

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 381 900**

51 Int. Cl.:
D06M 15/227 (2006.01)
D06M 15/263 (2006.01)
D06M 16/00 (2006.01)
C09D 123/08 (2006.01)
A01N 25/02 (2006.01)
A01N 25/04 (2006.01)
A01N 25/10 (2006.01)
A01N 25/24 (2006.01)
A01N 25/34 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Número de solicitud europea: **08760622 .4**
96 Fecha de presentación: **06.06.2008**
97 Número de publicación de la solicitud: **2158354**
97 Fecha de publicación de la solicitud: **03.03.2010**

54 Título: **Formulación acuosa y procedimiento de impregnación de materiales inertes para impartir una actividad protectora frente a plagas**

30 Prioridad:
12.06.2007 EP 07110107

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:
01.06.2012

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:
01.06.2012

73 Titular/es:
BASF SE
67056 Ludwigshafen , DE

72 Inventor/es:
KARL, Ulrich y
PFISTNER, Heike

74 Agente/Representante:
Carvajal y Urquijo, Isabel

ES 2 381 900 T3

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín europeo de patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre concesión de Patentes Europeas).

DESCRIPCION

Formulación acuosa y procedimiento de impregnación de materiales inertes para impartir una actividad protectora frente a plagas.

5 Se describe aquí una formulación acuosa para la impregnación de materiales inertes, preferentemente materiales textiles, que comprende al menos un pesticida y un ligante polimérico que incluye, como monómeros, al menos etileno y un ácido carboxílico insaturado, un procedimiento para la impregnación de tales materiales y el uso de dichos materiales impregnados como mallas antimosquitos y para la protección de plantas y otros artículos.

10 En países tropicales son transmitidas frecuentemente enfermedades infecciosas por la picadura de insectos o por insectos que se alimentan de sangre. Además de métodos médicos del tipo de vacunación, se han concentrado esfuerzos en métodos de control de tales insectos transmisores. Métodos de control de dichos insectos comprenden el tratamiento de superficies de cabañas y casas, la pulverización del aire y la impregnación de cortinas y mallas que aíslan a las camas. Esto último puede realizarse sumergiendo el material textil en emulsiones o dispersiones de insecticidas o pulverizando insecticidas sobre las mallas. Dado que dicho tratamiento proporciona solo una pobre adherencia de las moléculas de insecticida sobre la superficie de los materiales textiles, el tratamiento no es permanente al lavado y ha de revestirse después de cada lavado.

15 Por este motivo, se han concentrado esfuerzos sobre la fijación a largo plazo de tales insecticidas sobre materiales textiles empleando ciertos ligantes y/u otros auxiliares con el fin de obtener materiales textiles que no necesitan ser tratados de nuevo después de cada lavado y que retienen su actividad a largo plazo.

20 En WO 01/37662 se describen mallas o telas impregnadas para matar insectos o garrapatas y/o repeler insectos o garrapatas, que comprenden un insecticida y/o un repelente, y un componente formador de película que reduce la eliminación por lavado y la degradación del componente insecticida presente en la malla o tela mediante la formación de una película resistente al agua y opcionalmente resistente al aceite. El componente formador de película comprende uno o más componentes seleccionados entre derivados de aceite de parafina o de cera, derivados de silicio, aceites de silicio o derivados de cera, así como derivados de polifluorcarburos.

25 En WO 03/034823 se describe una composición insecticida para su aplicación a un material de tela que comprende un insecticida, un ligante copolimérico y un agente dispersante. El ligante copolimérico se prepara como una emulsión de copolímero obtenida mediante una técnica de polimerización en emulsión a partir de monómeros seleccionados entre al menos uno de los grupos que incluyen a) ésteres vinílicos de ácidos alifáticos que tienen de 1 a 18 átomos de carbono, tales como acetato de vinilo y versatato de vinilo; b) ésteres acrílicos y metacrílicos de un alcohol que tiene de 1 a 18 átomos de carbono, tales como acrilato de butilo, acrilato de 2-etilhexilo y acrilato de metilo; y c) hidrocarburos mono- y di-etilénicamente insaturados, tales como estireno, y dienos alifáticos, tal como butadieno.

30 En US 5.631.072 se describe la producción de telas impregnadas con insecticida empleando ligantes poliméricos y un agente reticulante, o por revestimiento superficial con un ligante polimérico y un agente espesante. El ligante puede ser un ligante acrílico o acetato de polivinilo.

35 En WO 2005/64072 se describe la impregnación de materiales textiles empleando un ligante acrílico que comprende acrilato de n-butilo y al menos un monómero acrílico que comprende grupos OH adecuados para la reticulación empleando reticulantes apropiados. La impregnación y la reticulación se pueden efectuar a temperaturas elevadas empleando la instalación usual para el tratamiento de materiales textiles.

40 En WO 2006/128870 se describe una composición para la impregnación de materiales inertes, en particular materiales textiles, que comprende un derivado de N-arilhidrazina y al menos un ligante polimérico. El ligante se puede seleccionar entre poliacrilatos o copolímeros de los mismos, tales como copolímeros de etileno-acrilato, copolímeros de etileno-acetato de vinilo o copolímeros de estireno-acrilato. Los ligantes pueden ser preferentemente reticulados a temperaturas elevadas.

45 Si bien la reticulación de los ligantes a temperaturas elevadas proporciona un buen comportamiento a largo plazo, ello requiere una instalación específica para el tratamiento de materiales textiles a temperaturas elevadas. Sin embargo, en países tropicales suele surgir la necesidad de impregnar materiales textiles en lugares concretos y para ello no se puede disponer de una instalación sofisticada para el tratamiento de materiales textiles. En el caso de la prevención de enfermedades transmitidas por vectores de transporte, por ejemplo malaria, mediante el uso de mallas impregnadas para la protección de camas, es deseable impartir localmente un efecto insecticida de larga duración sobre las mallas ya existentes, todavía sin tratar, mediante un tratamiento in situ sin utilizar equipos técnicos especiales.

50 Un objeto de la presente invención consistió en proporcionar un método para impregnar materiales textiles con pesticidas y que puede efectuarse a temperatura ambiente y que, no obstante, proporciona un material textil en donde la actividad del pesticida se mantiene incluso después de múltiples lavados. Además, un objeto de la invención consistió en proporcionar formulaciones adecuadas para su uso en dicho procedimiento de impregnación.

De manera sorprendente se ha comprobado que el problema puede ser solucionado empleando ligantes poliméricos que comprenden etileno y ácidos carboxílicos insaturados como monómeros.

5 En una primera modalidad, la presente invención se refiere a un procedimiento para la producción de materiales de tela y/o malla tratados con pesticidas mediante la impregnación de dichas mallas con una formulación que comprende al menos un pesticida y ligantes poliméricos y secado, en donde la formulación comprende al menos

(A) un pesticida,

(B) un ligante polimérico disperso en la formulación acuosa con un peso molecular medio M_n de 1.500 a 20.000 g/mol, constituido por los siguientes monómeros

(B1) de 60 a 95% en peso de etileno,

10 (B2) de 5 a 40% en peso de al menos un ácido carboxílico insaturado seleccionado del grupo consistente en

(B2a) ácidos monocarboxílicos C_3 - C_{10} monoetilénicamente insaturados,

y

(B2b) ácidos dicarboxílicos C_4 - C_{10} monoetilénicamente insaturados,

y

15 (B3) opcionalmente de 0 a 30% en peso de otros monómeros etilénicamente insaturados que son copolimerizables con (B1) y (B2),

estando basadas las cantidades de monómeros, en cada caso, en la cantidad total de todos los monómeros empleados, y

(C) agua o una mezcla acuosa disolvente que comprende al menos 65% en peso de agua,

20 y en donde la impregnación se efectúa a temperaturas de 15 a 50° C.

También se describe aquí el uso de dichos materiales impregnados, en particular de dichos materiales textiles impregnados, en la protección de seres humanos, animales y materiales frente a organismos perjudiciales.

Los siguientes detalles son relevantes en esta invención:

Formulación

25 La formulación aquí descrita comprende al menos un pesticida (A), un ligante polimérico (B), un componente disolvente (C) y opcionalmente otros componentes (D).

Pesticida (A)

El término "pesticida" tal y como aquí se emplea comprende cualquier tipo de ingredientes activos adecuados para combatir organismos perjudiciales, en particular insecticidas, repelentes, fungicidas, moluscicidas y rodenticidas.

30 El término "insecticidas" tal y como aquí se emplea comprende agentes con actividad antropocida (concretamente, insecticida, acaricida y miticida), siempre que no se indique otra cosa en este contexto.

El término "fungicidas" tal y como aquí se emplea comprende agentes con actividad fungicida, microbicida y viricida, siempre que no se indique otra cosa en este contexto.

35 Con preferencia, el insecticida y/o repelente tiene un rápido efecto paralizante o destructor sobre el insecto y una baja toxicidad para mamíferos. Insecticidas y/o repelentes adecuados son ya conocidos por el experto en la materia. Insecticidas y repelentes apropiados se describen en E.C. Tomlin et al., The Pesticide Manual, 13ed., The British Crop Protection Council, Farn-ham 2003, y en la bibliografía allí citada.

Insecticidas y/o repelentes preferidos para llevar a cabo la presente invención incluyen aquellos descritos en WO 2005/64072, página 11, línea 28 a página 14, línea 34.

40 Otros ejemplos de insecticidas incluyen derivados de N-arilhidrazina como los descritos en WO 2006/128870, página 12, línea 1 a página 18, línea 37, agonistas de receptores nicotínicos de acetilcolina tales como acetamiprid, clothianidin, dinotefuran, imidacloprid, nitenpyram, thiacloprid, thiamethoxam, nicotina, bensultap, thiocyclam, espinosinas, activadores de los canales de calcio tales como: abamectin, emamectin benzoate, milbemectin; miméticos de hormona juvenil tales como: hydroprene, kinoprene, methoprene, fenoxycarb, pyriproxyfen;

45 bloqueantes selectivos de la alimentación tales como: cryolite, pymetrozine, flonicamid; inhibidores del crecimiento de ácaros tales como: clofentezine, hexythiazox, etoxazole; insecticidas microbianos tales como: Bacillus

thuringiensis, B. t. aizawai, B.t. kurstaki, B.t. tenebrionis, B. sphaericus; inhibidores de la fosforilación oxidativa, disruptores de la formación de ATP tales como: diafenthiuron, azocyclotin, cyhexatin, fenbutatin oxide, propargite, tetradifon; desacoplantes de la fosforilación oxidativa tales como: chlorfenapyr, DNOC; inhibidores de la biosíntesis de quitina tales como: chlorfluazuron, fluazuron, diflubenzuron, flufenoxuron, hexaflumuron, novaluron, noviflumuron, teflubenzuron, triflumuron, buprofezin; agonistas de ecdisona agonists y disruptores de la formación de moho tales como: cyromazine, azadirachtin, chromafenozide, halofenozide, methoxyfenozide, tebufenazide; agonistas octopaminérgicos tales como: amitraz, inhibidores del transporte electrónico en el sitio de acoplamiento II tales como: hydramethylnon, acequinocyl, fluacrypyrim; inhibidores del transporte electrónico en el sitio de acoplamiento I tales como: fenazaquin, fenpyroximate, pyrimidifen, pyridaben, tebufenpyrad, tolfenpyrad, rotenone; bloqueadores de los canales de sodio dependientes del voltaje tales como: indoxacarb; inhibidores de la síntesis de lípidos tales como: spiroadiclofen, spiromesifen; inhibidores del transporte electrónico en el complejo mitocondrial IV tales como: phosphides, cyanide, phosphine; inhibidores neuronales tales como: bifenazate; inhibidores de aconitasa tales como: fluoroacetyate, sinérgicos tales como: pieronyl butoxide, DEF; moduladores del receptor derianodinar tales como: flubendiamide; compuestos con modo de acción desconocido tales como: benzoximate, chinomethionat, dicofol, pyridalyl, o diversos inhibidores no específicos tales como: borax, emético de tartar.

Un moluscicida adecuado es, por ejemplo, niclosamida.

Ejemplos de rodenticidas adecuados comprenden aquellos descritos en WO 2005/64072, página 18, líneas 9 a 14.

Ejemplos de fungicidas adecuados comprenden aquellos descritos en WO 2005/64072, página 15, línea 13 a página 16, línea 4.

Pesticidas adecuados pueden ser seleccionados por el experto en la materia en función del uso proyectado de la formulación o, más concretamente, en función del uso proyectado del material inerte a tratar con la formulación. Solo se puede emplear un pesticida pero, como es lógico, es posible usar una mezcla de dos o más pesticidas diferentes.

Los insecticidas y/o repelentes preferidos se eligen del grupo consistente en piretroides sintéticos tales como alphacypermethrin, cyfluthrin, deltamethrin, ethofenprox y permethrin, otros piretroides tales como bifenthrine y no-piretroides tales como carbosulphanes. En el caso de que los insecticidas y repelentes sean sustancias quirales, los mismos se pueden aplicar como racematos, enantiómeros puros o diastereómeros o en mezclas quiralmente enriquecidas. Sumamente preferido es alphacypermethrin.

Ligante polimérico (B)

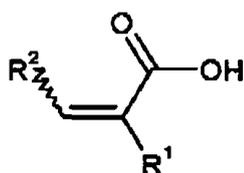
La formulación acuosa comprende además al menos un ligante polimérico (B) dispersado o emulsionado en la formulación que comprende al menos etileno (B1) y un ácido carboxílico insaturado (B2) como monómeros.

El ligante polimérico (B) tiene un peso molecular medio M_n del orden de 1.500 a 20.000 g/mol, con preferencia de 2.000 a 15.000 g/mol, determinable por ejemplo mediante cromatografía de permeación de gel (GPC).

Como monómero (B1) el ligante polimérico comprende de 60 a 95% en peso de etileno. Con preferencia, la cantidad de etileno es de 70 a 80% en peso. Las cantidades de monómeros están basadas en cada caso en la cantidad total de todos los monómeros empleados.

Además, el ligante polimérico (B) comprende al menos un ácido carboxílico monoetilénicamente insaturado seleccionado del grupo consistente en ácidos monocarboxílicos C_3 - C_{10} monoetilénicamente insaturados (B2a) y ácidos dicarboxílicos C_4 - C_{10} monoetilénicamente insaturados (B2b).

Como ácidos carboxílicos monoetilénicamente insaturados (B2a) es preferible seleccionar al menos un ácido carboxílico de la fórmula general I



en donde las variables se definen como sigue:

R^1 y R^2 son iguales o diferentes,

R^1 se elige entre hidrógeno y alquilo C_1 - C_{10} sin ramificar y ramificado, tal como metilo, etilo, n-propilo, isopropilo, n-butilo, isobutilo, sec-butilo, terc-butilo, n-pentilo, isopentilo, sec-pentilo, neopentilo, 1,2-dimetilpropilo, isoamilo, n-hexilo, isohexilo, sec-hexilo, n-heptilo, n-octilo, 2-etilhexilo, n-nonilo, n-decilo; más preferentemente alquilo C_1 - C_4 tal como metilo, etilo, n-propilo, isopropilo, n-butilo, isobutilo, sec-butilo y terc-butilo; y especialmente metilo;

R^2 se elige entre y alquilo C_1 - C_{10} sin ramificar y ramificado, tal como metilo, etilo, n-propilo, isopropilo, n-butilo, isobutilo, sec-butilo, terc-butilo, n-pentilo, isopentilo, sec-pentilo, neopentilo, 1,2-dimetilpropilo, isoamilo, n-hexilo, isohexilo, sec-hexilo, n-heptilo, n-octilo, 2-etilhexilo, n-nonilo, n-decilo; más preferentemente alquilo C_1 - C_4 tal como metilo, etilo, n-propilo, isopropilo, n-butilo, isobutilo, sec-butilo y terc-butilo; y especialmente metilo; y con muy particularmente preferencia hidrógeno.

R^1 puede ser hidrógeno o metilo. Con muy particularmente preferencia R^1 es metilo.

R^1 puede ser hidrógeno o metilo y R^2 puede ser hidrógeno.

Con muy particularmente preferencia, el ácido carboxílico etilénicamente insaturado empleado de fórmula general I es ácido metacrílico.

El monómero (B2b) es al menos un ácido dicarboxílico monoetilénicamente insaturado de fórmula general (HOOC) $R^3C=CR^4(COOH)$ (I) y/o $R^3R^4C=C(-(CH_2)_n-COOH)(COOH)$ (II).

También es posible utilizar mezclas de dos o más monómeros (B2b) diferentes. En el caso de (I) el monómero en cuestión puede estar en cada caso en la forma cis y/o en la forma trans. Los monómeros también se pueden emplear en forma de los correspondientes anhídridos carboxílicos u otros derivados de ácidos carboxílicos hidrolizables. Cuando los grupos COOH están situados en la forma cis es posible, con particular ventaja, utilizar anhídridos cítricos.

R^3 y R^4 independientemente entre sí son H o un radical alquilo de cadena lineal o ramificada, opcionalmente sustituido, que tiene de 1 a 20 átomos de carbono. Con preferencia, el radical alquilo tiene de 1 a 4 átomos de carbono. Más preferentemente, R^3 y/o R^4 son H y/o un grupo metilo. El radical alquilo puede también contener opcionalmente otros sustituyentes, siempre que no afecten de manera adversa a las propiedades de comportamiento del polímero o del procedimiento.

En el caso de la fórmula (I) otra posibilidad es que R^3 y R^4 juntos representen un radical alquileo que tiene de 3 a 20 átomos de carbono, el cual puede también opcionalmente estar además sustituido. Con preferencia, el anillo formado a partir del doble enlace y del radical alquileo comprende 5 o 6 átomos de carbono. Ejemplos de radicales alquileo comprenden en particular un radical 1,3-propileno o un radical 1,4-butileno, el cual puede también contener otros grupos alquilo como sustituyentes; n es un entero de 0 a 5, con preferencia de 0 a 3 y muy preferentemente 0 o 1.

Ejemplos de monómeros (B2b) adecuados de fórmula (I) comprenden ácido maleico, ácido fumárico, ácido metilfumárico, ácido metilmaleico, ácido dimetilmaleico y también, si resulta adecuado, los correspondientes anhídridos cíclicos. Ejemplos de fórmula (II) comprenden ácido metilenmalónico y ácido itacónico. Se da preferencia al uso de monómeros de fórmula (I), con una preferencia particular al uso de ácido maleico y/o anhídrido maleico.

La cantidad de todos los ácidos carboxílicos insaturados (B2) juntos es de 4 a 40% en peso, con preferencia de 20 a 30% en peso.

Además de los monómeros (B1) y (B2) es posible opcionalmente utilizar uno o más monómeros etilénicamente insaturados (B3) copolimerizables con (B1) y (B2). A parte de estos no se utilizan otros monómeros.

Los monómeros (B3) sirven para sintonizar de forma precisa las propiedades del copolímero. Como es lógico, se pueden emplear también dos o más monómeros (B3) diferentes. Los mismos pueden ser seleccionados por el experto en la materia de acuerdo con las propiedades deseadas del copolímero.

Ejemplos de monómeros (B3) comprenden olefinas, en particular -olefinas tales como propileno, 1-buteno, 1-hexeno, 1-octeno, 1-deceno o 1-dodeceno, estireno u otras olefinas tal como 2-buteno o isobuteno, además uno o más ésteres de alquilo C_1 - C_{10} o ésteres de ω -hidroxi-alquileo C_2 - C_{10} de un ácido carboxílico C_3 - C_{10} etilénicamente insaturado, tales como acrilato de metilo, acrilato de etilo, metacrilato de metilo, metacrilato de etilo, acrilato de n-butilo, (met)acrilato de 2-hidroxietilo, (met)acrilato de 2-etilhexilo o metacrilato de n-butilo, por ejemplo. Otros ejemplos incluyen monómeros monoetilénicamente insaturados que comprenden grupos P, tal como ácido vinilfosfónico.

La cantidad de monómeros adicionales (B3) es de 0 a 30% en peso, con preferencia de 0 a 9% en peso y muy preferentemente de 0 a 4% en peso. Muy preferentemente, los monómeros (B3) no están presentes.

En general, el ligante polimérico (B) tiene una velocidad de flujo en estado fundido (MFR) del orden de 1 a 150 g/10 min, con preferencia de 5 a 20 g/10 min, más preferentemente de 7 a 13 g/10 min, medida a 160° C bajo una carga de 325 g de acuerdo con EN ISO 1133.

En general, el ligante polimérico (B) puede tener un índice de acidez del orden de 30 a 190 mg KOH/g cera, con preferencia de 155 a 180 mg KOH/g cera, determinado de acuerdo con DIN EN 2114.

En general, el intervalo de fusión del ligante polimérico (B) es del orden de 60 a 110° C, con preferencia del orden de 65 a 90° C, determinado por DSC de acuerdo con DIN 51007.

En general, la densidad del ligante polimérico (B) es del orden de 0,89 a 0,99 g/cm³, con preferencia de 0,89 a 0,96 g/cm³, determinada de acuerdo con DIN 53479.

5 Los ligantes poliméricos usados en la invención (B) de etileno (B1), ácidos carboxílicos etilénicamente insaturados (B2) y opcionalmente otros comonómeros (B3), se pueden preparar convenientemente mediante copolimerización iniciada por radicales libres bajo condiciones de alta presión, tal como en autoclaves agitados a elevada presión o en reactores tubulares a elevada presión, por ejemplo, y preferentemente en combinaciones de autoclaves agitados a elevada presión y reactores tubulares a elevada presión. Los autoclaves agitados a elevada presión son conocidos
10 per se: una descripción puede encontrarse en Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, 5th edition, entry heading: Waxes, Vol. A 28, pp. 146 ff., Verlag Chemie Weinheim, Basle, Cambridge, New York, Tokyo, 1996. La relación longitud/diámetro en dichos autoclaves es predominantemente del orden de 5:1 a 30:1, con preferencia de 10:1 a 20:1. Los reactores tubulares a elevada presión que igualmente es posible utilizar aquí se describen de manera similar en Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, 5th edition, entry heading: Waxes, Vol. A 28, pp.
15 146 ff., Verlag Chemie Weinheim, Basle, Cambridge, New York, Tokyo, 1996.

Condiciones de presión adecuadas para la copolimerización son de 500 a 4.000 bares, con preferencia de 1.500 a 2.500 bares. Las condiciones de este tipo son referidas también a continuación como elevada o alta presión.

Las temperaturas de reacción son del orden de 170 a 300° C, con preferencia del orden de 195 a 280° C.

20 La copolimerización se puede efectuar en presencia de un regulador. Los reguladores adecuados son conocidos para el experto en la materia. Ejemplos han sido descritos en WO 2007/009909, página 8, línea 18 a página 9, línea 4.

Los iniciadores que se pueden emplear para la polimerización por radicales libres son los iniciadores de radicales libres típicos tales como peróxidos orgánicos, oxígeno o compuestos azo, por ejemplo. También son adecuadas las mezclas de dos o más iniciadores de radicales libres. Ejemplos han sido descritos en WO 2007/009909, página 9,
25 línea 10 a página 10, línea 16.

Los comonómeros (B1), (B2) y opcionalmente (B3) se dosifican habitualmente de forma conjunta o por separado. Los comonómeros (B1), (B2) y opcionalmente (B3) pueden ser comprimidos en un compresor a la presión de polimerización. En otra modalidad del método de la invención, los comonómeros se ponen primeramente, por medio de una bomba, a una presión incrementada de, por ejemplo, 150 a 400 bares, con preferencia 200 a 300 bares y en particular 260 bares, y luego se ponen, por medio de un compresor, a la presión de polimerización real.
30

La proporción de los comonómeros (B1), (B2) y opcionalmente (B3) en el caso de una adición dosificada en general no corresponde exactamente a la proporción de las unidades en el ligante polimérico (B) puesto que los ácidos carboxílicos etilénicamente insaturados se incorporan normalmente de manera más fácil en el ligante polimérico (B) que el etileno.

35 La copolimerización puede efectuarse en ausencia y en presencia de disolventes. Ejemplos de disolventes adecuados incluyen tolueno, isododecano e isómeros de xileno.

El ligante polimérico (B) se emplea en forma de su dispersión acuosa. Con preferencia, se prepara una dispersión acuosa del ligante (B) en una etapa separada y dicha dispersión acuosa se emplea para preparar la formulación aquí descrita. Sin embargo, también es posible aislar el ligante (B) como un sólido después del procedimiento de polimerización y emplearlo como un sólido para la formulación pesticida.
40

El ligante polimérico (B) usado como aquí se describe puede ser al menos parcialmente neutralizado, por ejemplo con hidróxido y/o carbonato y/o bicarbonato de metal alcalino, por ejemplo, hidróxido sódico, hidróxido potásico, carbonato sódico, carbonato potásico, bicarbonato sódico, bicarbonato potásico, hidróxido de litio o preferentemente con una o más aminas, tales como, por ejemplo, amoniaco y aminas orgánicas, tales como, por ejemplo, alquilaminas, N-alquiletanolaminas, alcanolaminas y poliaminas. Las siguientes pueden ser mencionadas a modo de ejemplo para las alquilaminas: trietilamina, dietilamina, etilamina, trimetilamina, dimetilamina, metilamina, piperidina y morfolina. Aminas preferidas son monoalcanolaminas, N,N-dialquilalcanolaminas, N-alquilalcanolaminas, dialcanolaminas, N-alquilalcanolaminas y trialcanolaminas que tienen en cada caso de 2 a 18 átomos de carbono en el radical hidroxialquilo y, si resulta adecuado, en cada caso, de 1 a 6 átomos de carbono en el radical alquilo, con preferencia de 2 a 6 átomos de carbono en el radical alcanol y, si resulta adecuado, 1 o 2 átomos de carbono en el radical alquilo. Son muy particularmente preferidos etanolamina, dietanolamina, trietanolamina, metildietanolamina, n-butildietanolamina, N,N-dimetiletanolamina y 2-amino-2-metilpropan-1-ol. Se prefieren muy particularmente amoniaco y N,N-dimetiletanolamina. Las siguientes pueden ser mencionadas a modo de ejemplo como poliaminas: etilendiamina, tetrametiletilendiamina (TMEDA), dietilentriamina y trietilentetramina.
45
50

55 Con preferencia, el ligante polimérico (B) se neutraliza parcialmente, es decir, se neutraliza al menos un tercio, más preferentemente al menos 60 moles%, de los grupos carboxilo y, por ejemplo, hasta 99 moles% de los grupos

carboxilo del ligante (B).

Además, es posible usar al menos un surfactante como un agente auxiliar para la dispersión o emulsión del ligante (B) en agua. En particular, el surfactante puede ser aniónico o preferentemente no iónico.

Ejemplos de surfactantes aniónicos comprenden sales alcalinas o amónicas de C₈ a C₁₂.

- 5 En particular se prefieren los surfactantes no iónicos que incluyen, pero no de forma limitativa, alcoholes C₁₀-C₃₀ alcoxilados, que preferentemente comprenden de 3 a 100 moles de óxidos de alquileo C₂-C₄, y en particular alcoxilatos oxo- o alcoholes grasos. Ejemplos de alcoxilatos muy preferidos comprenden



- 10 $n\text{-C}_{18}\text{H}_{37}\text{O}-(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_{60}\text{-H},$



- 15 $n\text{-C}_{16}\text{H}_{33}\text{O}-(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_{70}\text{-H},$



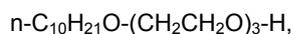
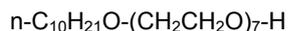
- 20 $n\text{-C}_{13}\text{H}_{27}\text{O}-(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_{70}\text{-H},$



- 25 $n\text{-C}_{12}\text{H}_{25}\text{O}-(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_{11}\text{-H},$



- 30 $n\text{-C}_{30}\text{H}_{61}\text{O}-(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_8\text{-H},$



- 35 incluyendo cualesquiera mezclas de los mismos, en donde los índices deberán ser entendidos de la manera usual como un número medio.

Las dispersiones del ligante polimérico (B) se pueden preparar mezclando el ligante (B), agua y opcionalmente surfactantes y/o bases a temperaturas de al menos 70° C.

Componente disolvente (C)

Con preferencia solo se emplea agua como disolvente para la formulación. Sin embargo, se pueden emplear además cantidades menores (por ejemplo, menos de 50% en peso) de disolventes orgánicos miscibles con agua. Dichos disolventes adicionales pueden ser útiles para mejorar la humectación de las superficies a tratar o para mejorar la solubilidad/dispersabilidad de un pesticida hidrófobo u otros componentes de la formulación. Ejemplos de disolventes adicionales comprenden alcoholes miscibles en agua, por ejemplo monoalcoholes tales como metanol, etanol o propanol, alcoholes superiores tal como etilenglicol o poliéter polioles y éter alcoholes tal como butilglicol o metoxipropanol. Si se emplea una mezcla acuosa, la mezcla comprende preferentemente al menos 65%, más preferentemente al menos 80% y muy preferentemente al menos 95% en peso de agua. Las cifras están basadas en cada caso en la cantidad total de todos los disolventes.

10 Componentes adicionales (D)

En función del uso proyectado del material inerte a tratar, la formulación de acuerdo con la presente invención puede comprender además uno o más componentes seleccionados entre conservantes, detergentes, cargas, modificadores del impacto, agentes anti-empañamiento, agentes expansionantes, clarificantes, agentes nucleantes, agentes de acoplación, agentes realzadores de la conductividad (antiestáticos), estabilizantes tales como antioxidantes, barredores de radicales que contienen carbono y oxígeno y agentes para la descomposición de peróxidos y similares, ignífugos, agentes desprendedores de moho, agentes que tienen propiedades de protección frente a UV, agentes esparcidores, agentes anti-bloqueantes, agentes anti-migración, agentes formadores de espuma, y agentes anti-suciedad, espesantes, además biocidas, agentes humectantes, plastificantes y agentes formadores de película, adhesivos o agentes anti-adhesivos, agentes abrillantadores ópticos (blanqueo fluorescente), pigmentos y colorantes.

En una modalidad preferida, la formulación aquí descrita comprende además al menos un pigmento y/o al menos un colorante.

Se pueden emplear surfactantes para estabilizar el pesticida (A) y/o el ligante polimérico (B) en la formulación. En particular se prefieren los surfactantes aniónicos y/o no iónicos. Ejemplos típicos ya han sido mencionados anteriormente.

Agentes antiespumantes adecuados son, por ejemplo, agentes antiespumantes a base de silicio. Agentes protectores frente a UV adecuados para proteger pesticidas 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 por grupos 2-ciano), derivados de pirazolina, 1,1'-bifenil-4,4'-bis-2-(metoxifenil)-etenilo u otros agentes protectores frente a UV. Abrillantadores ópticos adecuados son los derivados de dihidroquinolinona, derivados de 1,3-diarilpirazolina, pirenos, amidas de ácido naftálico, 4,4'-diestirilbifenileno, ácidos 4,4'-diamino-2,2'-estilbeno disulfónicos, derivados de cumarina y sistemas de benzoxazol, bencisoxazol o bencimidazol que están enlazados por puentes -CH=CH-, u otros agentes para el blanqueamiento fluorescente.

Los pigmentos típicos que pueden ser utilizados en la formulación aquí descrita son pigmentos que se emplean en procedimientos de teñido o estampación con pigmentos o que se aplican para la coloración de materiales plásticos.

Los pigmentos pueden ser inorgánicos u orgánicos en su naturaleza química. Los pigmentos inorgánicos se emplean principalmente como pigmentos blancos (por ejemplo, dióxido de titanio en forma de rutilo o anatasa, ZnO, creta) o pigmentos negros (por ejemplo, negro de humo). También se pueden emplear pigmentos inorgánicos de color pero los mismos no son preferibles debido a sus potenciales peligros toxicológicos. Para impartir color, se prefieren los pigmentos o colorantes orgánicos. Los pigmentos orgánicos pueden ser pigmentos de tipo mono o disazo, naftol, benzimidazolona, (tio)indigoide, dioxazina, quinacridona, ftalocianina, isoindolinona, perileno, perinona, complejo metálico o diceto pirrol pirrol. Los pigmentos se pueden emplear en forma de polvo o líquido (es decir, como una dispersión). Ejemplos preferidos 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 adecuados son ya conocidos para el experto en la materia.

Colorantes típicos que pueden ser utilizados en la presente invención son los colorantes a la tina, colorantes catiónicos y colorantes dispersos en forma de polvo o líquido. Es preferible emplear la forma de pigmento a la tina. Los colorantes a la tina pueden ser del tipo indantrona, por ejemplo, C.I. Vat Blue 4, 6 o 14; o del tipo flavantrona, por ejemplo, C.I. Vat Yellow 1; o del tipo pirantrona, por ejemplo, C.I. Vat Orange 2 y 9; o del tipo isobenzantrona (isoviolantrona), por ejemplo, C.I. Vat Violet 1; o del tipo dibenzantrona (violantrona), por ejemplo 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 antraquinona carbazol, por ejemplo 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; o del tipo benzantrona acridona, por ejemplo, C.I. Vat Green 3 y 13 y C.I. Vat Black 25; o del tipo antraquinona oxazol, por ejemplo, C.I. Vat Red 10; o del tipo diimida de ácido perilentetracarbónico, por ejemplo, C.I. Vat Red 23 y 32; o derivados de imidazol, por ejemplo, C.I. Vat Yellow 46; o derivados de aminotriazina, por ejemplo, C.I. Vat Blue 66. Otros colorantes a la tina adecuados son ya conocidos para el experto en la materia. El experto en la materia conoce también colorantes dispersos y catiónicos típicos.

Preparación de la formulación

La formulación aquí descrita se puede formar mezclando todos los ingredientes entre sí con agua y opcionalmente otros disolventes utilizando agregados de mezcla y/o dispersión adecuados. En general, la formulación se forma a una temperatura de 10 a 70° C, con preferencia 15 a 50° C, más preferentemente 20 a 40° C.

- 5 Es posible emplear pesticida sólido (A), polímero sólido (B) y opcionalmente otros aditivos (D) y dispersarlos en el componente disolvente (C).

Sin embargo, es preferible usar dispersiones del ligante polimérico (B) en agua, así como formulaciones del pesticida (A) en agua que se han preparado con anterioridad por separado. Dichas formulaciones separadas pueden contener otros aditivos para estabilizar (A) y/o (B) en las respectivas formulaciones, cuyos otros aditivos son comercialmente disponibles. En la segunda etapa del procedimiento se añaden dichas formulaciones en bruto y opcionalmente cualesquiera otros componentes disolventes adicionales (C).

- 10

También son posibles combinaciones, es decir, empleando una dispersión pre-formada de (A) y/o (B) y mezclarla con sólido (A) y/o (B).

- 15 Una dispersión del ligante polimérico (B) puede ser una dispersión previamente preparada realizada ya por el fabricante de productos químicos.

Sin embargo, también es posible utilizar dispersiones "hechas a mano", es decir, dispersiones preparadas a pequeña escala por el usuario final. Dichas dispersiones se pueden preparar proporcionando una mezcla de 20% aproximadamente del ligante (B) en agua, añadiendo una base tal como amoníaco, una amina o KOH, calentando la mezcla a una temperatura de 90 a 100° C y agitando intensivamente la mezcla durante varias horas.

- 20 Es posible preparar la formulación como un producto final de manera que pueda ser utilizado fácilmente por el usuario final para el procedimiento de acuerdo con la presente invención.

Sin embargo, también es posible como es lógico preparar un concentrado, el cual puede ser diluido por el usuario final con disolvente adicional (D) a la concentración deseada para su uso.

Además, puede ser posible transportar la formulación al usuario final como un kit que comprende al menos

- 25
- un primer componente que comprende al menos un pesticida (A); y
 - un segundo componente que comprende al menos un ligante polimérico (B).

Otros aditivos (D) pueden constituir un tercer componente separado del kit o pueden estar ya mezclados con los componentes (A) y/o (B).

- 30 El usuario final puede preparar la formulación para su uso solo añadiendo agua a los componentes del kit y mezclando.

Los componentes del kit pueden estar en forma de una composición seca tal como un polvo, una cápsula, un comprimido o un comprimido efervescente. Los pesticidas adecuados en forma seca son disponibles como comprimidos efervescentes o polvos humectables que pueden disolverse fácilmente para formar una formulación homogénea mediante agitación manual.

- 35 Los componentes del kit pueden ser formulaciones en agua o mezclas disolventes acuosas. Como es lógico, es posible combinar una formulación acuosa de uno de los componentes con una formulación seca del otro u otros componentes.

En una modalidad preferida de la invención el kit comprende

- 40
- una formulación del pesticida (A) y opcionalmente disolvente (C); y
 - una segunda formulación separada de al menos un ligante polimérico (B), un componente disolvente (C) y opcionalmente componentes (D).

Concentraciones de los componentes

Las concentraciones de los componentes (A), (B), (C) y opcionalmente (D) serán elegidas por el experto en la materia en función de la técnica a utilizar para la impregnación.

- 45 En general, la cantidad de pesticida (A) puede ser de hasta 50% en peso, con preferencia 20 a 50% basado en la cantidad de todos los componentes (A), (B) y (D) juntos, es decir, todos los componentes a excepción del disolvente acuoso (C).

La cantidad de ligante polimérico (B) puede ser del orden de 40 a 90% basado en la cantidad de todos los componentes (A), (B) y (D) juntos.

5 Si están presentes, en general la cantidad de componentes adicionales (D) es de 0,1 a 40%, preferentemente de 0,5% a 35% basado en la cantidad de los componentes (A), (B) y (C) juntos. Si están presentes, las cantidades adecuadas de pigmentos y/o colorantes son en general de 0,01 a 20% en peso, con preferencia de 0,1 a 10% en peso, más preferentemente de 0,2 a 5% en peso, basado en (A), (B) y (D).

Una formulación típica lista para su uso en los procedimientos de impregnación comprende de 0,01 a 2%, con preferencia de 0,1 a 1% de los componentes (A), (B) y opcionalmente (D), estando constituida la cantidad residual por el disolvente acuoso (C).

10 Una concentración típica de un concentrado a ser diluido por el usuario final puede comprender de 10 a 50% de los componentes (A), (B) y opcionalmente (D), estando constituida la cantidad residual por el disolvente acuoso (C).

Método de impregnación

15 El objetivo de la invención es controlar una variedad de plagas, tales como garrapatas, cucarachas, ácaros, pulgas, piojos, sanguijuelas, moscas comunes, mosquitos y otros insectos que vuelan y se arrastran por tratamiento de materiales inertes con pesticidas y ligantes poliméricos.

El ligante polimérico une los pesticidas preferentemente a la superficie de dichos materiales inertes y asegura un efecto a largo plazo. El uso del ligante reduce la eliminación del pesticida de los materiales inertes debido a efectos medioambientales tales como lluvia o debido al impacto humano sobre el material inerte tal como el lavado y/o limpieza del mismo.

20 El material inerte puede ser cualquier tipo de material inerte. Ejemplos incluyen edificios, cuero, adaptaciones sintéticas de cuero, géneros de felpa, láminas, papeles metalizados y material para envasar, madera, revestimientos de paredes, alfombras.

25 En el contexto de la presente invención, el material inerte es un material de tela o un material de malla. El material de tela o el material de malla puede estar constituido por una variedad de fibras naturales y sintéticas, también como mezclas textiles en forma tejida o no tejida, como artículos de punto o fibras. Las fibras naturales son, por ejemplo, algodón, lana, seda, yute o cáñamo. Las fibras sintéticas pueden estar constituidas por poliamidas, poliésteres, poliacrilonitros, poliolefinas, por ejemplo polipropileno o polietileno, Teflón y mezclas de fibras, por ejemplo mezclas de fibras sintéticas y naturales. Como material de fibra se prefieren las poliamidas, poliolefinas y poliésteres. Especialmente preferido es el tereftalato de polietileno. Sumamente preferidas son las mallas constituidas por poliéster, especialmente tereftalato de polietileno.

30 El material de tela puede estar en forma de cobertores, por ejemplo colchones, almohadas, edredones, cojines, cortinas, recubrimientos para paredes, forros para paredes y pantallas para ventanas y puertas. Otros materiales de tela típicos son tiendas de campaña, esterillas, prendas de vestir, tales como calcetines, pantalones, camisetas, es decir, preferentemente prendas de vestir utilizadas en zonas del cuerpo expuestas a mordeduras por insectos y similares. Los materiales de malla son, por ejemplo, aquellos utilizados como mallas para cubrir camas, por ejemplo mallas anti-mosquitos, o aquellos utilizados para recubrimientos. Otras aplicaciones son las mallas móviles para la protección de humanos y animales contra insectos de bajo vuelo portados por el aire. Las telas o mallas se pueden emplear para envolver sacos, recipientes de comida y productos alimenticios, protegiendo así al material frente al ataque por insectos, pero evitando el contacto directo con las mallas o telas que han sido tratadas con insecticidas.

35 Se pueden emplear papeles metálicos o lonas que han recibido el tratamiento en todos aquellos alojamientos para seres humanos que son habitados permanente o temporalmente, tales como campos de refugiados.

La presente invención es particularmente adecuada para la impregnación de mallas de poliéster para su uso como mallas anti-mosquitos.

45 El método de impregnación no queda limitado a una tecnología específica de tratamiento. La impregnación se puede efectuar sumergiendo el material inerte en la formulación o pulverizando la formulación sobre la superficie del material inerte. Después del tratamiento, el material inerte tratado puede ser secado simplemente a temperatura ambiente.

50 El ligante polimérico (B) usado en el método de acuerdo con la presente invención no requiere secado a temperaturas más elevadas, reticulación u otras etapas de tratamiento posterior, si bien queda dentro del alcance de la invención, como es lógico, la realización de dichas etapas adicionales. Incluso después del secado a temperatura ambiente, el ligante (B) proporciona una unión suficiente del pesticida a la superficie del material inerte.

55 En consecuencia, no se necesita una tecnología sofisticada para la impregnación y, por tanto, el procedimiento de impregnación puede ser realizado por el propio usuario final a pequeña escala. Por ejemplo, un usuario final habitual puede impregnar una malla anti-mosquitos por sí mismo, por ejemplo dentro de su casa, empleando la formulación de acuerdo con la presente invención. Para esa finalidad, resulta particularmente ventajoso utilizar el kit de

impregnación de acuerdo con la presente invención.

La formulación de la presente invención se puede aplicar a materiales de tela o malla antes de conformarlos a los productos requeridos, es decir, todavía en forma de hilo o en forma de lámina, o bien después de la formación de los productos relevantes.

5 En el caso de telas y/o mallas, en una modalidad preferida, la presente invención se refiere a un procedimiento para la impregnación de materiales de tela y/o malla que comprende las siguientes etapas:

a) tratar la tela y/o malla con la formulación acuosa de acuerdo con la presente invención por cualquiera de las etapas de procesado seleccionadas del grupo consistente en

(a1) pasar el material de tela o malla a través de la formulación; o

10 (a2) poner en contacto el material de tela o malla con un rodillo que está parcial o totalmente sumergido en la formulación y arrastrar la formulación hacia el lado del material de malla o tela que está en contacto con el rodillo, o

(a3) sumergir el material en la formulación; o

(a4) pulverizar la formulación sobre el material de tela o malla; o

(a5) aplicar la formulación por medio de un pincel o brocha sobre o dentro del material de tela o malla; o

15 (a6) aplicar la formulación como una espuma; o

(a7) revestir la formulación sobre el material de tela o malla;

b) opcionalmente retirar la formulación en exceso escurriendo el material entre rodillos o por medio de una rasqueta;

y

c) secar el material de tela o malla.

20 En el caso de materiales en bruto que contienen residuos de procedimientos de producción precedentes, por ejemplo, aprestos, agentes de acabado por centrifugado, otros auxiliares y/o impurezas, puede ser beneficioso efectuar una etapa de lavado antes de la impregnación.

Concretamente, los siguientes detalles son importantes para las etapas a), b) y c).

Etapas a1)

25 La formulación se aplica pasando la tela o malla a través de la formulación acuosa. Dicha etapa ya es conocida por el experto en la materia como fulardeo. En una modalidad preferida, la tela o malla se sumerge por completo en la formulación acuosa bien en una artesa que contiene el baño o la tela, o bien se pasa la malla a través de la formulación que se mantiene entre dos rodillos horizontalmente orientados. De acuerdo con la invención, el material de tela o malla se puede pasar a través de la formulación, o bien la formulación se puede pasar a través de la tela o
30 malla. La cantidad de absorción de la formulación se verá influenciada por la estabilidad de baños concentrados, la necesidad de una distribución igualada, la densidad de la tela o malla y del deseo de ahorrar costes de energía en las etapas de secado y curado. Las absorciones de baño usuales pueden ser de 40 a 150% respecto al peso de material. El experto en la materia es familiar con la determinación del valor óptimo. Se prefiere la etapa a1) para impregnar el material en ancho abierto que más tarde se adapta a las mallas. Para la producción a pequeña escala o
35 re-impregnación de las mallas no tratadas, puede ser suficiente el uso de un simple rodillo de mano.

Etapas a2)

Además es posible aplicar la formulación acuosa sobre el material de tela o malla mediante un rodillo que está parcialmente sumergido en la solución o emulsión o dispersión, aplicando así la solución o emulsión o dispersión al
40 lado del material de género o malla que está en contacto con el rodillo (contacto suave o de beso con el rodillo). Mediante este método es posible impregnar solo uno de los lados del material de tela o malla, lo cual resulta ventajoso si, por ejemplo, ha de evitarse el contacto directo de la piel humana con el material tratado con insecticida.

La impregnación del material de tela o malla en la etapa a1), a2) o a3) se efectúa normalmente a temperaturas de 10 a 70° C, con preferencia de 15 a 50° C, más preferentemente de 20 a 40° C.

Etapas a4)

45 La pulverización se puede aplicar en procedimientos continuos o discontinuos en máquinas textiles adecuadas equipadas con un dispositivo de pulverización, por ejemplo en lavadoras/extractores de prendas de vestir con cavidad abierta. Dicha instalación resulta especialmente adecuada para impregnar mallas ya fabricadas.

Etapa a6)

5 Una espuma comprende menos agua que la solución o emulsión mencionada anteriormente. Por tanto, el procedimiento de secado puede ser muy corto. El tratamiento puede efectuarse inyectando gas o mezclas de gases (por ejemplo, aire) en la misma. La adición de surfactantes, preferentemente con propiedades formadoras de película, puede ser necesario. Surfactantes adecuados y la instalación técnica requerida son ya conocidos por el experto en la materia.

Etapa a7)

El procedimiento de revestimiento puede efectuarse con preferencia según un procedimiento con rasqueta. Las condiciones del procedimiento son ya conocidas para el experto en la materia.

10 Etapa b)

15 La solución o emulsión en exceso se separa normalmente escurriendo la tela o malla, preferentemente pasando el material de tela o malla a través de rodillos como es conocido en la técnica y consiguiendo así una absorción de baño definida. El baño que ha sido separado por escurrido puede ser reutilizado. Alternativamente, la solución acuosa o emulsión acuosa o dispersión acuosa en exceso puede separarse mediante centrifugado o aspiración en vacío.

Etapa c)

20 El secado se puede efectuar a temperatura ambiente. En particular, se puede efectuar un secado pasivo en climas secos y calientes. Como es lógico, el procedimiento de secado puede ser acelerado aplicando temperaturas elevadas. El procedimiento de secado activo puede ser efectuado normalmente durante la elaboración a elevada escala. El secado se efectúa en general a temperaturas por debajo de 200° C. Temperaturas preferidas son de 50 a 170° C, más preferentemente de 60 a 150° C. La elección de la temperatura viene determinada por la estabilidad térmica del insecticida en la formulación y por la estabilidad térmica del material inerte impregnado.

25 Para el método de acuerdo con la invención se puede emplear una formulación acuosa que comprende al menos un pigmento y/o al menos un colorante, de manera que el material de tela o malla no solo se impregna con el pesticida, sino además también se colorea al mismo tiempo.

El procedimiento descrito da lugar a un material inerte impregnado. Por tanto, en otra modalidad, la presente invención se refiere a un material inerte impregnado que comprende al menos un pesticida (A) y al menos un ligante polimérico (B).

30 Con preferencia, el material inerte es un material de malla o tela y preferentemente el pesticida (A) es un insecticida y/o repelente. Con anterioridad ya se han mencionado insecticidas y/o repelentes preferidos, ligantes poliméricos (B) y materiales impregnados para los materiales de malla o tela.

35 Una cantidad típica de insecticida y/o repelente en la malla o tela impregnada es de 0,01 a 10% (peso en seco) del peso (seco) del material de tela o malla, dependiendo de la eficiencia insecticida del insecticida, o bien de la eficiencia del repelente. Una cantidad preferida está comprendida entre 0,05 y 5% en peso del material de tela o malla en función del insecticida y/o repelente. Para un piretroide tal como deltamethrin o alphacypermethrin, las cantidades preferidas están comprendidas entre 0,08 y 3,5% del peso del material de tela o malla. Para un piretroide tal como permethrin o ethofenprox la cantidad preferida es de 0,1 a 6%.

40 Una cantidad típica para el ligante polimérico (B) es de 0,01 a 10% en peso (peso en seco) del peso (seco) del material de tela o malla. Como una regla general, la relación en peso entre insecticida y ligante (B) deberá ser aproximadamente constante con un valor que depende de la capacidad insecticida y migratoria del insecticida. Es decir, cuanto mayor sea la cantidad de insecticida mayor será también la cantidad de ligante (B). Cantidades preferidas de ligante (B) son de 0,1 a 5% en peso, más preferentemente de 0,2 a 3% en peso del peso (seco) del material de tela o malla.

45 Con preferencia, el material de tela o malla impregnado comprende al menos un pigmento y/o al menos un colorante. La cantidad de pigmento o pigmentos y/o de ligante o ligantes es en general de 0,05 a 10% en peso, con preferencia de 0,1 a 5% en peso, más preferentemente de 0,2 a 3,5% en peso del peso (seco) del material de tela o malla.

Los materiales de tela o malla impregnados se pueden emplear para diversos fines.

50 En particular, dichos materiales de tela o malla impregnados se pueden emplear para la protección de seres humanos, animales y/o materiales frente a organismos perjudiciales. Por ejemplo, se pueden emplear como mallas anti-mosquitos. Las mallas anti-mosquitos impregnadas de acuerdo con la invención se pueden lavar varias veces sin una disminución importante de la actividad controladora de insectos.

Para la protección de materiales frente a organismos perjudiciales, los mismos se pueden envolver alrededor del

material a proteger o los materiales a proteger pueden ser cubiertos con el mismo.

5 Ejemplos de materiales a proteger comprenden cultivos y/o cultivos cosechados tales como, por ejemplo, tabaco, balas de tabaco u otros productos de tabaco que pueden ser protegidos frente a organismos perjudiciales durante la cosecha, secado, curado, transporte y almacenamiento. El método de acuerdo con la presente invención evita la necesidad de tratar tales cultivos a proteger directamente con pesticidas u otros productos químicos.

Además, las mallas pueden ser utilizadas para proteger animales en corrales y establos frente a insectos y otras plagas.

EJEMPLOS

Materiales usados

10 Mallas

Se utilizó material de malla comercial de fibras de PET (tereftalato de polietileno) cumpliendo con WHO-Roll Back Malaria "Specifications for netting materials" (Geneva, 2001).

Ligante polimérico (B)

15 Los ligantes poliméricos (B) fueron preparados de acuerdo con el procedimiento descrito en WO 2007/009909, páginas 18 a 20.

20 El contenido en ácido metacrílico de los ligantes poliméricos se determinó por valoración (índice de acidez). El índice de acidez del ligante polimérico se determinó valorimétricamente de acuerdo con DIN 53402. El consumo de KOH corresponde al contenido en ácido metacrílico del copolímero de etileno. La densidad se determinó de acuerdo con DIN 53402. El intervalo de fusión se determinó por DSC (calorimetría de exploración diferencial, termografía diferencial) de acuerdo con DIN 51007.

Se prepararon dos ligantes poliméricos diferentes:

Muestra I: 73% en peso de etileno, 27% en peso de ácido metacrílico

Muestra II: 92% en peso de etileno, 8% en peso de ácido metacrílico

Dispersión A (base: Muestra I):

25 En un autoclave de 2 litros con un agitador de tipo ancla se mezclaron y calentaron a 98° C, con agitación, 21,28 partes por ciento de muestra I, 3,57 partes por ciento de dietanolamina y 75,15 partes por ciento de agua desmineralizada. Después de 3 horas a 98°, se efectuó un enfriamiento a temperatura ambiente para obtener una emulsión acuosa de muestra I.

Dispersión B (base: Muestra I):

30 En un autoclave de 2 litros con un agitador de tipo ancla se mezclaron y calentaron a 98° C, con agitación, 25 partes por ciento de muestra I, 3,4 partes por ciento de amoniaco (25%) y 71,6 partes por ciento de agua desmineralizada. Después de 3 horas a 98°, se efectuó un enfriamiento a temperatura ambiente para obtener una emulsión acuosa de muestra I.

Dispersión C (base: Muestra II):

35 En un autoclave de 2 litros con un agitador de tipo ancla se mezclaron y calentaron a 140° C, con agitación, 20 partes por ciento de muestra II, 49,75 partes por ciento de agua desmineralizada, 0,05 partes de disulfuro sódico, 0,4 partes de KOH, 4,2 partes de un surfactante no iónico usual (oxoalcohol C₁₃ etoxilado con 2 unidades de óxido de etileno) y 2,6 partes de otro surfactante no iónico (oxoalcohol C₁₃ etoxilado con 10 unidades de óxido de etileno).
40 Después de 30 minutos a 140° C, se añadieron otras 25 partes de agua y la mezcla se agitó durante otra hora a 140°. Por último, se efectuó un enfriamiento a temperatura ambiente para obtener una emulsión acuosa de muestra II.

Ejemplo 1:

Técnica de inmersión

Formulación que comprende un ligante de acuerdo con la invención

45 Se sumergieron 125 g de malla producida a partir de hilo de poliéster texturado de 75 deniers que tiene una densidad de tela de 29,4 g/m² en un vaso de precipitado de 2 litros con 250 ml de dispersión A y agua adicional (comprendiendo 6,25 g de ligante (B)) y 1,77 g de una dispersión de alphacypermethrin en agua (contenido en sólidos: 10 g/l aproximadamente) y se molió manualmente durante 5 minutos en el baño de tratamiento. La malla absorbe totalmente el líquido de tratamiento. Luego se retiró del baño de precipitados y se dejó secar a temperatura

ambiente en posición plana sobre una superficie limpia. Concentración teórica de ingrediente activo (alphacypermethrin): $40 \text{ mg/m}^2 = 1,36 \text{ mg/g}$ (encontrada por análisis GC: $1,26 \text{ mg/g}$).

Ejemplo 2:

Técnica de fulardeo

5 Formulación que comprende un ligante de acuerdo con la invención

Muestras de malla producida a partir de hilo de poliéster texturado de 75 deniers que tiene una densidad de tela de $30,2 \text{ g/m}^2$ se impregnaron pasándolas a través de 300 ml de un baño de tratamiento preparado a partir de la dispersión A y agua adicional (comprendiendo $17,86 \text{ g}$ de ligante sólido) y $5,18 \text{ g}$ de una dispersión de alphacypermethrin en agua (contenido en sólidos: 10 g/l aproximadamente). El líquido en exceso se separó por escurrido pasando las muestras entre rodillos de manera que se consiguió una absorción en húmedo de 80% (basado en el peso de la tela). Las muestras impregnadas se secaron a temperatura ambiente.

Ejemplo 3:

Técnica de fulardeo

Formulación que comprende un ligante de acuerdo con la invención

15 Se utilizó el procedimiento del ejemplo 2 pero empleando la dispersión B (comprendiendo 15 g de ligante sólido).

Ejemplo 4:

Aplicación por pulverización

Formulación que comprende un ligante de acuerdo con la invención

20 Mallas cosidas de tamaño familiar estándar 3 ($160 \times 180 \times 150 \text{ cm}$), producidas a partir de hilo de poliéster texturado de 75 deniers, se cargaron en un lavador/extractor de carga por el extremo Milnor de 50 libras. El baño de tratamiento (dispersión A) se inyectó en la máquina a través de una boquilla pulverizadora por atomización de aire creando una niebla. El baño de tratamiento es absorbido por las mallas mientras las mismas giran y tamborean dentro del cilindro de la máquina. El tiempo de ciclo del tratamiento fue normalmente de 30 minutos. Una vez terminado el procedimiento de aplicación química, las mallas tratadas "húmedas" fueron transportadas desde el lavador/extractor a una secadora industrial y se secaron durante 30 minutos a 80° C .

Ejemplo comparativo 1:

Técnica de inmersión

Se utilizó el procedimiento del ejemplo 2 pero empleando en lugar de la dispersión II, una formulación que comprende una cera de parafina convencional (comprendiendo $1,98 \text{ g}$ de cera de parafina).

30 Método de ensayo

"Procedimiento de lavado Montpellier" (como se describe en el anexo World Health Organization PVC, 3/07/2002 "Evaluation of wash resistance of long-lasting insecticidal nets"). Se lavaron muestras de malla individualmente en vasos de precipitados que contienen $0,5 \text{ litros}$ de agua desionizada y 2 g/l de jabón (pH 10-11) a 30° C en un baño de agua sacudido durante 30 minutos a 155 movimientos por minuto.

35 Dado que no existen normas industriales respecto a procedimientos de lavado que imitan a los lavados a mano, la entidad solicitante ha adaptado un proceso de lavado estándar mediante el uso de la formulación de ensayo detergente IEC (que contiene detergentes aniónicos, no iónicos, zeolitas, aditivo inorgánico pero omitiendo el sistema de blanqueo) durante 30 minutos a 60° C en recipientes de metal que se someten a movimiento (tamboreo) y calentamiento. Este método imparte condiciones más severas que el lavado a mano respecto a temperatura, efectos emulsionantes y dispersantes, pero ejerce probablemente menos fricción sobre las mallas.

40 Procedimiento de ensayo: se emplearon dos bioensayos con 4 ensayos de réplica realizados sobre cada pieza: el bioensayo de 3 minutos en donde se fuerza el contacto de mosquitos Anopheles criados en el laboratorio con malla tratada durante 3 minutos y un periodo de retención de 24 horas antes de clasificar la mortalidad (como "% mortalidad").

45 La norma ya establecida para el ensayo ITN es con el uso de conos WHO (WHOPES 96.1): estructuras de conos de plástico transparente (diámetro $1,1 \text{ cm}$) con una pestaña plana alrededor del borde inferior y un agujero en el vértice. El procedimiento general consiste en asegurar el cono en la malla tratada, el lado de la pestaña a la malla, e introducir 5 mosquitos en el cono y tapar el agujero con algodón o un tapón. Para la actividad insecticida inherente, los insectos se dejan en el cono descansando sobre la malla durante 3 minutos y luego se retiran a un recipiente de

5 retención suministrado con azúcar y agua. Se reúnen mosquitos de 4 conos para proporcionar 20 o más insectos por cada recipiente de retención. Se pueden recoger entonces datos de abatimiento de insectos (KD) a partir de los mosquitos reunidos en tiempos predeterminados en 24 horas. Respecto a la velocidad de abatimiento, el mosquito se puede dejar en el cono y registrarse el tiempo hasta KD para cada mosquito individual hasta que el 6º de 11 insectos (media) queda abatido. Cada mosquito KD se retira a medida que resulta abatido para evitar el recuento de ese insecto en el caso de que vuele de nuevo. Todos los mosquitos se mantienen entonces como se ha descrito anteriormente durante un recuento KD de 24 horas. Los resultados se resumen en la tabla 1.

Tabla 1: Resultados del bioensayo

	Número de lavados	Resultado del bioensayo KD/MUERTOS
Ejemplo 1	0	100/100
	15	100/92
	20	100/90
Ejemplo 2	0	100/100
	15	100/92
	20	100/90
Ejemplo 3	0	100/88
	15	96/92
	20	98/94

REIVINDICACIONES

1. Procedimiento para la producción de materiales de tela y/o malla tratados con pesticidas mediante la impregnación de dichas mallas con una formulación que comprende al menos un pesticida y ligantes poliméricos y secado, en donde la formulación comprende al menos
- 5 (A) un pesticida,
- (B) un ligante polimérico disperso en la formulación acuosa con un peso molecular medio M_n de 1.500 a 20.000 g/mol, constituido por los siguientes monómeros
- (B1) de 60 a 95% en peso de etileno,
- 10 (B2) de 5 a 40% en peso de al menos un ácido carboxílico insaturado seleccionado del grupo consistente en
- (B2a) ácidos monocarboxílicos C_3 - C_{10} monoetilénicamente insaturados,
- y
- (B2b) ácidos dicarboxílicos C_4 - C_{10} monoetilénicamente insaturados,
- y
- 15 (B3) opcionalmente de 0 a 30% en peso de otros monómeros etilénicamente insaturados que son copolimerizables con (B1) y (B2),
- estando basadas las cantidades de monómeros, en cada caso, en la cantidad total de todos los monómeros empleados, y
- agua o una mezcla acuosa disolvente que comprende al menos 65% en peso de agua,
- 20 y en donde la impregnación se efectúa a temperaturas de 15 a 50° C.
2. Procedimiento según la reivindicación 1, en donde la impregnación se efectúa a temperaturas de 20 a 40° C.
3. Procedimiento según la reivindicación 1 o 2, en donde la cantidad de (B1) es de 70 a 80%, la cantidad de (B2) es de 20 a 30% y la cantidad de (B3) es de 0 a 9%.
4. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, en donde el monómero (B2) es ácido metacrílico.
- 25 5. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, en donde el pesticida (A) es un insecticida y/o un repelente.
6. Procedimiento según la reivindicación 5, en donde el insecticida se elige del grupo consistente en alphacypermethrin, cyfluthrin, deltamethrin, ethofenprox, permethrin o bifenthrine.
7. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6, en donde se emplea una mezcla de al menos
- 30 dos insecticidas y/o repelentes diferentes.
8. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 7, en donde la formulación comprende además componentes auxiliares (D) seleccionados del grupo consistente en conservantes, detergentes, cargas, modificadores del impacto, agentes anti-empañamiento, agentes expansionantes, clarificadores, agentes nucleantes, agentes de acoplamiento, agentes realzadores de la conductividad, antioxidantes, ignífugos, agentes
- 35 desprendedores de moho, agentes que tienen propiedades protectoras frente a UV, agentes de esparcido, agentes antibloqueantes, agentes anti-migración, agentes formadores de espuma, agentes anti-suciedad, espesantes, biocidas, agentes humectantes, plastificantes, agentes formadores de película, adhesivos o agentes anti-adhesivos, agentes de abrillantamiento óptico, pigmentos y colorantes.
9. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 8, en donde la cantidad de (A) es de 20 a 50% en peso y la cantidad de (B) es de 40 a 90% en peso, basado en la cantidad de los componentes (A), (B) y (D) juntos.
- 40 10. Procedimiento según la reivindicación 9, en donde la cantidad de auxiliares (D) es de 0,1 a 40% en peso basado en la cantidad de los componentes (A), (B) y (D) juntos.
11. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 10, en donde la formulación comprende al menos un surfactante, en una cantidad de 0,1 a 15% en peso respecto a la cantidad total de todos los componentes de la
- 45 formulación.

12. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 11, en donde el secado se efectúa a temperatura ambiente.
13. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 12, que comprende al menos las siguientes etapas:
- 5 a) tratar la tela y/o malla con la formulación acuosa de acuerdo con la presente invención por cualquiera de las etapas de procesado seleccionadas del grupo consistente en
- (a1) pasar el material de tela o malla a través de la formulación; o
- (a2) poner en contacto el material de tela o malla con un rodillo que está parcial o totalmente sumergido en la formulación y arrastrar la formulación hacia el lado del material de malla o tela que está en contacto con el rodillo, o
- (a3) sumergir el material en la formulación; o
- 10 (a4) pulverizar la formulación sobre el material de tela o malla; o
- (a5) aplicar la formulación por medio de un pincel o brocha sobre o dentro del material de tela o malla; o
- (a6) aplicar la formulación como una espuma; o
- (a7) revestir la formulación sobre el material de tela o malla;
- b) opcionalmente retirar la formulación en exceso escurriendo el material entre rodillos o por medio de una rasqueta;
- 15 y
- c) secar el material de tela o malla.
14. Procedimiento según la reivindicación 13, en donde la etapa a1) se efectúa sumergiendo completamente el material de tela y/o malla en la formulación acuosa, bien en una artesa que contiene la formulación acuosa o bien pasando la tela y/o malla a través de la formulación acuosa que se mantiene entre dos rodillos.
- 20 15. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 14, en donde el material a tratar es un material de malla.