

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 471 741**

21 Número de solicitud: 201232004

51 Int. Cl.:

A01N 25/34

(2006.01)

12

SOLICITUD DE PATENTE

A1

22 Fecha de presentación:

21.12.2012

43 Fecha de publicación de la solicitud:

26.06.2014

71 Solicitantes:

**ACONDICIONAMIENTO TARRASENSE (100.0%)
C/ de la Innovación, 2 - Parc Científic i Tecnològic
de Terrassa - Orbital 40
08225 Terrassa (Barcelona) ES**

72 Inventor/es:

**BORJA RODRÍGUEZ, Guadalupe;
FACCINI, Mirko;
AUBOUY, Laurent;
AMANTIA, David y
ARDANUY RASO, Mónica**

74 Agente/Representante:

PONS ARIÑO, Ángel

54 Título: **Procedimiento para la obtención de un tejido con efecto insecticida**

57 Resumen:

Procedimiento para la obtención de un tejido con efecto insecticida.

La presente invención se refiere a un procedimiento para la obtención de un tejido con efecto insecticida. Asimismo, la presente invención se refiere al uso de dicho tejido para confeccionar prendas y artículos textiles.

ES 2 471 741 A1

DESCRIPCIÓN

Procedimiento para la obtención de un tejido con efecto insecticida

- 5 La presente invención se refiere a un procedimiento para la obtención de un tejido con efecto insecticida. Por tanto, la invención se podría encuadrar en el campo de la industria textil.

ESTADO DE LA TÉCNICA ANTERIOR

- 10 En el estado de la técnica se han descrito algunos ejemplos donde se ha trabajado en la incorporación de agentes repelentes o insecticidas en tejidos. La prevención de insectos voladores como el mosquito, por su problemática asociada con la transmisión de enfermedades, es el campo más desarrollado. En la mayoría de casos se han aplicado soluciones repelentes o insecticidas directamente sobre la ropa (método de impregnación directa). Sin embargo, esta técnica tiene, principalmente, el problema de que el efecto no es persistente y, por tanto, el sistema requiere de la aplicación de un producto constantemente, lo que es poco práctico y costoso. Además la acción del agua (lavado del tejido) provoca la pérdida de su acción.

- 20 La permetrina es uno de los insecticidas de tipo piretroide recomendados por la Organización Mundial de la Salud (WHO, *World Health Organization*) para el tratamiento de mosquiteras. La permetrina actúa como repelente e insecticida frente a mosquitos y otros insectos. Aunque es altamente tóxico para insectos, es uno de los insecticidas menos tóxicos para personas y es el único producto calificado por la EPA (*Environmental Protection Agency*) para ser utilizado en aplicaciones textiles en Estados Unidos.

- 30 Este insecticida ha sido utilizado ampliamente durante décadas como repelente en tejidos mediante simple impregnación. El tejido se sumerge en una disolución que contiene el compuesto permetrina (*dipping*) o es pulverizado con dicha disolución (*spraying*), permitiendo la absorción del insecticida en la superficie de las fibras (método de absorción). Actualmente, hay distintas formulaciones comerciales en forma de *spray* que contienen permetrina para tratar la ropa.

- 35 Se han descrito métodos alternativos a la impregnación directa (Faulde, M. *International Journal of Medical Microbiology*, 2006, 296, 225-229) para la incorporación de este insecticida y otros tipos de insecticidas piretroide en tejidos, con el objetivo de aumentar la durabilidad del efecto insecticida o repelente. Estos métodos son los que se recogen a continuación:

- 40 Encapsulación del insecticida en matrices poliméricas (Método de recubrimiento polimérico: Hebeish, A. *The Journal of The Textile Institute*, 2010, 101 (7), 627-634, y *Research Journal of Textile and Apparel*, 2009, 13, 24-33.)

- 45 Se ha descrito la preparación de un tejido de algodón con efecto repelente frente a mosquitos mediante la inclusión de cipermetrina en un polímero. La formulación contiene un polímero de tipo acetato de polivinilo y DMDHEU (*dimethyldihydroxyethyleneurea*) como agente para realizar el *cross-linking*. El tratamiento de esta formulación sobre el tejido se realiza mediante dos técnicas, por impregnación y por recubrimiento de la superficie. El tejido resultante presenta actividad insecticida después de un lavado (retiene el 60% del knock-down para el método de impregnación y el 90% para el método de recubrimiento superficial). Cabe destacar que no se describe la durabilidad del tejido para un mayor número de lavados.

Asimismo, se ha descrito el uso de ciclodextrinas para incorporar el insecticida (Kim, A.L.. *Tropical Medicine and International Health*. 2005, 10, 1141-1150 y Abdel-Mohdy, F. A. *The*

Journal of the Textile Institute, 2009, 100 (8), 695–701.) Distintos fabricantes han desarrollado procesos en que el insecticida es incorporado al tejido mediante la adición de ciclodextrinas que forman un complejo con la molécula de insecticida. En el campo de las ciclodextrinas, también se ha descrito el uso de ciclodextrinas de tipo MCT- β -CD (*monochlorotriazinyl- β -cyclodextrin*) que se fijan primeramente en el tejido y, posteriormente, el insecticida permetrina es incorporado en el interior de las cavidades de la ciclodextrina. Los tejidos tratados mantienen una elevada cantidad de insecticida tras un lavado (71% respecto a la cantidad inicial) en comparación con el método de impregnación tradicional (30% respecto a la cantidad inicial) pero no se describe la durabilidad del efecto insecticida para un mayor número de lavados.

Por otro lado, se ha descrito el uso de la tecnología sol-gel para fijar ciclodextrinas en el tejido, que pueden encapsular agentes antimicrobianos o fragancias en su interior (Bhaskara-Amrit, U. R. *AUTEX Research Journal*, 2011, 11, 94-101 y Wang, C. X. *Applied Surface Science*, 2006, 252, 6348-6352.).

Actualmente, las mosquiteras tratadas con insecticidas de tipo piretroide son ampliamente utilizadas en países tropicales, particularmente en Asia, y son cada vez más populares en África, para reducir la malaria y mortalidad en niños. En general, de entre los distintos métodos desarrollados, el método por recubrimiento polimérico parece ser el más adecuado hasta el momento para el tratamiento de mosquiteras.

Faulde et al. han descrito el tratamiento de uniformes militares con permetrina mediante el método de recubrimiento polimérico (Journal of Medical Entomology, 2003, 40, 934-941), como alternativa al actual sistema utilizado para la impregnación de estos uniformes con permetrina (por simple inmersión o dipping method). Mediante este método, en que se utiliza el producto UTEXBEL®, se obtiene una mayor cantidad de permetrina residual en el tejido tras 100 lavados en comparación con el método de inmersión. (280 mg a.i./m² para el método de recubrimiento polimérico, 11-16 mg a.i./m² para el método de inmersión). Después de 100 lavados los tejidos tratados muestran eficacia biológica (knock-down) frente a larvas de mosquitos.

El producto UTEXBEL®, consiste en una solución basada en un acrilato y un elastómero. Se ha patentado su uso ya que permite mejorar la retención del insecticida (permetrina) en el tejido durante sucesivos lavados (cantidad inicial de permetrina: 2180 mg/m², cantidad tras 50 ciclos: 935 mg/m²).

Por otro lado, se han descrito otros procedimientos para mejorar la retención de permetrina en el tejido: la aplicación de permetrina en combinación con *Amylopectin* (US5252387) o la aplicación de permetrina y polivinilacetato (US5503918).

Asimismo, se ha desarrollado una tecnología para la aplicación de permetrina durante el proceso de fabricación del tejido denominada No Fly Zone™ que es un sistema basado en una resina, a través del cual la permetrina se encuentra entrecruzada en las fibras de una manera eficiente y que permite una durabilidad por encima de 25 lavados (83-87 % de retención después de 50 lavados). Este sistema puede ser aplicado sobre un amplio rango de tejidos: poliéster, nylon, algodón, lana, nomex. Los uniformes militares hechos con tejidos No Fly Zone® proporcionaron un 92,2-97,7% de protección frente a la picadura de mosquitos.

La tecnología sol-gel es útil para dotar de nuevas propiedades funcionales a tejidos (Mahlting. B. Textor, T. "Nanosols and Textiles" World Scientific Publishing Co: London.). Así pues, se ha descrito su uso para la encapsulación de aditivos tales como compuestos orgánicos, agentes bioactivos, biomoléculas, polímeros y partículas inorgánicas, ya que permite un fácil control sobre la porosidad y el grado de inmovilización de los agentes encapsulados.

Así pues, se han descrito formulaciones insecticidas comerciales basadas en permetrina para rociar la ropa (método de impregnación directa). Esta técnica es simple y actualmente ampliamente utilizada, aunque presenta los siguientes problemas: no permite un control sobre la cantidad de insecticida que se aplica y la permanencia del insecticida en el tejido es demasiado baja haciéndolo poco útil y que los tejidos necesiten volver a ser tratados con el agente insecticida después de ser lavados lo cual supone un aumento del coste del procedimiento.

Por otro lado, como se ha mencionado anteriormente, el método de recubrimiento polimérico presenta claras ventajas respecto a la simple impregnación. Sin embargo, aunque se ha demostrado un efecto más prolongado de la actividad insecticida, no se ha demostrado la durabilidad del efecto insecticida con los lavados. Además, tampoco se han demostrado las propiedades mecánicas del tejido resultante de la aplicación.

Por lo tanto, la durabilidad del efecto insecticida es un reto importante y es necesario el desarrollo de nuevas metodologías que permitan aumentar la durabilidad del efecto insecticida sin alterar las propiedades mecánicas del tejido.

DESCRIPCION DE LA INVENCION

Un aspecto de la presente invención se refiere a un procedimiento que comprende las etapas de:

a) adición de un sol que comprende un precursor cerámico hidrolizado sobre un compuesto orgánico activo volátil;

b) aplicación del sol de la etapa (a) a un tejido por impregnación, spray, agotamiento, recubrimiento o cualquiera de sus mezclas;

c) tratamiento térmico del tejido obtenido en la etapa (b);
donde,

el contenido sólido en el sol de la etapa (a) es de 0,1-10% en peso, preferiblemente 5% en peso; y

el porcentaje en peso del compuesto orgánico activo volátil en el sol de la etapa (a) es de 0,066 a 2,15% preferentemente de 0,44% en peso.

En otra realización, la invención se refiere al procedimiento descrito anteriormente, donde el compuesto orgánico activo volátil es un insecticida, preferiblemente es permetrina.

En otra realización, la invención se refiere al procedimiento descrito anteriormente, donde el contenido sólido en el sol de la etapa (a) es de entre 1 y 5% en peso, preferiblemente de 5% en peso.

En otra realización, la invención se refiere al procedimiento descrito anteriormente, donde la etapa (a) se lleva a cabo en presencia de un disolvente orgánico.

En otra realización, la invención se refiere al procedimiento descrito anteriormente, donde el disolvente orgánico se selecciona de dioxano, metanol, etanol, n- propanol, isopropanol, acetona, metiletilcetona, acetilacetona, dimetilformamida, dimetilsulfóxido, tetrahidrofurano, tolueno, éter, diclorometano y cloroformo.

En otra realización, la invención se refiere al procedimiento descrito anteriormente, donde el disolvente orgánico es etanol.

En otra realización, la invención se refiere al procedimiento descrito anteriormente, que además comprende una etapa (a') de hidrólisis del precursor cerámico, preferiblemente tetraetoxisilano

(TEOS), donde la hidrólisis se selecciona de hidrólisis ácida, básica, nucleófila o hidrólisis anhidra, preferiblemente hidrólisis ácida, más preferiblemente hidrólisis ácida por adición de ácido clorhídrico, donde esta etapa (a') se lleva a cabo antes de la etapa (a).

5 En otra realización, la invención se refiere al procedimiento descrito anteriormente, donde la etapa (b) de aplicación del sol al tejido se lleva a cabo por impregnación, preferiblemente por impregnación mediante foulard.

10 En otra realización, la invención se refiere al procedimiento descrito anteriormente, donde la etapa (b) se lleva a cabo a una presión de los cilindros de 1 a 7 kg/cm², preferiblemente de 2 a 3,5 kg/cm².

15 En otra realización, la invención se refiere al procedimiento descrito anteriormente, donde la etapa (b) se lleva a cabo a una velocidad de procesado de 0,5 a 15 m/min, preferiblemente de 2 a 9 m/min, y aún más preferiblemente de 3 m/min.

En otra realización, la invención se refiere al procedimiento descrito anteriormente, que además comprende una etapa (b') posterior a (b) y anterior a (c) de secado.

20 En otra realización, la invención se refiere al procedimiento descrito anteriormente, donde la etapa (b') de secado tiene lugar a una temperatura de 70°C a 120°C, preferiblemente de 90°C a 110°C.

25 En otra realización, la invención se refiere al procedimiento descrito anteriormente, donde la etapa (c) se lleva a cabo a una temperatura de 120°C a 170°C, preferiblemente, de 130°C a 150°C.

30 En otra realización, la invención se refiere al procedimiento descrito anteriormente, donde el tejido se selecciona de algodón, Tencel, lana, poliéster, aramidas, poliamida, polipropileno y cualquiera de sus mezclas, preferiblemente algodón.

Otro aspecto de la presente invención se refiere a un tejido obtenible por el procedimiento descrito anteriormente.

35 Otro aspecto de la presente invención se refiere al uso del tejido definido anteriormente, para confeccionar prendas o artículos textiles.

40 En otra realización, la invención se refiere al uso definido anteriormente, donde las prendas se seleccionan de prendas militares, prendas deportivas, prendas de protección individual y prendas de uso cotidiano.

En otra realización, la invención se refiere al uso definido anteriormente, donde los artículos textiles se seleccionan de cortinas, toldos y tiendas de campaña.

45 Otro aspecto de la presente invención se refiere a una pieza de ropa que comprende el tejido definido anteriormente.

Otro aspecto de la presente invención se refiere a una mosquitera que comprende el tejido definido anteriormente.

50 A lo largo de la presente invención, el término "sol" se refiere a una dispersión coloidal estable de partículas sólidas en un medio líquido. Por ejemplo, se puede preparar mediante reacciones de hidrólisis y condensación de un precursor cerámico, o bien por dispersión de las partículas

en un medio líquido. La solución coloidal (*sol*) evoluciona dando lugar a la reticulación mediante reacciones de policondensación obteniéndose así el *gel*, un red (porosa) tridimensional formada por la interconexión de partículas sólidas en un medio líquido.

- 5 El término “precursor cerámico” se refiere a un compuesto de fórmula $M(R_1)_n(R_2)_m$, donde R_1 es un sustituyente hidrolizable y n se comprende entre 2 a 6. R_2 es un sustituyente no polimerizable y m esta comprendido entre 0 y 6. La expresión “sustituyente hidrolizable” se refiere a un sustituyente que se elimina por hidrólisis, puede ser un anión como cloruro, nitrato, sulfuro o un alcóxido (-OR) como metóxido (-OMe), etóxido (-OEt), propóxido (-OPr). R_2 puede ser un grupo alquilo como metilo, etilo, n-propilo, isopropilo, sec-butilo, tert-butilo, isobutilo, n-butilo, n-pentilo, n-hexilo. M es un elemento metálico o semi-metálico como: silicio, titanio, zirconio o zinc. Se puede utilizar la mezcla de distintos precursores cerámicos a la vez. Algunos precursores: metiltrimetoxisilano (MTMS), tetraetoxisilano (TEOS), metiltrietoxisilano (MTES), tetrametoxisilano (TMOS), n-propiltrietoxisilano (n-PTES), tetraisopropóxido de titanio (TIP), acetato de zinc, isopropóxido de zirconio.

- El término “compuesto orgánico activo volátil” se refiere a cualquier sustancia que se convierte fácilmente en vapores o gases debido a su baja tensión superficial y posee una acción, por ejemplo, insecticida, bactericida, repelente, perfumante, farmacológica. Estas sustancias pueden tener distintos grupos químicos. Las principales categorías químicas son alcoholes, aldehídos, ésteres, cetonas, lactonas, ácidos, acetales, éteres, aromáticos. Ejemplos de este tipo de compuestos son: fragancias, perfumes, insecticidas o pesticidas. Fragancias o perfumes pueden ser sustancias naturales obtenidas por extracción de flores, hierbas, hojas, raíces, cortezas, sustancias artificiales que incluyen mezclas de diferentes aceites naturales y sustancias producidas sintéticamente. Algunos ejemplos de extractos naturales o esencias son: aceite de naranja, aceite de limón, extracto de rosa, lavanda, aceite de pachuli, aceite de sándalo, aceite de pino, aceite de cedro. Algunos ejemplos de fragancias y perfumes sintéticos o semi-sintéticos son: 7-acetil-1,2,3,4,5,6,7,8-octahidro-1,1,6,7-tetrametil-naftaleno, alfa-ionona, beta-ionona, alfa-isometil-ionona, metilcedrilona, metil 1,6,10-trimetil-2,5,9-ciclododecatrien-1-il-cetona, 4-acetil-6-tertbutil-1,1-dimetilindano, hidroxifenil-butanona, benzofenona, metil beta-naftil cetona, 6-acetil-1,1,2,3,3,5-hexametilindano, 7-hidroxi-3,7-dimetiloctanal, etilvanilina, heliotropina, hexil-cinamaldehído, cumarina, gama-decalactona, salicilato de bencilo, acetato de cedrilo, acetato de tert-butilciclohexilo. Los pesticidas pueden ser según su acción específica: herbicidas, bactericidas, fungicidas, insecticidas. Algunos ejemplos de insecticidas incluyen entre otros alletrin, bifentrina, ciflutrina, cipermetrina y permetrina.

- El término “prenda” se refiere a una pieza de vestimenta. Estas prendas pueden ser confeccionadas para ser aplicadas a distintos sectores: prendas militares, prendas deportivas, uniformes de trabajo para agricultura, prendas de uso cotidiano.

El término “artículo textil” se refiere a cualquier material formado por fibras textiles. Por ejemplo, cortinas, toldos, tiendas de campaña.

- El término “hidrólisis del precursor cerámico” se refiere a hidrólisis acuosa en medio ácido (HCl, ácido acético, ácido nítrico, ácido fórmico, ácido sulfúrico), en medio básico (NaOH, KOH, trimetilamina), nucleófila (fluoruro de amonio) o hidrólisis anhidra (ácido acético, ácido fórmico, ácido bórico); preferiblemente hidrólisis ácida con HCl.

- El término rigidez a la flexión (S en mg/cm) se determina en las dos direcciones de los hilos del tejido (urdimbre, S_{warp} , y trama, S_{weft}) y corresponde a la capacidad de doblar el tejido.

A lo largo de la presente invención, un tejido presenta intrínsecamente grupos hidroxilo en su

superficie (ejemplos incluyen entre otros algodón, Tencel® y lana) o que el tejido se pueda modificar químicamente o mediante activación superficial con un equipo de plasma (atmosférico o de vacío) utilizando gases no polimerizantes como nitrógeno, oxígeno, aire o argón entre otros, para generar dichos grupos hidroxilos (ejemplos incluyen entre otros poliéster, aramidas, poliamida y polipropileno). A lo largo de la presente invención, el tejido es preferiblemente algodón.

A lo largo de la descripción y las reivindicaciones la palabra "comprende" y sus variantes no pretenden excluir otras características técnicas, aditivos, componentes o pasos. Para los expertos en la materia, otros objetos, ventajas y características de la invención se desprenderán en parte de la descripción y en parte de la práctica de la invención. Los siguientes ejemplos y figuras se proporcionan a modo de ilustración, y no se pretende que sean limitativos de la presente invención.

DESCRIPCIÓN DE LAS FIGURAS

Fig. 1. Cantidad de permetrina del tejido del ejemplo 1 en función del número de lavados. N°: número de lavados; P: mg de permetrina/m² de tejido.

Fig. 2. Micrografías SEM del recubrimiento sol-gel sobre algodón del tejido del ejemplo 1, después de 0, 1, 5, y 10 ciclos de lavado a 40°C.

Fig. 3. Micrografías SEM de un tejido de algodón sin recubrimiento sol-gel después de 0, 1, 5 y 10 ciclos de lavado a 40°C.

Fig. 4. Evolución del porcentaje medio de mosquitos knockeados (knock-down) en textiles tratados con permetrina por aplicación sol-gel y envejecidos con distintos ciclos de lavado representando el tiempo de lavado en minutos (T) frente al porcentaje de knock-down (k).

EJEMPLOS

Lista de abreviaturas

Las siguientes abreviaturas se han utilizado a lo largo de la descripción y en los ejemplos de la invención:

TEOS: tetraetoxisilano

MTMS: metiltrimetoxisilano

MTES: metiltriethoxisilano

TMOS: tetrametoxisilano

n-PTES: n-propiltriethoxisilano

TIP: tetraisopropóxido de titanio

α (°): ángulo de recuperación al doblarse horizontalmente el tejido con una carga de 1kg durante 5 minutos según la UNE-EN-22313.

S_{warp} (mg/cm): Rigidez a la flexión en la dirección de urdimbre

S_{weft} (mg/cm): Rigidez a la flexión en la dirección de trama

S (mg/cm): Rigidez a la flexión. Se obtiene a partir de un valor medio de los valores de urdimbre (S_{warp}) y trama (S_{weft}).

HPLC: Cromatografía líquida de alta eficacia

Ejemplo 1. Procedimiento de obtención de un tejido con efecto insecticida

El procedimiento se divide en las siguientes etapas:

a) Preparación del sol

En primer lugar se preparó un sol al 13% en peso en contenido sólido por adición de 442 g de HCl 0,05M sobre 66 g de TEOS. El sol se agitó a temperatura ambiente durante 3 horas. Por otro lado, 6,34 g de permetrina se disolvieron en 933 g de etanol. El sol se añadió poco a poco y bajo agitación sobre la disolución de permetrina dando lugar a un sol al 5% en peso en contenido sólido. El contenido sólido se refiere a la suma de los gramos permetrina y de TEOS dividida entre los gramos totales de sol. Se mantuvo en agitación durante 10 minutos. La relación de permetrina/TEOS en peso es de 1/10,4, que corresponde a un 0,44% de permetrina sobre el peso total del sol.

b) Aplicación del sol-gel por foulard

La solución se aplicó por foulard sobre un tejido de algodón de 30x30 cm², a una presión de los cilindros de 2,75 kg/cm² y a una velocidad del procesado de 3m/min.

c) Fijación del producto formulado

Por último se realizó un proceso de secado a 105°C durante 2 minutos y seguidamente un proceso de fijación o reticulación a 140°C durante 1 min.

Ejemplo 2. Resistencia de las propiedades insecticidas del tejido del ejemplo 1 a los lavados

En primer lugar se evaluó la cantidad de permetrina que resiste en el tejido tras los lavados. El contenido de permetrina incorporado en el tejido se determinó mediante extracción Soxhlet y análisis por HPLC.

Se realizaron diferentes ciclos de lavados a 40°C según la UNE-EN ISO 6330 con el objetivo de comprobar la solidez del recubrimiento sol-gel al lavado doméstico.

Se obtuvieron los siguientes resultados, representados en la figura 1.

número de lavados	mg de permetrina/m ² de tejido
0	528,72
1	301,10
5	243,76
10	214,26
20	135,98
50	59,21

Se observa una pérdida de permetrina a lo largo del número de ciclos de lavado. Esta pérdida es mucho mayor en los primeros ciclos, y correspondería a la permetrina que no ha quedado bien encapsulada en la matriz sol-gel. La pérdida de biocida es cada vez menor al aumentar el número de lavados.

El tejido del ejemplo 1 se ha caracterizado por SEM (microscopía electrónica de barrido, del inglés *Scanning Electron Microscope*) para estudiar la morfología y resistencia del recubrimiento sol-gel a lo largo de los sucesivos ciclos de lavado. En la figura 2 se muestran las fibras del tejido del ejemplo 1 después de 0, 1, 5 y 10 ciclos de lavado a 40°C. Se puede concluir que se observa la pérdida de parte del recubrimiento sol-gel con los lavados. La calidad del recubrimiento comienza a deteriorarse después de 5 ciclos de lavado. La superficie

de las fibras inicialmente lisa comienza a aparecer rugosa y el recubrimiento de óxido de silicio comienza a desprenderse de las fibras.

5 A modo de comparación, se ha realizado también la caracterización por SEM de las fibras de algodón sin recubrimiento sol-gel tras 0, 1, 5 y 10 lavados. Se pueden observar en la figura 3. Por comparación con la figura 2, se observa como el recubrimiento sol-gel actúa positivamente como protector evitando la degradación prematura de la fibra.

10 Además se evaluó la actividad insecticida de los tejidos tratados por sol-gel con permetrina antes y después de 1, 5, 10, 20 y 50 ciclos de lavados.

15 En la figura 4 se muestran el porcentaje medio de mosquitos noqueados en el tejido del ejemplo 1 según el número de ciclos de lavado. Los datos de la figura se recogen en la siguiente tabla

Tabla 1. Evolución del porcentaje medio de mosquitos knockeados en textiles tratados con permetrina por aplicación sol-gel y envejecidos con distintos ciclos de lavado.

0 LAVADOS		1 LAVADO	
Tiempo (min)	Knock-down (%)	Tiempo (min)	Knock-down (%)
15	6,67	15	0,00
20	33,33	20	0,00
25	56,67	25	0,00
30	90,00	30	30,00
35	93,33	35	43,33
40	100,00	40	56,67
		45	73,33
		50	86,67
		55	96,67
		60	100,00
5 LAVADOS		10 LAVADOS	
Tiempo (min)	Knock-down (%)	Tiempo (min)	Knock-down (%)
15	0,00	15	0,00
20	0,00	20	0,00
25	0,00	25	0,00
30	8,33	30	0,00
35	12,50	35	0,00
40	40,63	40	16,23
45	59,38	45	28,90
50	68,75	50	54,22
55	76,04	55	54,22
60	84,38	60	57,79
65	81,25	65	61,36
70	81,25	70	91,88
75	100,00	75	100,00

20 LAVADOS		50 LAVADOS	
Tiempo (min)	Knock-down (%)	Tiempo (min)	Knock-down (%)
15	0,00	15	0,00
20	0,00	20	0,00
25	0,00	25	0,00
30	0,00	30	0,00
35	0,00	35	0,00
40	0,00	40	0,00
45	6,25	45	4,17
50	6,25	50	4,17
55	6,25	55	4,17
60	23,61	60	14,58
65	29,17	65	14,58
70	40,97	70	14,58
75	47,22	75	33,33
80	52,78	80	33,33
90	81,94	90	56,25
100	93,75	100	72,92
110	100,00	110	83,33
		120	100,00

Se obtuvo una mortalidad del 100% a las 24 horas incluso después de 50 lavados. A mayor número de lavados, mayor es el tiempo necesario para alcanzar el 100% de *knock-down*. Se requirieron 40 minutos para el tejido no lavado y 120 minutos después de 50 lavados.

5

Ejemplo 3. Evaluación de las propiedades físico-mecánicas del tejido del ejemplo 1

Se han estudiado las propiedades textiles de los tejidos tratados de la invención. Los datos obtenidos se muestran en la siguiente tabla:

10

Tabla 2. Propiedades textiles del tejido del ejemplo 1 comparadas con un tejido sin tratar.

Proceso	Propiedades textiles			
	α (°)	S_{warp} (mg/cm)	S_{weft} (mg/cm)	S (mg/cm)
Foulard con sol 5 wt%	77	727	242	419
Sin tratar	81	760	218	407

La aplicación del tratamiento sol-gel no provoca cambios significativos en las propiedades textiles (rigidez de flexión y ángulo de recuperación al pliegue). Las condiciones sol-gel utilizadas permiten mantener una flexibilidad, suavidad y resistencia al arrugado similar a la muestra de tejido no tratada.

15

Ejemplo 4. Procedimiento de obtención de un tejido con efecto insecticida

El procedimiento se divide en las siguientes etapas:

20

a) Preparación del sol

En primer lugar se preparó un sol al 13% en peso en contenido sólido por adición de 442 g de HCl 0,05M sobre 66 g de TEOS. El sol se agitó a temperatura ambiente durante 3 horas. Por otro lado, 14,67 g de permetrina se disolvieron en 1091 g de etanol. El sol se añadió poco a poco y bajo agitación sobre la disolución de permetrina dando lugar a un sol al 5% en peso en contenido sólido. El contenido sólido se refiere a la suma de los gramos permetrina y de TEOS dividida entre los gramos totales de sol. Se mantuvo en agitación durante 10 minutos. La relación de permetrina/TEOS en peso es de 1/4,5 que corresponde a un 0,91% de permetrina sobre el peso total del sol.

10 b) Aplicación del sol-gel por foulard

Según Ejemplo 1

15 c) Fijación del producto formulado

Según Ejemplo 1

Ejemplo 5. Resistencia de las propiedades insecticidas del tejido del ejemplo 4 a los lavados

número de lavados	mg de permetrina/m ² de tejido
0	1046,74
1	618,05
5	489,73
10	384,34
20	336,31
50	239,73

REIVINDICACIONES

1. Procedimiento que comprende las etapas de:
 - a) adición de un sol que comprende un precursor cerámico hidrolizado sobre un compuesto orgánico activo volátil;
 - b) aplicación del sol de la etapa (a) a un tejido por impregnación, spray, agotamiento, recubrimiento o cualquiera de sus mezclas;
 - c) tratamiento térmico del tejido obtenido en la etapa (b);donde,
 - el contenido sólido en el sol de la etapa (a) es de 0,1-10% en peso, preferiblemente 5% en peso; y
 - el porcentaje en peso del compuesto orgánico activo volátil en el sol de la etapa (a) es de 0,066 a 2,15% preferentemente de 0,44% en peso.
2. Procedimiento según la reivindicación anterior, donde el compuesto orgánico activo volátil es un insecticida, preferiblemente es permetrina.
3. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, donde el contenido sólido en el sol de la etapa (a) es de entre 1 y 5% en peso, preferiblemente de 5% en peso.
4. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, donde la etapa (a) se lleva a cabo en presencia de un disolvente orgánico.
5. Procedimiento según la reivindicación anterior, donde el disolvente orgánico se selecciona de dioxano, metanol, etanol, n- propanol, isopropanol, acetona, metiletilcetona, acetilacetona, dimetilformamida, dimetilsulfóxido, tetrahidrofurano, tolueno, éter, diclorometano y cloroformo.
6. Procedimiento según la reivindicación anterior, donde el disolvente orgánico es etanol.
7. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, que además comprende una etapa (a') de hidrólisis del precursor cerámico, preferiblemente tetraetoxisilano (TEOS), donde la hidrólisis se selecciona de hidrólisis ácida, básica, nucleófila o hidrólisis anhidra, preferiblemente hidrólisis ácida, más preferiblemente hidrólisis ácida por adición de ácido clorhídrico, donde esta etapa (a') se lleva a cabo antes de la etapa (a).
8. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, donde la etapa (b) de aplicación del sol al tejido se lleva a cabo por impregnación, preferiblemente por impregnación mediante foulard.
9. Procedimiento según la reivindicación anterior, donde la etapa (b) se lleva a cabo a una presión de los cilindros de 1 a 7 kg/cm², preferiblemente de 2 a 3,5 kg/cm².
10. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 8 ó 9, donde la etapa (b) se lleva a cabo a una velocidad de procesado de 0,5 a 15 m/min, preferiblemente de 2 a 9 m/min, y aún más preferiblemente de 3 m/min.
11. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, que además comprende una etapa (b') posterior a (b) y anterior a (c) de secado.
12. Procedimiento según la reivindicación anterior, donde la etapa (b') de secado tiene lugar a una temperatura de 70°C a 120°C, preferiblemente de 90°C a 110°C.
13. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, donde la etapa (c) se

lleva a cabo a una temperatura de 120°C a 170°C, preferiblemente, de 130°C a 150°C.

5 14. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, donde el tejido se selecciona de algodón, Tencel, lana, poliéster, aramidas, poliamida, polipropileno y cualquiera de sus mezclas, preferiblemente algodón.

15. Tejido obtenible por cualquiera de las reivindicaciones anteriores.

10 16. Uso del tejido de la reivindicación 15, para confeccionar prendas o artículos textiles.

17. El uso según la reivindicación 16, donde las prendas se seleccionan de prendas militares, prendas deportivas, prendas de protección individual y prendas de uso cotidiano.

15 18. El uso según la reivindicación 16, donde los artículos textiles se seleccionan de cortinas, toldos y tiendas de campaña.

19. Pieza de ropa que comprende el tejido según la reivindicación 15.

20 20. Mosquitera que comprende el tejido según la reivindicación 15.

FIG. 1

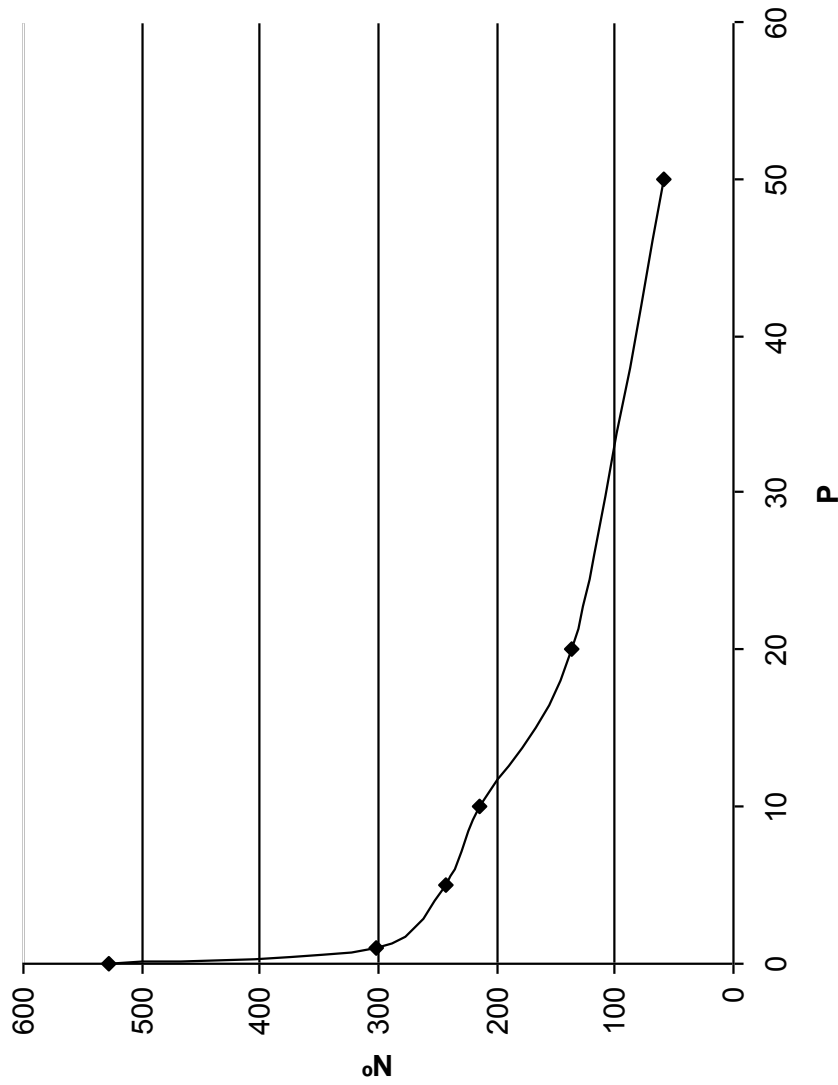
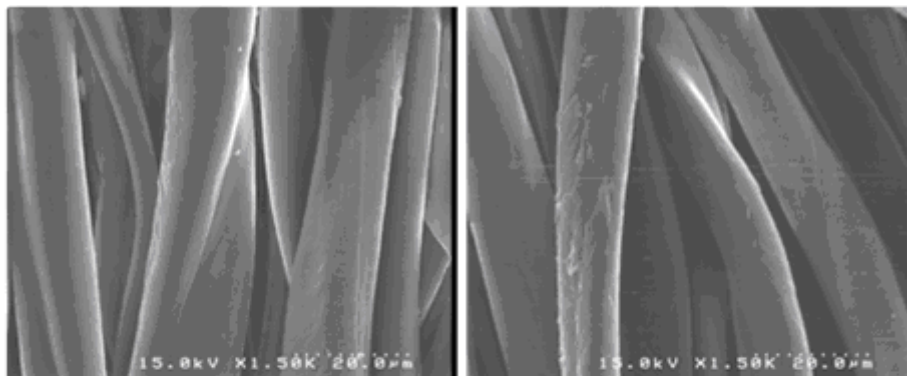
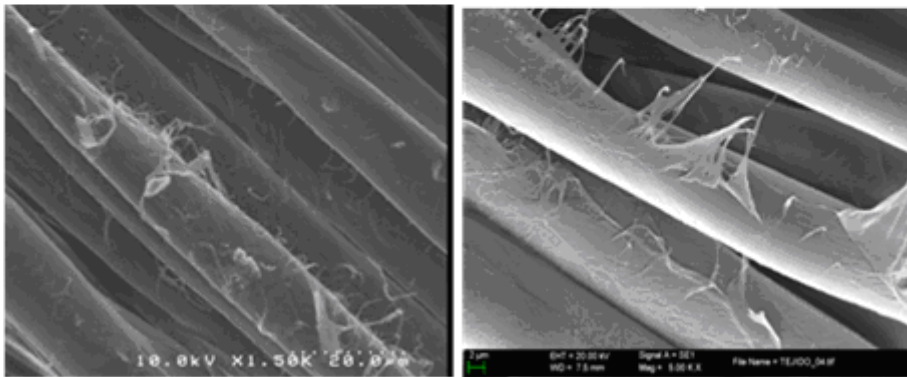


FIG. 2



0

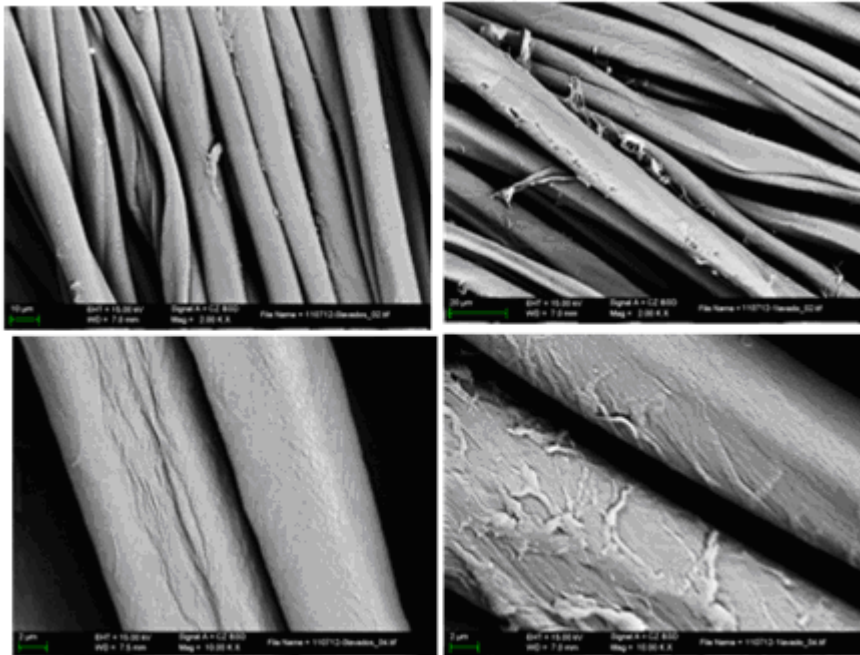
1



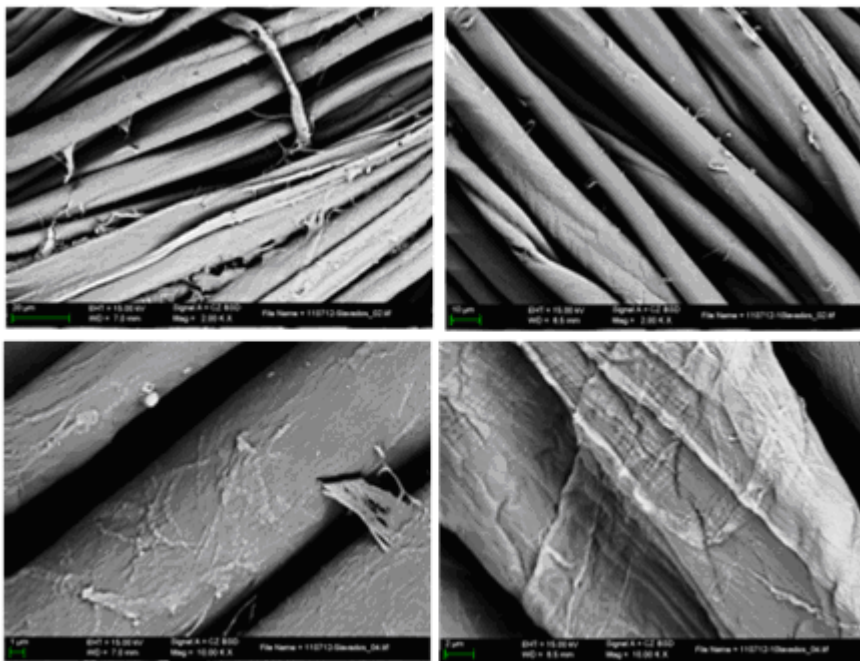
5

10

FIG. 3

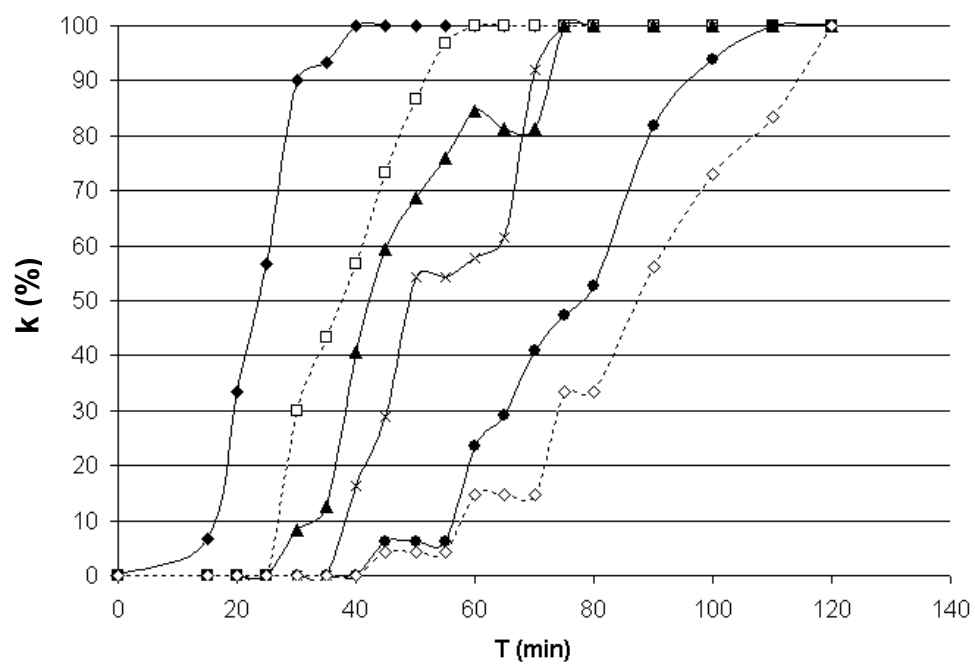


1



10

FIG. 4





- ②① N.º solicitud: 201232004
②② Fecha de presentación de la solicitud: 21.12.2012
③② Fecha de prioridad:

INFORME SOBRE EL ESTADO DE LA TÉCNICA

⑤① Int. Cl.: **A01N25/34** (2006.01)

DOCUMENTOS RELEVANTES

Categoría	⑤⑥ Documentos citados	Reivindicaciones afectadas
X	HAUFE H et al., Bioactive textiles by sol-gel immobilised natural active agents, Journal of sol-gel science technology, vol. 45, pág. 97-101, (2008) ver pág. 98 y esquema 1.	1-20
X	LIU et al., Antibacterial activity of capsaicin-coated wool fabric, Textile research journal, 82(6), pág. 584-590, (21.02.2012).	1-20
X	Base de datos WPI, semana 200423, Thomson Scientific, Londres GB; [recuperado el 08.05.2014] Recuperado de EPOQUE. Número de acceso: 2004-240487 & DE 10234916 A1 (FOER-N) 19.02.2004	1-20
A	US 5631072 A (SAMSON RICHARD D et al.) 20.05.1997, todo el documento.	1-20
A	ES 2138994 T3 (AVONDALE MILLS INC) 01.02.2000, todo el documento.	1-20

Categoría de los documentos citados

X: de particular relevancia

Y: de particular relevancia combinado con otro/s de la misma categoría

A: refleja el estado de la técnica

O: referido a divulgación no escrita

P: publicado entre la fecha de prioridad y la de presentación de la solicitud

E: documento anterior, pero publicado después de la fecha de presentación de la solicitud

El presente informe ha sido realizado

☒ para todas las reivindicaciones

☐ para las reivindicaciones nº:

Fecha de realización del informe
08.05.2014

Examinador
M. Ojanguren Fernández

Página
1/4

Documentación mínima buscada (sistema de clasificación seguido de los símbolos de clasificación)

A01N

Bases de datos electrónicas consultadas durante la búsqueda (nombre de la base de datos y, si es posible, términos de búsqueda utilizados)

INVENES, EPODOC, WPI, CAS

Fecha de Realización de la Opinión Escrita: 08.05.2014

Declaración

Novedad (Art. 6.1 LP 11/1986)	Reivindicaciones 2,9,10,12,13,	SI
	Reivindicaciones 1,3-8,11,14-20	NO
Actividad inventiva (Art. 8.1 LP11/1986)	Reivindicaciones	SI
	Reivindicaciones 1-20	NO

Se considera que la solicitud cumple con el requisito de aplicación industrial. Este requisito fue evaluado durante la fase de examen formal y técnico de la solicitud (Artículo 31.2 Ley 11/1986).

Base de la Opinión.-

La presente opinión se ha realizado sobre la base de la solicitud de patente tal y como se publica.

1. Documentos considerados.-

A continuación se relacionan los documentos pertenecientes al estado de la técnica tomados en consideración para la realización de esta opinión.

Documento	Número Publicación o Identificación	Fecha Publicación
D01	HAUFE H et al., Bioactive textiles by sol-gel immobilised natural active agents, Journal of sol-gel science technology, vol. 45, pág. 97-101, (2008) ver pág. 98 y esquema 1.	
D02	LIU et al., Antibacterial activity of capsaicin-coated wool fabric, Textile research journal, 82(6), pág. 584-590, (21.02.2012)	
D03	Base de datos WPI, semana 200423, Thomson Scientific, Londres GB; [recuperado el 08.05.2014] Recuperado de EPOQUE. Número de acceso: 2004-240487 & DE 10234916 A1 (FOER-N) 19.02.2004	
D04	US 5631072 A (SAMSON RICHARD D et al.)	20.05.1997
D05	ES 2138994 T3 (AVONDALE MILLS INC)	01.02.2000

2. Declaración motivada según los artículos 29.6 y 29.7 del Reglamento de ejecución de la Ley 11/1986, de 20 de marzo, de Patentes sobre la novedad y la actividad inventiva; citas y explicaciones en apoyo de esta declaración

Procedimiento para la incorporación a un tejido de un compuesto orgánico volátil que comprende las etapas de:

- adición de un sol que comprende un precursor cerámico hidrolizado sobre un compuesto orgánico activo volátil;
- aplicación del sol de la etapa (a) a un tejido por impregnación, spray, agotamiento, recubrimiento o cualquiera de sus mezclas;
- tratamiento térmico del tejido obtenido en la etapa (b); donde, el contenido sólido en el sol de la etapa (a) es de 0,1-10% en peso, preferiblemente 5% en peso; y el porcentaje en peso del compuesto orgánico activo volátil en el sol de la etapa (a) es de 0,066 a 2,15% preferentemente de 0,44% en peso. También se reivindica el uso de dicho tejido para la fabricación de prendas o artículos textiles.

El documento D1 divulga un procedimiento para la preparación de artículos textiles bioactivos mediante la inmovilización sobre el tejido de compuestos naturales volátiles utilizando la técnica sol-gel. En concreto, en el apartado 2.1 se divulga la preparación de un sol de tetraetoxisilano mediante hidrólisis ácida y la adición a éste de compuestos orgánicos volátiles con actividad bactericida como el aceite de onagra o el aceite de perilla. Posteriormente se usa esta composición para recubrir una muestra de tejido de algodón y por último se realiza una etapa de secado a 50°C del artículo textil para que dicha composición quede fijada en el tejido.

El documento D2 divulga un procedimiento de preparación de un tejido de lana recubierto con un compuesto orgánico volátil con actividad bactericida que es la capsaicina mediante un proceso sol-gel. La composición se aplica a un tejido de lana tratado con etanol mediante un proceso de inmersión y a continuación se realiza una etapa de secado.

El documento D3 divulga un procedimiento para la preparación de un artículo textil recubierto por un biocida que consiste en la preparación de un sol de un alcoxisilano mediante hidrólisis ácida o básica en el que se disuelve un biocida con la ayuda de un solvente orgánico. Esta composición se fija al soporte que puede ser un tejido mediante un tratamiento térmico. Como ejemplo se cita un nanosol con un contenido en sólidos del 4,2% obtenido mediante la hidrólisis ácida de una mezcla de tetraetoxisilano y etanol.

Por lo tanto, a la vista de estos documentos, las características técnicas de la presente invención tal y como están recogidas en las reivindicaciones 1,3-8, 11 y 14-20 carecen de novedad y actividad inventiva (Art. 6.1 y 8.1 LP).

En cuanto a las reivindicaciones 9,10, 12, y 13 se consideran meras condiciones de operación que el experto en la materia seleccionaría sin el ejercicio de actividad inventiva alguna y por tanto carecen de actividad inventiva. (Art. 8.1 LP).

La reivindicación dependiente 2 de la presente invención recoge un procedimiento para la incorporación a un tejido de permetrina mediante un proceso sol gel. La única diferencia entre el objeto de dicha reivindicación y el estado de la técnica es el uso de la permetrina como compuesto orgánico volátil a incorporar en el tejido. Sin embargo ya existen en el estado de la técnica otros procedimientos que incorporan la permetrina a artículos textiles y por tanto, sería obvio para un experto en la materia seleccionar sin el ejercicio de actividad inventiva alguna la permetrina como compuesto orgánico volátil para utilizar en el procedimiento de la invención. Por tanto la reivindicación 2 carece de actividad inventiva. (Art. 8.1 LP).