE) veya polietilen kopolimerler, polipropilen, yapışma kuvvetlendiriler, örneğin etilen-vinilasetat-kopolimeri, poliamid, polikarbonat, polivinilklorür, polistiren, polyester, örneğin polietilentereftalat veya polibütilentereftalan,

30

35

selofan, polilaktid, selülozasetat, veya bu polimerlerin harmanları, bu diğer malzemeler olabilmektedir. Bu polimerler saf halde veya harmanlar halinde mevcut bulunabilmektedir ve katkıları ve diğer anorganik veya organik dolgu maddelerini, örneğin organik pigmentleri, titandioksit, karbon siyahı veya talk pudrası ihtiva edebilmektedir.

Özellikle tercihen, müteakip işleme prosesi, insektisit içerikli polimer malzemenin, bir müteakip eğirme prosesinde ileri işlem görerek lifler, ipler, filamentler veya iplikler haline getirilmesinden ibarettir.

10

Buluşa göre, insektisit olarak, deltametrin kullanılmaktadır.

Polimer malzemenin içindeki inektisit etken madde konsantrasyonu, örneğin ağırlıkça % 0,05 ila 15, tercihen ağırlıkça %0,2 ila 10, özellikle tercihen ağırlıkça % 0,4 ila 8 olan nispeten geniş bir konsantrasyon aralığında değişebilmektedir. Konsantrasyon, kullanım alanına göre, insektisit etkinliğe, dayanıklılığa ve toksisiteye yönelik gereklilikler sağlanacak şekilde seçilmelidir. Malzemenin özelliklerinin bir adaptasyonu, polimer malzemenin içinde insektisitlerin karıştırılması, buluşa göre olan, çeşitli insektisitler ihtiva malzemenin harmanlanması yoluyla veya birbiriyle kombine edilerek kullanılan çeşitli insektisitleri ihtiva eden, buluşa göre olan malzemelerin, örneğin moziak-ağlar olarak kullanılması yoluyla gerçekleştirilebilmektedir. Bu şekilde, isteğe uyarlanmış tekstik kumaşlar elde edilebilmektedir.

Filamentlerin, liflerin, iplerin ve ipliklerin üretimi, insektisit içerikli polimer malzemenin ilk önce eritilmesi, şekillendirilerek eğirilmiş iplikler haline getirilmesi ve soğutulması, oluşan eğirilmiş ipliklerin bir çekme sisteminin üzerinden geçirilmesi ve çekilmesi ve opsiyonel olarak filamentlerin, liflerin, iplerin ve ipliklerinin fiksajının yapılması yoluyla gerçekleştirilmektedir.

Bu yöntemde, tercihen, eğirme esnasında bir eğirme preparasyonu kullanılmaktadır.

İplerin veya filamentlerin üretimi, karıştırma prosesinden sonra, örneğin DE-A 41 36 694 (S. 2, Z. 27 - 38, S. 5, Z. 45 - S. 6, Z. 23) veya DE-A 10 2005 054 653 ([0002])'de tarif edildiği gibi eriyikten eğirme yoluyla yapılmaktadır. Bu yöntemde, üretilen insektisit polimer, bir tek shaftlı ekstrüderin içinde eritilmektedir ve bir dişli pompa yardımıyla bir

nozul plakasından bastırılarak geçirilmektedir. Nozul plakasının önüne bir filtre paketi bağlanmıştır. Nozul plakasından çıkan polimer demetleri yüksek bir hızla çekilmektedir, bir eğirme preparasyonu (buna spin finish de denilmektedir) öngörülmektedir ve sarılmaktadır.

5

Eriyikten çekim yöntemi aşağıdaki adımları kapsamaktadır:

1. Eğirme eriyiğinin üretilmesi
2. Eriyikten eğirme
3. Soğutma
- 10 4. Eğirme preparasyonunu uygulama
5. Çekme
6. İkincil işlem

Eritilmiş olan, buluşa göre olan polimer malzemeden liflerin üretimi, bilinen eriyikten eğirme yöntemlerine göre yapılmaktadır. Tek filamentli liflerin, çok filamentli liflerin, dokunmamış kumaşların, içi boş liflerin, kesikli liflerin, çok bileşenli liflerin ve bir matrisin içine yataklandırılmış en ince liflerin üretilmesi için öngörülen yöntemler tercih edilmektedir. Çok filamentli liflerin üretilmesi özellikle tercih edilmektedir.

20 Adım (1)'de, karıştırma prosesi ile üretilen, insektisit içeren polimer malzeme, polimer malzemenin ayrışma sıcaklığının en az 10°C altında olan ve erime noktasının en az 5°C üstünde olan sıcaklıklarda eritilmektedir ve soğutulmadan eğirme nozul paketine taşınmaktadır. Polimer malzeme tercihen 250°C'nin altında, özellikle tercihen 235°C'nin altında olan bir sıcaklıkta eritilmektedir ve eğirilmektedir.

25

Lif üretimi, polimer malzemenin, karıştırıldıktan hemen sonra, eriyik halinde, eğirme prosesine sevk edilmesi yoluyla tek kademeli uygulanabilmektedir. Aynı şekilde, yukarıda tarif edilen polimer malzemeden önceden üretilen granüllerin, bir taşıyıcı ekstrüderin veya ısıtılmış bir pistonun içinde eritildiği ve eğirme paketine taşındığı bir iki kademeli prosedür de mümkündür.

30

Tercih edilen bir uygulamada, insektisit içerikli polimer malzeme, karıştırma işleminden hemen sonra, eriyik halinde, eğirme prosesine sevk edilmektedir.

Özellikle tercihen, yükseltilmiş bir insektisit konsantrasyonuna sahip olan insektisit içerikli masterbatch-polimer malzeme, eğirmede, saf polimer malzeme ile karıştırılmaktadır. Tercihen, polimer malzeme olarak, sadece, katalizör olarak metalosenler ile üretilmiş olan polipropilen kullanılmaktadır. Karıştırma işlemi farklı şekilde yapılabilir. Bir uygulamada, insektisit içerikli polimer malzeme ile ilave polimer malzeme, iki ayrı dozaj agregası üzerinden, malzemelerin onun içinde eritildiği tek şaftlı ekstrüdere sevk edilmektedir. Diğer bir uygulamada, iki polimer malzeme, tek şaftlı ekstrüderin içine eklenmeden önce, karıştırılmaktadır ve ön karışım olarak, ekstrüdere beslenmektedir. Diğer bir uygulamada, insektisit içerikli polimer ile yüksüz polimer malzeme, iki ayrı ekstrüderin içinde eritilmektedir ve bu iki eriyik akışı sonra birbiriyle karıştırılmaktadır.

Eğirme nozulu paketi, bilinen bir yapıdan oluşmaktadır. Eğirme nozulu plakası, lif üretimi için alışılmış olan delik çaplarına sahip olan birkaç bine varan sayıda nozul deliğine sahip olabilmektedir. Eğirilmiş iplikler, eğirme nozulu paketinden geçtikten sonra, bir soğutma hattından geçmektedir, bir eğirme preparasyonu ile öngörülmektedir ve sarılmaktadır ve kapların içine bırakılmaktadır. Soğutucu madde olarak sıvılar veya gazlar kullanılmaktadır. Sıvı olarak su kullanılmaktadır. Kuru soğutma hatları olarak üfleli kanallar kullanılmakta olup onların içinde eğirilmiş iplikler, soğutucu gaz olarak soğuk hava, nitrojen veya karbondioksit ile soğutulmaktadır.

Eğirme esnasında, liflerin üzerine bir eğirme preparasyonu uygulanmaktadır. Eğirme preparasyonunun uygulanmasıyla, liflerin yüzey özellikleri iyileştirilmektedir. Eğirme preparasyonu, diğerlerinin yanı sıra, metal ile iplik arasında ve ipliklerin kendi arasında sürtünmenin azaltılmasına ve yanı sıra liflerin antistatik yüklenmesinin azaltılmasına yaramaktadır. Bir eğirme preparasyonunun uygulanması, eriyikten eğirme prosesinin uygulanması için önemlidir. Adapte edilmiş bir eğirme preparasyonu olmadan, filament ipliklerin sarılması ve çözülmesi ile ileri işlem görmesi mümkün değildir. Uzman, bu amaç için bir eğirme preparasyonunu nasıl adapte etmesi gerektiğini bilmektedir. Uzman, eğirme preparasyonlarını da bilmektedir. Eğirme preparasyonunun uygulanan, sulu olmayan bileşenlerinin miktarı, lifin toplam kütlelerine göre, ağırlıkça % 0,1 ila 2,0, tercihen ağırlıkça % 0,5 ila 1,5'tir.

Eğirme preparasyonunun uygulanması, lif hattının, sarma/çözme makinesinin, yeniden sarma makinesinin ve/veya üfleli kanalın çıkışında veya girişinde gerçekleştirilebilmektedir.

- 5 Eğirme preparasyonu veya eğirme preparasyonu ile suyun karışımı, farklı şekilde lifin üzerine uygulanabilmektedir. Esasen, uygulamanın püskürtme, daldırma, haddeleme yoluyla, çubuklar ve pimler ile yapılması mümkündür.

Eğirme preparasyonu bir, iki veya birkaç kademede dozlanabilmektedir.

10

Sarılan ve bırakılan eğirilmiş iplikler, artık bir çekme sisteminin üzerinden geçirilebilmektedir, çekilebilmektedir ve düz filament halinde sarılabilmektedir ve opsiyonel olarak kıvrılabilmektedir, sabitlenebilmektedir veya kesilerek kesikli lifler haline getirilebilmektedir.

15

Eğirme ve çekme prosesi tercihen, çekilmemiş lifler arada geçen zamanda sarılmadan, bir sistemde gerçekleştirilmektedir. Düz çok filamentli çekilmiş çekme ve bükme- veya çekme ve sarma makineleri veya eğirme ve çekme ve sarma sistemleri, tekli filamentler için kompakt monofil-eğirme ve çekme sistemleri, kesikli lifler için çekme hatları ve

20

kompakt eğirme ve çekme sistemleri, uygun çekme sistemleridir. Çekme sistemleri, ısıtılabilen veya kısmen ısıtılamayan godeler veya çekme takımları ve serme merdaneleri ile, ayrıca buhar, sıcak hava ve kızılötesi kanalları, terbiye tertibatları, kıvırcıklaştırma üniteleri, kurutucular, kesme sistemleri ve başka üniteler ile donatılmış olabilmektedir. Çekme prosesini takiben, örneğin bir avivajın uygulanması gibi bilinen

25

bütün donatma işlemleri uygulanabilmektedir.

Filamentlerin ve liflerin fiksajı çoğunlukla bu sistemlerin üzerinde, çekme işleminden sonra, yapılmaktadır.

30

Hızlı eğirilen çoklu filamentler, bunun için bilinen makinelerde çekilerek tekstüre edilebilmektedir, çekilmiş olan çoklu filamentler tekstüre edilebilmektedir.

Buluşa göre tercih edilen çoklu filamentler, 1 ila 100 filamentli, tercihen 5 ila 75 filamentli, özellikle tercihen 10 ila 60 filamentli olanlardır.

35

Buluşa göre, 1000 ila 10 denye, tercihen 500 ila 20 denye, özellikle tercihen 200 ila 50 denye olan bir denyeye sahip olan lifler kullanılmaktadır.

5 Bu şekilde üretilen iplikler, ipler, lifler veya filamentler, akabinde ileri işlem görerek istenen ürünler, örneğin tekstil kumaşlar haline getirilebilmektedir. Örneğin dokumalar, örgüler, örme mamullar, keçeler, dokunmamış kumaşlar tercih edilmektedir. Ağ gibi olan kumaşlar, örneğin yatak cibinlikleri özellikle tercih edilmektedir.

10 Dokumaların ve örgülerin üretimi, dik açıyla birbirine çaprazlanmış olan iki iplik sistemi (atkı ve çözgü) ile gerçekleştirilmektedir. Örme kumaş, bir iplikten üretilmektedir (tek iplikli örme mamul) veya birden fazla iplikten (çözgü iplikli örme mamul), çözgü ipliği tekniği ile oluşturulmuş olabilmektedir. Buluşa göre olan bu kumaşlar, çözgü örme veya örme makinelerinde üretilmektedir. Ayrıca, kısa ipliklerden veya iplik parçalarından, keçeler veya dokunmamış kumaşlar üretilmektedir.

15

Buluşa göre olan, ağ gibi olan kumaşların, çözgü örme veya örme yöntemleri ile üretilmesi için, bir çözgü levendinin üretilmesi gerekmektedir. Burada, aynı uzunlukta polimer iplikler, paralel olarak bir bobine, çözgü levendine sarılmaktadır.

20 Polimer ipliklerin, buluşa göre olan tekstil kumaş haline getirilmek üzere işlenmesi esnasında, daha kaygan ve daha dayanıklı olmasını sağlamak için, iplikler çoğunlukla haşillanmaktadır, yani nişasta ve sentetik haşillardan oluşan bir koruyucu film kaplanmaktadır. Çözgü levendi üretimi esnasında sarma özelliklerinin daha iyi hale getirilmesi ve iplik-iplik-sürtünmesi ile metal ve iplik arasındaki sürtünmenin azaltılması için, haşillama için, çözgü levendi üretimi esnasında uygulanan bir bobin yağı kullanılabilmektedir. Sürtünmenin azaltılması hem çözgü levendi üretimi için hem de müteakip çözgü örme prosesi için önemlidir.

30 İleri işlemden (örneğin ağartmadan veya boyamadan) önce, kimyasal liflerden oluşan tekstil kumaşlar genelde yıkanmaktadır, çünkü kimyasal lifler, lif yüzeyinde, az miktarlarda katkıları ihtiva etmektedir. Burada özellikle yukarıda tarif edilen eğirme preparasyonu söz konusudur, ancak opsiyonel olarak uygulanan haşillar gibi başka katkıları da giderilmektedir. Bu yıkama prosesi için uzman genel olarak bilinen yöntemleri kullanabilir. Bazı yöntemlerde yıkama sıvısı hareket ettirilmektedir, başka liflerde, tekstil kumaş, duran yıkama sıvısının içinden hareket ettirilmektedir. Darbeli

35

yıkayıcılar, spreyli yıkayıcılar, elekli tamburlar, fular makineler ile vakumlu yöntemler, mümkün olan yöntemlerdir. Teknik ölçekte, sürekli yöntemler tercih edilmektedir.

5 Polipropilen- ve polietilen lifler için, bu işlem, tekniğin bilinen durumunda bilinen yöntemlere göre uygulanmamaktadır, çünkü bu polimerlerden oluşan tekstil kumaşlar, bir boyama banyosu ile boyanamamaktadır. Bu özellikle sivrisinek cibinliklerinin üretilmesi için geçerlidir, çünkü bu durumda, tekstil kumaşa, termal fiksaj haricinde, başka bir apre uygulanmamaktadır.

10 Ancak, şaşırtıcı bir şekilde, buluşa göre olan, ağ gibi olan kumaşın, termal fiksaj işleminden önce, su ve bir deterjan ile yıkanmasının, WHOPES-kılavuzuna uygun olarak yapılan yıkama esnasında meydana gelen insektisit kaybına olumlu etki ettiği bulunmuştur. Bu yıkama işlemi için, yukarıda tarif edilen bütün yıkama yöntemleri (yani 15 darbeli yıkayıcı, spreyli yıkayıcılar, elekli tamburlar, fular makineleri ile vakumlu yöntemler) uygulanabilmektedir.

Bu şekilde üretilen kumaş çoğunlukla çok elastik özelliklere sahiptir ve boyutsal kararlılığa sahip değildir. Söz konusu bu kumaş, bu haliyle, özellikle sivrisinek cibinliklerinin üretilmesi için uygun değildir, çünkü bu uygulama için, büzülmeye yönelik 20 özel gereklilikle sağlanmak zorundadır, söz konusu bu büzülme DIN EN ISO 5077'ye göre tayin edilmektedir. Bu nedenle, bir termal fiksajın uygulanması tercih edilmektedir. Termal fiksaj, sıcak su, doymuş buhar veya sıcak hava ile veya kuru atmosferde uygulanabilmektedir. Termofiksajın, normal atmosferde, ilave su veya buhar beslemesi yapılmadan uygulanması tercih edilmektedir. Termal fiksajın uygulanması için tercihen, 25 tekstil kumaşın bir gerdirme çerçevesine sabitlendiği ve bir fırının içinden geçirildiği bir sürekli yöntem uygulanmaktadır. Bu fırın tercihen, sıcaklığı ayrı ayrı koşullandırılabilen birden fazla ısıtma zonuna ayrılmıştır. Isıl işlem esnasında, tekstil kumaşa aynı zamanda çeşitli ölçülerde çekme yoluyla mekanik yük bindirilebilmektedir. Bu, fiksaj fırınının içinde gerdirme çerçevesinin iki yan tarafının, örgünün istenilen genişliğine 30 ulaşıncaya kadar, birbirinden ayrılması yoluyla uygulanmaktadır.

Buluşa göre olan, ağ gibi olan kumaş için termal fiksaj işleminin sıcaklığı, polimerin erime sıcaklığının 20°C, tercihen 10°C altında seçilmektedir. Şaşırtıcı bir şekilde, termal fiksajın, polimerin erime sıcaklığının az olan birkaç derece altında yapılmasının,

sabunlu sıvı içerisinde yapılan yıkama esnasında insektisit kaybının azaltılmasına yol açtığı bulunmuştur.

5 Yukarıda belirtilen, ağ gibi olan kumaşların yanı sıra, iplikler, ipler, lifler veya filamentler de buluşa göre olan yıkama işlemine veya buluşa göre olan termofiksaja tabi tutulabilmektedir. Bu malzemeler de, akabinde, buluşa göre olan, tarif edilen teknik etkileri göstermektedir.

10 Fiksaj sıcaklığının, WHOPES-kılavuzuna uygun şekilde, sabunlu sıvı içerisinde yapılan yıkama esnasında buluşa göre olan malzemedan insektisit salımı üzerine şaşırtıcı şekilde bulunan etkisinin yanı sıra, fiksaj işleminin fiksaj sıcaklığı ile örgünün fiksaj fırınının içinden geçirildiği hız tarafından belirlenen süresi, polimerin içindeki kristal yapısının değişmesine yol açmaktadır. DSC-ölçümleri (DSC = Differential Scanning Calorimetry (diferansiyel taramalı kalorimetre) vasıtasıyla, kristal yapı tayin edilebilmektedir. Diferansiyel taramalı kalorimetre, uzman tarafından bilinen, 15 polimerlerin kristalliliğinin tayin edilmesi için öngörülen bir ölçüm metodudur. Bu metot ile, bir maddenin fiziksel veya kimyasal dönüşümünde uygulanmak zorunda olan ısı miktarı tayin edilmektedir. Yöntemin bir tarifi, diğerlerinin yanı sıra, "Praxis der Thermischen Analyse von Kunststoffen", Ehrenstein, Riedel, Trawiel, Carl Hanser 20 Verlag, München 2003'te yer almaktadır. 10 K/dakika olan bir ısıtma hızı ile yapılan bir ölçümde, buluşa göre olan malzemelerin, alışılmış koşullar altında DSC-ölçümü esnasında tercih edilen fiksaj sıcaklığının yukarısında eriyen kristal yapı fraksiyonu sadece azdır.

25 Örneğin, Basell firması ürünü olan HM 562 S polipropilenden oluşan, buluşa göre olan, ağ gibi olan kumaşın üretimi için, süre, alışılmış bir DSC-ölçümü esnasında, 10 K/dakika olan bir ısıtma hızı ile, buluşa göre olan malzemenin içinde, 140°C'nin üzerinde eriyen kristal yapıların miktarı, 62 J/g'den fazla ve tercihen 65 J/g'den fazla olacak şekilde seçilmek zorundadır.

30

Buluşa göre olan insektisit içerikli kumaşlar, iyi bir sonuç ile, zararlı veya rahatsız edici eklem bacaklıların, özellikle örümceğimsilerin ve haşerelerin öldürülmesi için kullanılabilir. Buluşa göre olan, ağ gibi olan kumaşlar, tercihen sivrisineklerle karşı korunmak için kullanılan yatak cibinliklerinin üretilmesi için kullanılmaktadır.

35

Akarlar (örneğin *Sarcoptes scabiei*, *Dermatophagoides pteronys-sinus*, *Dermatophagoides farinae*, *Dermanyssus gallinae*, *Acarus siro*) ve keneler (örneğin *Ixodes ricinus*, *Ixodes scapularis*, *Argas reflexus*, *Ornithodoros moubata*, *Boophilus microplus*, *Amblyomma hebraeum*, *Rhipicephalus sanguineus*), örümceğimsiler
5 kapsamındadır.

Başlıca, sivrisinekler (örneğin *Aedes aegypti*, *Aedes albopictus*, *Aedes vexans*, *Culex quinquefasciatus*, *Culex tarsalis*, *Anopheles gambiae*, *Anopheles albimanus*, *Anopheles stephensi*, *Mansonia titillans*), psikodidler (örneğin *Phlebotomus papatasii*), kum sinekleri (örneğin *Culicoides furens*), karasinekler (örneğin *Simulium damnosum*), at sinekleri (örneğin *Sto-moxys calcitrans*), çöl sinekleri (örneğin *Glossina morsitans morsitans*), at sinekleri (örneğin *Tabanus nigrovittatus*, *Haematopota pluvialis*, *Chrysops caecutiens*), kara sinekler (örneğin *Musca domestica*, *Musca autumnalis*, *Musca vetustissima*, *Fannia canicularis*), yumurtalarını ete bırakan kara
10 sinekler (örneğin *Sarcophaga carnaria*), miyaz üreten sinekler (örneğin *Lucilia cuprina*, *Chrysomya chloro-pyga*, *Hypoderma bovis*, *Hypoderma lineatum*, *Dermatobia hominis*, *Oestrus ovis*, *Gasterophilus intestinalis*, *Cochliomyia hominivorax*), tahta kuruları (örneğin *Cimex lectularius*, *Rhodnius prolixus*, *Triatoma infestans*), bitler (örneğin *Pediculus humanis*, *Haematopinus suis*, *Damalina ovis*), pireler (örneğin *Pulex irritans*,
15 *Xenopsylla cheopis*, *Ctenocephalides canis*, *Ctenocephalides felis*) ve insan etine gömülen pireler (*Tunga penetrans*), emici haşereler kapsamına dahildir.
20

Başlıca, hamam böcekleri (örneğin *Blattella germanica*, *Periplaneta americana*, *Blatta orientalis*, *Supella longipalpa*), böcekler (örneğin *Sitophilus granarius*, *Tenebrio molitor*, *Dermestes lardarius*, *Stegobium paniceum*, *Anobium punctatum*, *Hylotrupes bajulus*), termitler (örneğin *Reticulitermes lucifugus*), karıncalar (örneğin *Lasius niger*, *Monomorium pharaonis*), arılar (örneğin *Vespula germanica*) ile güve larvaları (örneğin *Ephestia elutella*, *Ephestia cautella*, *Plodia interpunctella*, *Hofmannophila pseudospretella*, *Tineola bisselliella*, *Tinea pellionella*, *Trichophaga tapetzella*),
25 ısıran/sokan haşereler kapsamına dahildir.
30

Tercihen, buluşa göre olan malzemeler, her şeyden önce diptera takımından ve özellikle çok tercihen nematocera alt takımından olan haşerelere karşı kullanılmaktadır.

Buluşa göre olan, ağ gibi olan kumaşın, yatak cibinliklerinin üretilmesi için kullanılması da yine mevcut buluşun konusunu oluşturmaktadır

5 Buluşa göre olan, ağ gibi olan bir kumaştan oluşan (veya en azından böyle bir kumaşı ihtiva eden) yatak cibinlikleri, sivrisinek cibinlikleri, dokumalar, örgüler, örme mamuller, keçeler, dokunmamış kumaşlar da mevcut buluşun konusunu oluşturmaktadır. Buluşa göre, sivrisinek cibinlikleri ve yatak cibinlikleri tercih edilmektedir.

10 Buluşun diğer bir konusu, bir insektisit içerikli polimer malzeme bazlı olan eğirilmiş iplikler ile ilgili olup özelliği, eğirilmiş ipliklerin aşağıdaki adımlar ile üretiliyor olmasıdır:

a) kullanılacak olan polimer ile bir veya daha fazla insektisit etken maddenin, birlikte veya ayrı ayrı, 120 ile 250°C arasında olan sıcaklıklarda eritilmesi

b) a) adımına uygun olan eriyiğin şekillendirilerek eğirilmiş iplikler haline getirilmesi ve soğutulması

15 c) opsiyonel olarak, b) adımında oluşan eğirilmiş ipliklerin bir çekme sisteminin üzerinden geçirilmesi ve çekilmesi, ve ardından opsiyonel olarak ipliklerin bir fiksajının gerçekleştirilmesi

20 d) eğirilmiş ipliklerin bir fiksaj işlemine tabi tutulması, burada termal fiksaj işlemi için sıcaklık, kullanılacak polimerin erime sıcaklığının 20°C altında olacağı şekilde seçilmektedir.

Polimer olarak tercihen, katalizör olarak metalosenler ile üretilmiş olan polipropilen kullanılmaktadır.

25 Tercihen, eğirilmiş ipliklerin üretimi esnasında b) adımında bir eğirme preparasyonu kullanılmaktadır.

30 Tercih edilen diğer bir uygulama şeklinde, eğirilmiş ipliklerin üretimi esnasında, d) adımındaki termal fiksajdan önce bir yıkama adımı uygulanmaktadır. Tercihen bunun için su ve deterjan kullanılmaktadır. Termal fiksaj tercihen kuru atmosferde uygulanmaktadır. Tercih edilen diğer üretim metotları yukarıda tarif edilmektedir.

Buluşa göre olan eğirilmiş iplikler, iplikler, ipler, lifler veya filamentler halinde de mevcut olabilmektedir ve istenilen şekilde ileri işleme tabi tutulabilmektedir. Eğirilmiş iplikler

tercihen bir başka e) adımında örülerek veya çözümlü örülerek, ağ gibi olan kumaşlar haline getirilmektedir.

5 Buluşa göre olan eğirilmiş ipliklerden oluşan (veya en azından böyle eğirilmiş iplikleri ihtiva eden) iplikler, ipler, lifler, filametnler, ağ gibi olan kumaşlar, tercihen yatak cibinlikleri, sivrisinek cibinlikleri, dokumalar, örgüler, örme mamuller, keçeler, dokunmamış kumaşlar da buluşun konusunu oluşturmaktadır.

10 Buluşun diğer bir konusu, bir insektisit içerikli polimer malzeme bazlı olan, ağ gibi olan kumaşlar ile ilgili olup özelliği, ağ gibi olan kumaşların aşağıdaki adımlar ile üretiliyor olmasıdır:

- a) kullanılacak olan polimer ile bir veya daha fazla insektisit etken maddenin, birlikte veya ayrı ayrı, 120 ile 250°C arasında olan sıcaklıklarda eritilmesi
- 15 b) a) adımına uygun olan eriyiğin şekillendirilerek eğirilmiş iplikler haline getirilmesi ve soğutulması
- c) opsiyonel olarak, b) adımında oluşan eğirilmiş ipliklerin bir çekme sisteminin üzerinden geçirilmesi ve çekilmesi, ve ardından opsiyonel olarak ipliklerin bir fiksajının gerçekleştirilmesi
- 20 d) eğirilmiş ipliklerin örülerek veya çözümlü örülerek ağ gibi olan bir kumaş haline getirilmesi,
- d) ağ gibi olan kumaşların bir termal fiksaj işlemine tabi tutulması, burada termal fiksaj işlemi için sıcaklık, kullanılacak polimerin erime sıcaklığının 20°C altında olacağı şekilde seçilmektedir.

25 Polimer olarak tercihen, katalizör olarak metalosenler ile üretilmiş olan polipropilen kullanılmaktadır.

Tercihen, ağ gibi olan kumaşların üretimi esnasında b) adımında bir eğirme preparasyonu kullanılmaktadır.

30

Tercih edilen diğer bir uygulama şeklinde, ağ gibi olan kumaşların üretimi esnasında, d) adımındaki termal fiksajdan önce bir yıkama adımı uygulanmaktadır. Tercihen bunun için su ve deterjan kullanılmaktadır. Termal fiksaj tercihen kuru atmosferde uygulanmaktadır. Tercih edilen diğer üretim metotları yukarıda tarif edilmektedir.

35

Yukarıda tarif edilen yöntemle göre üretilen, ağ gibi olan bir kumaştan oluşan (veya en azından böyle bir kumaşı ihtiva eden) yatak cibinlikleri, sivrisinek cibinlikleri, dokumalar, örgüler, örme mamuller, keçeler, dokunmamış kumaşlar da mevcut buluşun konusunu oluşturmaktadır.

5

Buluşa göre olan, ağ gibi olan kumaşların minimumda ahip olduğu tam delik sayısı 23 tam delik/cm² mertebesinde ve ortalama 23 ila 29 tam delik/cm² mertebesinde.

Örnekler:

10

Biyolojik test metodları

Test haşereleri

15 Sadece şekerli su ile beslenmiş olan dişi malarya sivrisinekleri (*Anopheles gambiae*, duyarlı Kisumu kabilesi).

Üç dakikalık maruz bırakma (koni testi)

20 Testler, kısmi numuneler üzerinde, WHO-standart konileri kullanılarak, 3 dakikalık maruz bırakma süresi ile uygulanmıştır. Ağ parçalarının büyüklüğü 30 x 30 cm olmuştur. Her seferinde beş sivrisinek eş zamanlı olarak bir koninin altına bırakılmış ve bir kısmi numunede dört koni kullanılmıştır. Bu numune, akabinde, bir kez daha dört tane ve bir kez iki koni ile test edilmiştir, yani toplamda 50 sivrisinek ile 2,5 tekrarlama yapılmıştır.

25

Maruz bırakma işleminden sonra, haşereler, her birinde 10 hayvan olacak şekilde plastik kaplara aktarılmıştır ve 60 dakika sonra knock-down etkisi tayin edilmiştir. Bu, etkinin başladığının ilk gözle görülebilir belirtilerini tayin etmektedir ve özelliği, hayvanların, hareketlerinin koordinasyonunu kaybetmesidir ve artık uçamamaları veya yürüyememeleridir. Ardından, yine şekerli su eklenmiştir ve 24 saat sonra mortalite tayin edilmiştir. Testlerden sonra ortalama değerler hesaplanmıştır.

30

WHOPES-kılavuzuna uygun yıkama prosesi

35

% 0,2 (w/v) deterjan (Le Chat, Henkel, Fransa) içeren 500 ml iyonsuzlaştırılmış su, 30°C'de, 1 litrelik bir cam şişenin içine konulmuştur. 30 x 30 cm büyüklüğünde olan bir ağ veya 15 x 12 cm büyüklüğünde olan üç ağ parçası, 30°C'lik bir su banyosunun içinde bir yatay sallayıcının (dakika başına 155 hareket) üzerinde duran şişenin içine eklenmiştir. Ardından, şişenin içinden su boşaltılmıştır ve numune, her seferinde 10 dakika olmak üzere iki defa, yine sallayarak, 500 ml su ile durulanmıştır.

Ağ numuneleri, yeniden yıkama işlemi yapılmadan veya biyolojik etkinliğin bir değerlendirmesi yapılmadan önce, bir ipin üzerinde asılı olarak iki saat ve ardından bir de en az 24 saat alüminyum folyo üzerinde yatar şekilde 27°C'de ve %70-80 bağıl hava neminde kurutulmuştur.

Polipropilen içindeki deltametrin analizi

15 Bölüm A - Numunelerin hazırlanması:

Temsili olan bir numune malzemesinden (ip, dokuma veya granüller) takriben 1 g, 250 ml'lik bir cam balonun içine eklenir; akabinde takriben 30 ml ksilen (PA kalitesi) eklenir. Numune malzemesi, şimdi, geriye akış (suyla soğutulan kolon, 20 cm) ve karıştırılarak (dakika başına 125 devir, manyetik karıştırıcı ve karıştırma çubukları), tam 3 dakika boyunca 190°C'lik yağ banyosunun içinde çözdürülür. Polimerin çöktürülmesi için, yan banyosu giderildikten sonra, takriben 10 ml izopropanol (PA kalitesi) eklenir ve cam balon, soğuması için, takriben 5 dakika oda sıcaklığında bırakılır. Ardından, ekstrakta, 30 ml asetoneitril doldurulur.

25

Ardından, numune, bir Nmme filtresi (analiz filtresi, 5 cm çaplı) emilir ve sonra filtrat, bir katlanmış filtreden (MN 715, 240mm) geçirilir. Her iki filtrasyon da, beher 10 - 20 ml çözücü (asetoneitril) ile yıkama yapılarak gerçekleştirilir.

30

Ardından, filtrat, nicel olarak, 100 ml'lik bir ölçü şişesine aktarılır ve kalibrasyon işaretine kadar asetoneitril ile doldurulur.

Bölüm B - Harici standart ile HPLC ile nicel tayin:

Polipropilen ekstraktlarından oluşan numunelerin içindeki deltametrinin miktarının belirlenmesi, biner pompa sistemi bulunan bir Agilent 1100 cihazında HPLC vasıtasıyla gerçekleştirilir. Analizin hedef molekülleri, deltametrin ve R-alfa-izomeridir. Referans malzemeler olarak, belgelendirilmiş analiz standartları kullanılmaktadır. Ayırma, normal
5 faz koşulları altında, bir Merck Lichrosorb SI 60 kolonu (5µ partikülleri, ebatlar 250 x 4 mm) üzerinde, 40°C'lik kolon sıcaklığında gerçekleştirilmektedir.

Enjeksiyon hacmi 10 µl mertebesindedir (numunenin hazırlanması hususunda yukarıda yer alan Bölüm A'ya bakınız). Ayırma, N-heptan ile metiltersiyerbütilelerin bir çözücü
10 karışımı (950+50, HPLC kalitesi) vasıtasıyla dakika başına 1 ml'lik bir akış hızı ile gerçekleştirilmektedir. Süre, bu koşullar altında, 10 dakikadır.

230 nm'lik bir dalga boyunda UV-algılaması için bir diyot dizisini ihtiva eden bir detektör kullanılmaktadır. Tipik alıkonma süresi, tarif edilen koşullar altında, R-α-izomeri için 6,3
15 dakikadır ve deltametrin için 7,0 dakikadır.

Numunelerin üretilmesi:

Polimer malzemelerin üretimi, aynı istikamete doğru dönen, sıkıca iç içe dönen, vida
20 çapı 34 mm ve muhafaza uzunluğu 1200 mm olan bir çift vidalı ekstrüderde gerçekleştirilmiştir. Ekstrüder muhafazasının sıcaklığı bütün adımlarda 200°C ve ekstrüder devir sayısı 160 U/dakika olmuştur. Ekstrüderin giriş zonu su ile soğutulmuştur. Ekstrüderin içinde, deltametrin konsantrasyonu yüksek olan bir masterbatch üretilmiştir. Bunun için, ekstrüderin içinde, ağırlıkça % 10 teknik
25 deltametrin (BCS AG, Monheim DE), ağırlıkça % 2 Tinuvin® 326 FL (BASF (Ciba), Ludwigshafen, Almanya) ve ağırlıkça % 88 polipropilen (Metocen® HM562S, LyondellBasell, Rotterdam, Hollanda) karıştırılmıştır (TK10). Bütün malzemeler, ekstrüderin giriş zonuna katı halde beslenmiştir. Karışım, ekstrüderden, demetler halinde çıkmıştır ve demetler bir su banyosunun içinde soğutulmuştur. Ardından,
30 demetler, granülasyon yoluyla ufalanmıştır. Granüller, ağırlıkça takriben % 9,2 deltametrin ihtiva etmiştir.

Bir ikinci adımda, iplikler üretilmiştir, burada yukarıda tarif edilen şekilde üretilen deltametrin içerikli granüllerin ağırlıkça takriben % 1,1'i, ağırlıkça % 98,9 saf
35 polipropilen (Metocen® HM562S veya Yuplen® H 893S (SK Corporation, Seoul, Kore)

seyreltilmiştir. Bunun için, granüller bir tek vidalı ekstrüderin giriş zonuna dozlanmış ve eritilmiştir ve iki eriyik akışı akabinde birleştirilmiş ve karıştırılmıştır. Eğirmede, eğirme preparasyonu Stantex® 6051'den (Pulcra Chemicals GmbH, Düsseldorf, Almanya) ağırlıkça takriben % 1, liflerin üzerine uygulanmıştır. Lifler, akabinde, çekilmiş ve bobinlerin üzerine sarılmıştır. Liflerin kalınlığı 210 dtex mertebesinde olmuştur ve lifler 25 filamentten meydana gelmiştir. İkinci adımda, liflerin 110 dtex'lik bir kalınlığa kadar çekilmesi gerçekleştirilmiştir. Liflerin çekilmesi için, üç tane gode çifti kullanılmıştır. Gode çiftlerinin sıcaklığı 60, 80 ve 120°C olmuştur. Liflerin ortalama sağlamlığı 4,3 cN/dtex mertebesinde ve liflerin artık uzaması % 51 olmuştur.

10

Seyreltme için kullanılan iki polipropilenin birbirinden farkı, üretimidir. Metocen® HM 562S polipropileni, bir metalosen-katalizör kullanılarak üretilmiştir, Yuplen® H 893S polipropileni ise, bir Ziegler-Natta katalizör ile üretilmiştir.

15

Eğirilmiş olan polipropilen liflerden, akabinde, buluşa göre olan örgüler (yani buluşa göre olan, ağ gibi olan kumaşlar) ve karşılaştırma numuneleri üretilmiştir. Bunun için ilk önce bir çözücü levendi üretilmiştir, bunun için polipropilen lifler, münferit bobinlerden, paralel olarak, bir bobine, çözücü levendine sarılmıştır. Bu çözücü levendleri, akabinde, örgü üretimi için kullanılan bir çözümlü örme makinesinde kullanılmıştır.

20

İşlem görmemiş olan örgünün bir kısmı, akabinde, laboratuvar ölçeğinde olan bir termofiksaj prosesine sevk edilmiştir. Bunun için, tip numarası DHe 61599 olan bir Mathis Laboratuvar tipi sönümleyici kullanılmıştır. Termofiksajdan önce, örgü parçalarının bir kısmı, bir defa yıkanmıştır. Büyüklüğü takriben 35 cm x 35 cm olan 1 ila 2 ağ parçası için, 30°C sıcaklığında 300 ml şebeke suyuna, 0,1% Tween® 20 (Sigma-Aldrich Chemie GmbH, Münih, Almanya) eklenir ve homojen hale getirilir. Bir cam çubuk yardımıyla, ağ parçaları, onun içinde 5 dakika karıştırılır, ardından sıkılır ve 2 x 1 dakika süreyle, 300 ml mineralsizleştirilmiş su sıcaklığı takriben 15 - 20°C olan 300 ml mineralsizleştirilmiş su ile (yine karıştırılarak) tekrar durulanır. Ardından, ağ parçaları, en az 1 saatliğine, kurumaları için, asılır. Başka örgü parçaları, fiksaj prosesine, yıkanmadan sevk edilmiştir. Fiksaj prosesi değişik sıcaklıklarda uygulanmıştır.

35

Ayrıca, termofiksajın uygulandığı atmosferde oynama yapılmıştır. Termofiksaj, kuru bir atmosferde ve su buharı ile doymuş atmosferde uygulanmıştır.

Buluşa göre olan numuneler ile karşılaştırma numuneleri, kendilerinin biyolojik etkinliği ve deltametrin kaybı bakımından değerlendirilmiştir. Ardından, WHOPES protokolüne uygun olarak yıkama prosedürü birkaç defa uygulanmıştır ve biyolojik etkinliğin ve deltametrin kaybının diğer değerlendirmeleri gerçekleştirilmiştir.

5

Sonuçlar

1. Örnek: Eğirme preparasyonunun yıkanmasının biyolojik etkinlik üzerindeki etkisi

10

Bu örnekte, liflerin üretimi için sadece Metocen® HM 562S polipropileni kullanılmıştır. Yani, masterbatch'in eğirme esnasındaki seyreltisi, bu polimer ile yapılmıştır. Metocen® HM 562S polimerinin erime sıcaklığı, veri föyüne göre 145 °C'dir. Ardından ipliklerden, yukarıda tarif edilen prosese uygun olarak bir örgü üretilmiştir.

15

Örgü parçalarına, buhar içeren bir atmosferde, farklı sıcaklıklarda, 90 saniye boyunca termofiksaj uygulanmıştır. Örgü parçalarının bir yarısı, termofiksajdan önce, liflerde mevcut olan eğirme preparasyonunun giderilmesi için, yukarıda tarif edilen prosedüre uygun şekilde, yıkanmıştır, örgü parçalarının diğer yarısı, termofiksajdan önce, başkaca işlem görmemiştir. Bu örgü parçalarının ipliklerinde bu eğirme preparasyonu halen daha mevcuttur.

20

Örgü parçaları ilk önce yukarıda tarif edilen prosedüre uygun bir şekilde onların biyolojik etkinliği bakımından test edilmiştir. Ardından, örgü parçaları, WHOPES kılavuzuna göre olan, yukarıda tarif edilen yıkama prosedürüne uygun bir şekilde 5, 10, 15, 20, 25 ve 30 defa arka arkaya yıkanmış ve her seferinde akabinde biyolojik etkinlik bakımından değerlendirilmiştir.

25

Tablo 1: Eğirme preparasyonunun biyolojik etkinlik üzerindeki etkisi

Termofiksajdaki sıcaklık [°C]	WHOPES protokolüne	60 dakika sonraki knock down	24 saat sonrasındaki mortalite
-------------------------------	--------------------	------------------------------	--------------------------------

	göre yıkama sayısı [-]	Termofiksaj öncesinde yikanmış numuneler	Termofiksaj öncesinde yikanmamış numuneler	Termofiksaj öncesinde yikanmış numuneler	Termofiksaj öncesinde yikanmamış numuneler
110	0	100%	100%	100%	100%
120	0	100%	100%	100%	100%
130	0	100%	100%	100%	100%
140	0	100%	100%	100%	100%
110	5	100%	100%	100%	100%
120	5	100%	100%	100%	100%
130	5	100%	100%	100%	100%
140	5	100%	100%	100%	100%
110	10	100%	95%	95%	95%
120	10	97%	88%	97%	88%
130	10	98%	100%	100%	100%
140	10	100%	98%	100%	98%
110	15	98%	85%	94%	52%
120	15	96%	82%	96%	53%
130	15	100%	89%	95%	89%
140	15	100%	91%	100%	100%
110	20	100%	95%	97%	84%
120	20	98%	95%	100%	76%
130	20	100%	63%	100%	37%
140	20	100%	90%	100%	95%
110	25	100%	88%	100%	80%
120	25	95%	80%	95%	59%
130	25	98%	80%	93%	78%

Termofiksajdaki sıcaklık [°C]	WHOPES protokolüne göre yıkama sayısı [-]	60 dakika sonraki knock down		24 saat sonrasındaki mortalite	
		Termofiksaj öncesinde yıkanmış numuneler	Termofiksaj öncesinde yıkanmamış numuneler	Termofiksaj öncesinde yıkanmış numuneler	Termofiksaj öncesinde yıkanmamış numuneler
140	25	100%	88%	98%	93%
110	30	95%	85%	100%	89%
120	30	96%	70%	96%	54%
130	30	100%	83%	100%	90%
140	30	100%	93%	95%	98%

Sonuçlar, eğirme preparasyonunun, termofiksajdan önce, yıkanarak giderilmesiyle, WHOPES kılavuzuna uygun olarak yapılan 15 yıkamadan sonra çok daha iyi bir biyolojik etkinliğin elde edildiğini göstermektedir.

5

Termofiksajdan önce yıkanan numuneler için, termofiksajda seçilen sıcaklık ile biyolojik etkinlik arasında bir bağıntı görülmektedir. Sıcaklık, polimerin erime sıcaklığına ne kadar yakın olursa, biyolojik etkinlik o kadar fazla olmaktadır.

10 Bu nedenle, maksimum bir biyolojik etkinliğin elde edilmesi için, termofiksajda uygulanan sıcaklık, polimerin erime sıcaklığının en fazla 20°C ve tercihen en fazla 10°C altında olmak zorundadır.

2. Örnek: Eğirme preparasyonunun yıkanmasının, deltametrin kaybına etkisi

15

Örnek 2 için aynı örgüler kullanılmış olup onların üretimi Örnek 1'de tarif edilmiştir. Numuneler, yukarıda tarif edilen prosedüre uygun bir şekilde, deltametrin muhtevası bakımından incelenmiştir.

20 **Tablo 2:** Deltametrin kaybı

Termofiksajdaki sıcaklık [°C]	WHOPES protokolüne göre yıkama sayısı [-]	Deltametrin muhtevası	Alıkonma indeksi
-------------------------------	---	-----------------------	------------------

sıcaklık [°C]	protokolüne göre yıkama sayısı [-]	Termofiksaj öncesinde yıkanmış numuneler	Termofiksaj öncesinde yıkanmamış numuneler	Termofiksaj öncesinde yıkanmış numuneler	Termofiksaj öncesinde yıkanmamış numuneler
110	0	100%	100%		
120	0	100%	100%		
130	0	100%	100%		
140	0	100%	100%		
110	5	64%	32%	91,4%	79,4%
120	5	69%	38%	92,8%	82,3%
130	5	79%	51%	95,3%	87,4%
140	5	82%	34%	96,0%	80,4%
110	10	53%	26%	93,8%	87,2%
120	10	57%	30%	94,5%	88,7%
130	10	63%	39%	95,5%	91,1%
140	10	84%	54%	98,2%	94,0%
110	15	52%	22%	95,8%	90,4%
120	15	59%	30%	96,5%	92,3%
130	15	61%	34%	96,8%	93,0%
140	15	79%	50%	98,5%	95,4%
110	30	43%	23%	97,2%	95,2%
120	30	49%	23%	97,6%	95,2%
130	30	53%	28%	97,9%	95,8%
140	30	63%	39%	98,5%	96,9%

Termofiksaj sonrası deltametrin muhtevası % 100 olarak ayarlanmış ve örgüler, akabinde, WHOPES protokolüne uygun bir şekilde yapılan 5, 10, 15 ve 30 yıkamadan sonra, onların deltametrin muhtevası bakımından incelenmiştir.

Sonuçlar, buluşa göre olan örgüden deltametrin kaybının mümkün olduğunca az olması için, termofiksajda uygulanan sıcaklığın, polimerin erime sıcaklığının en fazla 20°C ve tercihen en fazla 10°C altında olmak zorunda olduğunu göstermektedir.

5 **3. Örnek: Eğirme preparasyonlarının yıkanmasının, depolama esnasında, etken madde stabilitesine etkisi**

10 Örnek 3 için aynı örgüler kullanılmış olup onların üretimi Örnek 1'de tarif edilmiştir. Numuneler, üretimden hemen sonra, 2 hafta süreyle 54°C'de depolandıktan sonra etken madde stabilitesi bakımından incelenmiştir. Bu depolama koşulları ile, 2 yıllık bir asgari dayanım süresi simüle edilmektedir. Depolama, B620 tipi Heraeus Thermo Scientifics kurutma dolabının içinde yapılmıştır. 54°C'lik sıcaklık sürekli izlenmiştir. Ağ numuneleri, depolama için, 2 ila 4 katmanlı alüminyum folyoların içine ambalajlanmıştır.

15 Numuneler, 2 hafta süreyle 54°C'de depolanmıştır ve ardından yukarıda tarif edilen metoda uygun bir şekilde, deltametrinin R- α -izomer muhtevası bakımından incelenmiştir:

Tablo 3: Depolama sonrasında R- α -izomer fraksiyonu

Termofiksajdaki sıcaklık [°C]	Deltametrinin R- α -izomeri	
	Termofiksaj öncesinde yıkanmamış numuneler	Termofiksaj öncesinde yıkanmış numuneler
110	50,74%	5,07%
120	43,58%	5,68%
130	45,74%	4,66%
140	51,11%	5,42%

20

Sonuçlar, eğirme preparasyonunun yıkanarak giderilmesiyle, depolama esnasında, R- α -izomer oluşumunun, % 10'un altına kadar düşürülebildiğini göstermektedir.

4. Örnek: Atmosferin etkisi

25

Örnek 4 için aynı örgüler kullanılmış olup onların üretimi Örnek 1'de tarif edilmiştir. Aşağıdaki tablo, termofiksaj esnasındaki atmosferin, yıkamaların WHOPES kılavuzuna uygun bir şekilde uygulanması esnasında, deltametrin kaybına etkisini göstermektedir. Örgü parçalarının hepsine, 90 saniye süreyle 140°C'de termofiksaj uygulanmıştır. Bu esnada, fiskaj fırınının içindeki atmosferde oynama yapılmıştır. Örgü parçalarının bir yarısına, su veya buhar katkısı bulunmayan normal bir atmosferde (kuru atmosferde) termofiksaj uygulanmıştır ve diğer örgü parçalarına, buhar mevcudiyetinde termofiksaj uygulanmıştır.

10 **Tablo 4:** Termofiksajda atmosferin etkisi

Atmosfer [-]	WHOPES protokolüne göre yıkama sayısı [-]	Deltametrin muhtevası [%]
Buhar	0	100%
kuru	0	100%
Buhar	5	82%
kuru	5	90%
Buhar	10	84%
kuru	10	86%
Buhar	15	79%
kuru	15	81%
Buhar	30	63%
kuru	30	69%

Sonuçlar, termofiksaj esnasında kuru bir atmosfer kullanıldığında, WHOPES-kılavuzuna uygun bir şekilde yapılan yıkamalar esnasında deltametrin kaybının çok daha az olduğunu göstermektedir.

15

5. Örnek: Polipropilen tipinin, biyolojik etkinlik üzerindeki etkisi

Bu örnekte, liflerin üretimi için, Metocen® HM 562S polipropileni ve Yuplen® H 893S polipropileni kullanılmıştır, yani eğirme esnasında masterbatch'in seyreltimi her

seferinde bu polimerlerden bir tanesi ile yapılmıştır. Ardından, ipliklerden, yukarıda tarif edilen prosese uygun bir şekilde, bir örgü üretilmiştir.

5 Örgü parçalarına, kuru bir atmosferde, farklı sıcaklıklarda, 90 saniye boyunca termofiksaj uygulanmıştır. Liflerin üzerinde mevcut olan eğirme preparasyonunun giderilmesi için, örgü parçaları, termofiksajdan önce, yukarıda tarif edilen prosedüre uygun bir şekilde yıkanmıştır.

10 Termofiksajdan sonra, örgü numuneleri, WHOPES kılavuzuna uygun bir şekilde 20 yıkamaya tabi tutulmuştur ve yukarıda tarif edildiği gibi biyolojik etkinlik bakımından test edilmiştir.

Tablo 5: 20 yıkama sonrasında, polipropilen tipinin, biyolojik etkinlik üzerindeki etkisi

Termofiksajdaki sıcaklık [°C]	Knock down Yuplen® H 893S	Knock down Metocen® HM562S	Mortalite Yuplen® H 893S	Mortalite Metocen® HM562S
70	90%	98%	74%	98%
90	64%	98%	66%	100%
110	85%	98%	90%	100%
120	86%	95%	74%	93%
130	100%	100%	100%	100%
140	100%	100%	100%	100%

15 Sonuçlar, bir metalosen-katalizör kullanılarak üretilen bir polipropilen kullanıldığında, bir Ziegler-Natta katalizörü kullanılarak üretilen bir polipropilen kullanımına nazaran, daha yüksek bir biyolojik etkinliğin elde edildiğini göstermektedir.

20 6. Örnek: Çeşitli UV-stabilizatörlerin, deltametrin izomerizasyonu üzerindeki etkisi

Buluşa göre olan polimer malzemelerin üretimi, aynı istikamete doğru dönen, sıkıca iç içe dönen, vida çapı 34 mm ve muhafaza uzunluğu 1200 mm olan bir çift vidalı ekstrüderde gerçekleştirilmiştir. Ekstrüder muhafazasının sıcaklığı bütün adımlarda

200°C ve ekstrüder devir sayısı 160 U/dakika olmuştur. Ekstrüderin giriş zonu su ile soğutulmuştur. Toplam elde 20 kg/saat mertebesinde olmuştur.

5 Bir birinci adımda, deltametrin konsantrasyonu ağırlıkça % 2 olan polimer granülleri üretilmiştir. Bunun için, ağırlıkça % 2 teknik deltametrin (BCS AG, Monheim DE) ile ağırlıkça % 98 polipropilen (Metocen® HM562S, LyondellBasell, Rotterdam, Hollanda) bir ekstrüderin içinde karıştırılmıştır. Bütün malzemeler, ekstrüderin giriş zonuna katı halde beslenmiştir. Karışım, ekstrüderden, demetler halinde çıkmıştır ve demetler bir su banyosunun içinde soğutulmuştur. Ardından, demetler, granülasyon yoluyla 10 ufalanmıştır.

İkinci adımda, ağırlıkça %1 veya 5 UV-stabilizörü ihtiva eden polimer granülleri üretilmiştir. Bunun için, ağırlıkça %1 veya %5 UV-stabilizatörü ile ağırlıkça %99 veya 15 95 polipropilen Metocen® HM562S, LyondellBasell, Rotterdam, Hollanda) bir ekstrüderin içinde karıştırılmıştır. Bütün malzemeler, ekstrüderin giriş zonuna katı halde beslenmiştir. Karışım, ekstrüderden, demetler halinde çıkmıştır ve demetler bir su banyosunun içinde soğutulmuştur. Ardından, demetler, granülasyon yoluyla ufalanmıştır.

20 Üçüncü adımda, deltametrin veya UV-stabilizatörü ile önceden üretilmiş olan iki granüller, ekstrüderin içinde polipropilen ile, deltametrinin nominal konsantrasyonunun ağırlıkça % 1 ve UV-stabilizatörünün konsantrasyonunun ağırlıkça % 0,2 olması sağlanacak şekilde (TK1) karıştırılmıştır. Bunun için, bir tamburlu karıştırıcının içinde, granüllerin % 50'si deltametrin ile, granüllerin % 20'si veya % 4'ü UV-stabilizatörü ile ve 25 %30 veya % 46 polipropilen karıştırılmıştır ve bu karışım, aynı istikamete doğru dönen, sıkıca iç içe dönen bir çift vidalı ekstrüder ile, yukarıda tarif edilen koşullar altında ekstrüde edilmiştir. Granül karışımı, ekstrüderin giriş zonuna katı halde beslenmiştir. Karışım, ekstrüderden, demetler halinde çıkmıştır ve demetler bir su banyosunun içinde soğutulmuştur. Ardından, demetler, granülasyon yoluyla ufalanmıştır. Granüller, 30 ağırlıkça takriben % 0,9 deltametrin ihtiva etmiştir.

İnsektisit içeren polimer malzemedan, kalınlığı takriben 50 µm olan folyolar üretilmiştir. Bunun için, polimer malzeme ilk önce 4 ila 17 saat 30°C'de kurutulmuştur. Söz konusu bu polimer malzeme, ardından, bir tek şaftlı ekstrüderin içinde eritilmiş ve bir geniş 35 yarıkli nozuldan ekstrüde edilmiştir. Tek şaftlı ekstrüderin sıcaklığı 220 ile 250°C

arasında değiştirilmiştir. Ekstrüde edilen folyolar, bir düzleştirme takımı ile çekilmiştir. Düzleştirme takımının birinci merdanesinin sıcaklığı takriben 85°C ve düzleştirme takımının ikinci merdanesinin sıcaklığı takriben 60°C mertebesinde olmuştur.

5 Deneyleerde, aşığıdaki UV-stabilizatörleri kullanılmıştır:

Tablo 6: UV-stabilizatörleri

Marka adı	Üretici firma	Madde sınıfı
Chimasorb® 2020	BASF (Ciba), Ludwigshafen, Almanya	1,6-Heksandiaminler, 2,4,6-trikloro-1,3,5-triazinleri ihtiva eden N, N'-bis(2,2,6,6-tetrametil-4-piperidinil)-polimeri, N-bütil-1-bütanaminler ve N-bütil-2,2,6,6-tetrametil-4- (CAS 192268-64-7)piperidinaminler ile reaksiyon ürünleri
Tinuvin® 326	BASF (Ciba), Ludwigshafen, Almanya	Bümetrizol, 2-(5-kloro-2H-benzotriazol-2-il)-6-(1,1-dimetiletil)-4-metil-fenol (CAS 3896-11-5)
Tinuvin® 571 FF	BASF (Ciba), Ludwigshafen, Almanya	Triazin bileşığı, fenol, 2-(2H-benzotriazol-2-il)-6-dodesil-4-metil-, dallanmış ve doğrusal (CAS 125304-04-3)
Tinuvin® 783 FDL	BASF (Ciba), Ludwigshafen, Almanya	Poli[[6-[(1,1,3,3-tetrametilbütil)amino]-1,3,5-triazin-2,4-diil] [(2,2,6,6-tetrametil-4-piperidinil)imino]-1,6-heksanediiil[(2,2,6,6-tetrametil-4-piperidinil)imino]], (CAS 71878-19-8), bütandioyik asit, dimetilester, 4-hidroksi-2,2,6,6-tetrametil-1-piperidin etanollü polimer (CAS 65447-77-0)

10 Ardından, folyolar, yukarıda belirtilen analiz metotları kullanılarak, onların deltametrin muhtevası bakımından analiz edilmiştir:

Tablo 7: R- α -izomer muhtevası

UV-stabilizatörü	Ekstrüzyon sıcaklığı [°C]	Deltametrin (DLT) muhtevası [Ağırlıkça %]	R- α -izomer muhtevası [DLT'nin %'si]
------------------	------------------------------	--	---

UV-stabilizatörü	Ekstrüzyon sıcaklığı [°C]	Deltametrin (DLT) muhtevası [Ağırlıkça %]	R- α -izomer muhtevası [DLT'nin %'si]
Chimasorb® 2020	220	0,859	9,989
Chimasorb® 2020	240	0,883	12,503
Chimasorb® 2020	250	0,888	14,496
Tinuvin® 326	220	0,986	0,785
Tinuvin® 326	240	0,979	0,000
Tinuvin® 326	250	0,931	0,868
Tinuvin® NOR 371 FF	220	0,879	2,471
Tinuvin® NOR 371 FF	240	0,906	3,713
Tinuvin® NOR 371 FF	250	0,944	4,677
Tinuvin® 783 FDL	220	0,871	8,999
Tinuvin® 783 FDL	240	0,861	10,858
Tinuvin® 783 FDL	250	0,882	12,154

Sonuçlar, buluşa göre olan polimer malzemelerin ileri işleminde, deltametrinin % 10'undan fazla olan bir izomerizasyonun önlenmesi için, UV-stabilizasyonu için, sterik engellenmiş aminlerin kullanılmaması gerektiğini göstermektedir.

5

7. Örnek: Tekniğin bilinen durumu: Kaplanmış PET-ağlar

Firma Vestergaard Frandsen S.A., İsviçre ürünü olan insektisit yüklü ağ Permanet, biyolojik etkinlik ve deltametrin muhtevası bakımından değerlendirilmiştir. Ardından, 10 WHOPEs protokolüne uygun olarak yıkama prosedürü birkaç defa uygulanmıştır ve biyolojik etkinliğin ve deltametrin kaybının diğer değerlendirmeleri gerçekleştirilmiştir.

Ağın deltametrin muhtevası tayini, polipropilen ağı ile aynı şekilde yapılmıştır.

Tablo 8: Deltametrin muhtevası ve alıkonma indeksi

WHOPES protokolüne göre yıkama sayısı [-]	60 dakika sonraki knock down	24 saat sonrasındaki mortalite	Deltametrin (DLT) muhtevası [ağırlıkça %]	Alıkonma indeksi [-]
0	100	100	0,208	0
5	100	100	0,086	84%
10	98	100	0,066	89%
15	97	84	0,059	92%
20	84	72	0,050	93%
25	69	64	0,040	94%
30	70	61	0,042	95%

5 Firma Vestergaard Frandsen S.A., İsviçre ürünü olan insektisit yüklü ağ Permanet, 2 hafta 54°C'de depolandıktan sonra etken madde stabilitesi bakımından incelenmiştir. Bu depolama koşulları ile, 2 yıllık bir asgari dayanım süresi simüle edilmektedir. Numuneler, 2 hafta süreyle 54°C'de depolanmıştır ve ardından yukarıda tarif edilen metoda uygun bir şekilde, deltametrinin R- α -izomer muhtevası bakımından incelenmiştir. Bir çift tayin uygulanmıştır.

10

Tablo 9: R- α -izomer muhtevası

DLT'nin R- α -izomeri	
2 hafta süreyle 54°C'de depolamadan önce	2 hafta süreyle 54°C'de depoladıktan sonra
3,35%	47,44%
3,51%	35,35%

15 Sonuçlar, piyasadan temin edilebilen bu ağın, knock-down ve mortalite bakımından WHO-gerekliliklerini sadece 15 yıkama için sağladığını ve 5 yıkamadan sonra % 95'ten az olan bir alıkonma indeksine sahip olduğunu göstermektedir. Ayrıca, 2 hafta süreyle 54°C'de depolamadan sonra R- α -izomer muhtevası % 30'dan belirgin ölçüde fazladır.

8. Örnek: Tekniğin bilinen durumu: PE-ağlar

İnsektisit yüklü Netprotect® (BESTNET EUROPE LTD., Büyük Britanya) ve Duranet® (Clarke Products, ABD) ağları, biyolojik etkinlik bakımından değerlendirilmiştir. Ardından, WHOPES protokolüne uygun olarak yıkama prosedürü birkaç defa uygulanmıştır ve biyolojik etkinliğin diğer değerlendirmeleri gerçekleştirilmiştir.

Tablo 10: Biyolojik etkinlik

WHOPES protokolüne göre yıkama sayısı [-]	Netprotect®		Duranet®	
	60 dakika sonraki knock down [%]	24 saat sonrasındaki mortalite [%]	60 dakika sonraki knock down [%]	24 saat sonrasındaki mortalite [%]
0	100	100	100	100
5	93	83	100	98
10	66	44	100	98
15	19	57	95	95
20	7	14	64	70
25	n.b.	n.b.	64	70
30	n.b.	n.b.	51	51
35	n.b.	n.b.	41	41

n.b. = tayin edilmedi

10

Sonuçlar, test edilen, piyasadan temin edilebilen polietilen bazlı ağların, lifli malzeme olarak, daha 35'ten az olan yıkamada dahi, WHOPES kılavuzunu biyolojik etkinlik bakımından artık sağlamadığını, belirgin bir şekilde göstermektedir.

15