

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 640 985**

51 Int. Cl.:

A01N 53/08	(2006.01)
A01N 43/36	(2006.01)
A01N 25/34	(2006.01)
A01P 7/04	(2006.01)
D06M 15/263	(2006.01)
D06M 15/285	(2006.01)
D06M 16/00	(2006.01)
D06M 15/31	(2006.01)
D06M 15/29	(2006.01)
A01N 25/10	(2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- 86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **05.07.2010 PCT/EP2010/059523**
- 87 Fecha y número de publicación internacional: **13.01.2011 WO11003845**
- 96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **05.07.2010 E 10731505 (3)**
- 97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **21.06.2017 EP 2451283**

54 Título: **Sustrato recubierto con insecticida para la protección de humanos y mascotas**

30 Prioridad:

09.07.2009 EP 09165019

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:

07.11.2017

73 Titular/es:

**BASF SE (100.0%)
Carl-Bosch-Strasse 38
67056 Ludwigshafen am Rhein, DE**

72 Inventor/es:

**LEININGER, HARTMUT;
STUTZ, SUSANNE y
KARL, ULRICH**

74 Agente/Representante:

CARVAJAL Y URQUIJO, Isabel

ES 2 640 985 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).

DESCRIPCIÓN

Sustrato recubierto con insecticida para la protección de humanos y mascotas

La invención se refiere a un sustrato, en particular una red, que fue recubierta con una mezcla de principios activos que contiene piretroides, para la protección de humanos y mascotas frente a insectos dañinos, en particular mosquitos, así como las composiciones para el recubrimiento de insecticidas adecuados.

Para combatir las enfermedades transmitidas por vectores, como malaria, fiebre amarilla, fiebre por dengue, filariosis linfática y leishmaniasis se han probado en particular redes contra mosquitos impregnadas con insecticida. Aparte de aplicaciones atomizadas de insecticidas sobre paredes interiores de las casas, el uso de tales redes forma por ejemplo uno de los pilares del proyecto global "Roll Back Malaria Partnership" y es recomendado por la OMS (Organización Mundial de la Salud). Para otorgar una protección efectiva por un periodo más largo de tiempo, las redes tienen que ser impregnadas de modo que no se pierda el efecto insecticida, tampoco después de un alto número de lavados. De modo correspondiente, las redes tratadas con combinaciones especiales de insecticida-aglutinante son denominadas también como LLINs (Redes Insecticidas Duraderas).

Al respecto, como insecticidas se usan en la actualidad casi exclusivamente piretroides, puesto que esta clase de insecticidas no sólo exhibe un alto efecto letal para los insectos con simultánea baja toxicidad para mamíferos, sino que el insecto también es puesto fuera de combate por una rápida parálisis, antes de que pueda ocurrir una picadura y con ello la transmisión de la enfermedad (denominado efecto de noquear).

El uso creciente y por muchos años de piretroides esconde sin embargo también el peligro de una elevada ocurrencia de resistencia, en especial estos insecticidas son usados también en la agricultura para combatir plagas de las cosechas. De este modo se ha difundido por ejemplo en África occidental y oriental una resistencia a los piretroides por parte de *Anopheles gambiae* y en Sudáfrica por *Anopheles funestus*.

Para romper y evitar la formación de resistencia se discute el uso de insecticidas alternativos, dado el caso en mezcla con piretroides. Al respecto, un posible candidato es Chlorfenapyr, el cual exhibe un efecto contra mosquitos anofeles, es sólo poco tóxico para los humanos y posee un mecanismo de acción diferente al de piretroides (desacoplamiento de la fosforilación oxidativa en mitocondrias, inhibidor de transporte de electrones en mitocondrias, METI) (véase por ejemplo R. N'Guessan et al., Acta Tropica 102 (2007) 69-78; F.W. Mosha et al., Tropical Medicine and International Health 13(5) 2008 644-652; R. N'Guessan et al., Tropical Medicine and International Health 14(4) (2009) 1-7). En los documentos mencionados se proponen también combinaciones de Chlorfenapyr con un piretroide.

Sin embargo, en la práctica también es extraordinariamente difícil, preparar un sistema de dos diferentes principios activos y un aglutinante adecuado, el cual satisfaga para ambos componentes insecticidas las demandas de una entrega controlada con simultánea elevada estabilidad al lavado. Así se establece en el documento WO 2009/003468 (página 2, filas 9-15):

"Cuando en una matriz de polímeros se incorporan diferentes insecticidas, [...] puede ser difícil controlar la migración de los insecticidas, dado que un promotor o inhibidor de migración de un insecticida o agente sinérgico puede influir en la migración del otro insecticida. Así, si se desea una cierta liberación de diferentes insecticidas, esto es un [sic!] difícil de lograr, aunque altamente deseado."

Las soluciones conocidas para el uso de combinaciones de insecticida (o de combinaciones de insecticida y un agente sinérgico) propone por ello por lo menos una colocación parcial espacialmente separada de los diferentes principios activos.

En el documento WO 2008/098572 se describe un recubrimiento de dos partes, que contiene una primera capa de una matriz de polímero con un agente sinérgico incorporado allí, sobre el cual se aplica una segunda película de recubrimiento con el insecticida incorporado.

En el documento WO 2009/003468 se describe un hilo insecticida, el cual contiene dos fibras impregnadas con diferentes insecticidas/agentes sinérgicos. De modo alternativo, puede ser un filamento individual extrudido, el cual contiene sobre diferentes secciones, diferentes principios activos/agentes sinérgicos.

En el documento WO 2009/003469 se describe una construcción de red insecticida, que contiene en secciones espacialmente separadas, un insecticida y un agente sinérgico.

En el documento WO 2009/059607 se describe un espacio, que contiene un primer objeto, por ejemplo una red contra mosquitos, la cual está recubierta con un primer insecticida, así como un segundo objeto, por ejemplo respaldo de silla, el cual está impregnado con un segundo insecticida.

Oxborough et al., *Annals of Tropical Medicine & Parasitology* 102 (2008) 717-727 y P. Guillet et al., *Medical and Veterinary Entomology* 15 (2001) 105-112, describen combinaciones insecticidas, en las cuales en una aplicación denominada 2-en-1 se aplica un insecticida diferente de piretroides sobre la parte superior de una red para mosquitos, mientras la parte lateral es tratada con un piretroides.

5 En el documento WO 2005/064072 se describe alfa-Cypermethrin en combinación con un aglutinante de acrilato.

Sin embargo, los mencionados materiales y dispositivos son por regla general costosos en su fabricación y aplicación, la cual frecuentemente también por consideraciones económicas es impracticable, y ofrecen en particular en cuanto a eficiencia se refiere, aún un amplio espacio para mejoramientos.

10 Por ello, existió el objetivo, de preparar en particular redes impregnadas de manera durable con insecticida, que por un lado mediante la combinación de un piretroide con otro insecticida exhiban una buena idoneidad para romper la resistencia a piretroides, pero por otro lado, con buen efecto insecticida sean de muy fácil producción y aplicación.

Se halló que determinados sustratos, en particular materiales textiles, preferiblemente redes que fueron recubiertas con un piretroide y Chlorfenapyr en combinación con mezcla de un determinado aglutinante de acrilato, son adecuados de manera particular para proteger a humanos o mascotas contra los insectos dañinos.

15 En el documento WO 2008/052913 se propone entre otros una combinación de α -Cypermethrin y Chlorfenapyr para impregnar redes, con las cuales deberían protegerse plantas de cultivo. Sin embargo, los requerimientos de resistencia al lavado para tales aplicaciones son bajos, y no se encuentra ninguna referencia en el documento, en la cual fuera adecuada la combinación de mezcla de insecticida y aglutinante para una aplicación para la protección de humanos y mascotas contra enfermedades transmitidas por vectores.

20 Por ello, es objetivo de la invención un sustrato, recubierto con una composición, que contiene

A) 0,1 a 45 % en peso (referido a la suma de A y B) de una mezcla A, consistente en

A1) 99 a 1 % en peso (referido a A) de alfa-Cypermethrin;

A2) 1 a 99 % en peso (referido a A) de Chlorfenapyr,

y

25 B) 99,9 a 55 % en peso (referido a la suma de A y B) de un aglutinante de acrilato obtenible mediante polimerización en emulsión de

B1) 20 a 93 % en peso (referido a B) de uno o varios (met)acrilatos de la fórmula (I)



en la que

30 R^1 es H o CH_3 y

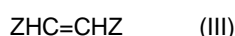
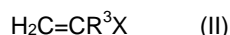
R^2 es un grupo alquilo C_1C_{12} lineal o ramificado;

B2) 1 a 5 % en peso (referido a B) de por lo menos un monómero del grupo de N-metilolacrilamida, N-metilolmetacrilamida, N-N'-bismetilolmaleico diamida y N,N'-bismetilolfumárico diamida;

35 B3) 0,2 a 5 % en peso (referido a B) de por lo menos un monómero del grupo de ácido acrílico, ácido metacrílico, ácido vinylsulfónico, ácido maleico y ácido fumárico;

B4) 0 a 5 % en peso (referido a B) de por lo menos un monómero de los grupos

B4A) monómeros de la fórmula (II) y/o (III),



40 en la que los símbolos tienen los siguientes significados:

R^3 es H o CH_3 ;

X es Z, $-\text{CO}-\text{NH}-\text{CH}_2-\text{NH}-\text{CO}-\text{CR}^3=\text{CH}_2$ o $\text{COO}-\text{CH}_2-\text{CO}-\text{CH}_2-\text{COOR}^4$;

Z es igual a CONH₂, CONH-CH₂-OR⁵, COO-Y-OH, CO-glicidilo, CHO o CO-Y-OH;

Y es alquileo C₁-C₈ y

R⁴, R⁵ son iguales o diferentes, un grupo alquilo C₁-C₁₀ lineal o ramificado;

5 B4B) aliléster de ácido acrílico, metaliléster de ácido acrílico, aliléster de ácido metacrílico, metaliléster de ácido metacrílico, dialiléster de ácido maleico, dimetaliléster de ácido maleico, aliléster de ácido fumárico, metaliléster de ácido fumárico, dialiléster de ácido ftálico, dimetaliléster de ácido ftálico, dialiléster de ácido tereftálico, dimetaliléster de ácido tereftálico, p-divinilbenceno y etilenglicoldialiléter;

B5) 0 a 40 % en peso (referido a B) de por lo menos un monómero de los grupos

B5A) acrilonitrilo, metacrilonitrilo, maleilodinitrilo y fumarilodinitrilo y/o

10 B5B) monómeros apolares con insaturación etilénica diferentes de B1 - B4;

en los que el promedio ponderado de peso molecular de los polímeros de emulsión no entrecruzados está entre 40 000 y 250 000 Dalton, determinado con cromatografía de permeación en gel.

Otro objetivo de la invención es el uso del sustrato de acuerdo con la invención para la protección de humanos y mascotas contra los insectos dañinos y contra las enfermedades transmitidas por vectores.

15 Así mismo, son objetivo de la invención procedimientos para combatir los insectos dañinos, así como para proteger los humanos y mascotas contra los insectos dañinos y/o las enfermedades transmitidas por vectores, en los que en un edificio se aplica un sustrato recubierto de acuerdo con la invención.

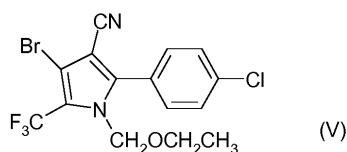
Otro objetivo de la invención es una formulación acuosa para el recubrimiento insecticida de sustratos, que contiene la composición de acuerdo con la invención.

20 Los sustratos recubiertos de acuerdo con la invención se distinguen por la producción simple y, en particular una aplicación simple en la forma de redes. Las redes recubiertas de acuerdo con la invención exhiben también después de varios lavados, un buen efecto insecticida, incluso contra insectos dañinos resistentes a los piretroides. Los sustratos recubiertos con insecticida muestran valores toxicológicos convenientes y permiten una lucha efectiva también contra insectos dañinos resistentes a los piretroides.

25 Insecticidas

De acuerdo con la invención, se usa una mezcla de Chlorfenapyr y alfa-Cypermethrin.

Chlorfenapyr (V),



30 (nombre IUPAC: 4-bromo-2-(4-clorofenil)-1-etoximetil(-5-trifluormetilpirrol-3-carbonitrilo) es obtenible comercialmente de la compañía BASF SE y está descrito por ejemplo en: C.D.S. Tomlin (editor), The Pesticide Manual, 14ª edición, British Crop Protection Council, Alton (UK) 2006.

35 El piretroide alfa-Cypermethrin es conocido y obtenible comercialmente, por ejemplo de la compañía BASF SE, Ludwigshafen, Alemania. Por ejemplo en The Pesticide Manual (véase arriba) se describen los principios activos. También se encuentran otros datos en H. Mehdorn (editor), Encyclopedic Reference of Parasitology, 2ª edición, Disease Treatment, Therapy, 2001. Así mismo en The Pesticide Manual (véase arriba) se describe el piperonilbutóxido.

La relación de cantidades Chlorfenapyr : alfa-Cypermethrin es en general de 0,01 - 100 : 1, preferiblemente 0,1 - 10 : 1, preferido de modo particular 0,1 - 5 : 1, en particular 0,5 - 2 : 1.

40 La concentración de la mezcla insecticida (Chlorfenapyr y alfa-Cypermethrin) es ajustada en la formulación acuosa preferida, la cual sirve para recubrimiento del sustrato (véase abajo), de modo que con absorción conocida de líquido por parte del sustrato, se tenga como resultado la concentración deseada de insecticida en la red. En general, la cantidad de mezcla insecticida en la formulación acuosa es de 0,05 a 1 % en peso, de modo preferido 0,1 a 0,7 % en peso (referido a la formulación acuosa).

El tamaño de partícula de insecticida en la formulación acuosa es en general de 50 nm a 20 µm, de modo preferido 50 nm a 8 µm, preferido de modo particular 50 nm a 4 µm, en particular 50 nm a 500 nm.

Aglutinante de acrilato (B)

5 El aglutinante sirve para fijar la combinación de principio activo sobre el material textil. Mediante esto se logra que en particular por lavado múltiple el principio activo no sea retirado o por lo menos lo sea muy lentamente.

El aglutinante de acrilato usado de acuerdo con la invención es un copolímero obtenible mediante polimerización en emulsión de los componentes B1 a B4, así como opcionalmente B5.

Como componentes B1 se usan uno o varios, preferiblemente 1, 2 o 3, preferido de modo particular 1 (met)acrilato(s) de la fórmula (I),



en la que los símbolos tienen los siguientes significados:

R¹ es H o CH₃, preferiblemente H, y

15 R² es alquilo C₁-C₁₀, de modo preferido metilo, etilo, n-propilo, i-propilo, n-butilo, i-butilo, sec.-butilo, t-butilo, n-pentilo, sec.-pentilo, neo-pentilo, 1,2-dimetilpropilo, i-amilo, n-hexilo, i-hexilo, n-heptilo, n-octilo, 2-etilhexilo, n-nonilo o n-decilo, preferido de modo particular metilo, etilo, n-butilo o 2-etilhexilo, se prefieren de modo muy particular etilo, n-butilo o 2-etilhexilo.

Como componente B1 se prefieren metilacrilato, etilacrilato, n-butilacrilato, 2-etilhexilacrilato y metilmetacrilato. Se prefiere también butilacrilato solo o en mezcla con metilmetacrilato o etilacrilato. Se prefiere de modo particular n-butilacrilato.

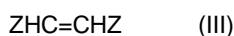
20 Como componente B2 se usa por lo menos un monómero del grupo de N-metilolacrilamida, N-metilolmetacrilamida, N,N'-bismetilolmaleico diamida y N,N'-bismetilolfumárico diamida.

Se prefieren N-metilolacrilamida y N-metilolmetacrilamida, en particular N-metilolmetacrilamida.

25 Como componente B3 se usan uno o varios monómeros, preferiblemente uno o dos monómeros del grupo de ácido acrílico, ácido metacrílico, ácido vinilsulfónico, ácido maleico y ácido fumárico. Se prefieren ácido acrílico y ácido metacrílico; de modo particular se prefiere el ácido acrílico.

Como componente B4 se usan uno o varios monómeros, preferiblemente uno o dos monómeros de los grupos B4A y/o B4B.

Son monómeros del grupo B4A aquellos de la fórmula (II) y/o (III),



en las que los símbolos tienen los siguientes significados:

R³ es H o CH₃, preferiblemente H;

X es Z, -CO-NH-CH₂-NH-CO-CR³=CH₂ o COO-CH₂-CO-CH₂-COOR⁴, preferiblemente Z;

Z es igual a CONH₂, CONH-CH₂-OR⁵, COO-Y-OH, COO-glicidilo, CHO, CO-Y-OH, preferiblemente CONH₂;

35 Y es alquileno C₁-C₈, preferiblemente alquileno C₂-C₆ y

R⁴, R⁵ son iguales o diferentes, un grupo alquilo C₁-C₁₀ lineal o ramificado; así como benzofenonas modificadas con (met)acrilato, como se describen por ejemplo en el documento EP-A 0 346 734.

40 Como monómeros del grupo B4A se prefieren acetoacetiléster de ácido acrílico, acetoacetiléster de ácido metacrílico, acrilamida, metacrilamida, maleicodiamida, N-metoximetilacrilamida, N-n-butoximetilacrilamida, 3-hidroxi-3-cloropropiléster de ácido acrílico, 3-hidroxi-3-cloropropiléster de ácido metacrílico, 4-hidroxi-4-cloropropiléster de ácido acrílico, 4-hidroxi-4-cloropropiléster de ácido metacrílico, 6-hidroxi-6-cloropropiléster de ácido acrílico, 6-hidroxi-6-cloropropiléster de ácido metacrílico, 2-hidroxi-2-cloropropiléster de ácido acrílico, 2-hidroxi-2-cloropropiléster de ácido metacrílico, glicidiléster de ácido acrílico y glicidiléster de ácido metacrílico. Se prefieren de modo particular acrilamida, 3-hidroxi-3-cloropropiléster de ácido metacrílico, butandiolmonoacrilatoacetilacetato, glicidiléster de ácido metacrílico y 4-acriloxibenzofenona.

- 5 Como monómeros del grupo B4B se usan aliléster de ácido acrílico, metaliléster de ácido acrílico, aliléster de ácido metacrílico, metaliléster de ácido metacrílico, dialiléster de ácido maleico, dimetilaliléster de ácido maleico, aliléster de ácido fumárico, metaliléster de ácido fumárico, dialiléster de ácido ftálico, dimetilaliléster de ácido ftálico, dialiléster de ácido tereftálico, dimetilaliléster de ácido tereftálico, p-divinilbenceno, butano-1,4-diol-dialiléter y butano-1,4-diol-dimetilaliléter.
- Los monómeros preferidos del grupo B4 son aquellos del grupo B4A, en los se prefiere el uso de uno o dos monómeros de este grupo.
- Los monómeros preferidos del grupo B5 son aquellos del grupo B5A, así como monómeros vinilaromáticos del grupo B5B.
- 10 Como componente B5A se usa preferiblemente acrilonitrilo o metacrilonitrilo, preferiblemente acrilonitrilo.
- Como componente B5B se prefieren estireno y α -metil estireno, de modo particular se prefieren estireno.
- En una forma preferida de realización, para la preparación del aglutinante de acrilato como monómero del componente B5 se usa acrilonitrilo.
- 15 El aglutinante (B) de acrilato es obtenible mediante polimerización en emulsión de (datos en % en peso, se refieren siempre a la cantidad total B):
- b1) 20 a 93 % en peso, preferiblemente 50 a 90 % en peso, preferido de modo particular 60 a 90 % en peso, en particular 75 a 85 % en peso, del componente B1;
- b2) 1 a 5 % en peso, preferiblemente 1,5 a 3 % en peso del componente B2;
- 20 b3) 0,2 a 5 % en peso, preferiblemente 0,5 a 4 % en peso, preferido de modo particular 0,75 a 4 % en peso, en particular 1 a 3 % en peso del componente B3;
- b4) 0 a 7 % en peso, preferiblemente 0 a 5 % en peso, preferido de modo particular 0 a 4,5 % en peso, en particular 0 o 0,2 a 4,5 % en peso del componente B4 y
- b5) 0 a 40 % en peso, preferiblemente 5 a 40 % en peso, preferido de modo particular 5 a 30 % en peso, en particular 0 o 5 a 26 % en peso del componente B5.
- 25 Los expertos conocen procedimientos adecuados y son descritos por ejemplo en el documento WO 2005/064072 (página 20, fila 20 a página 23, fila 15).
- El promedio ponderado de peso molecular de los polímeros en emulsión no entrecruzados obtenidos está entre 40 000 y 250 000 (determinado con GPC (cromatografía de permeación en gel)). En general, el peso molecular es controlado mediante el uso de reactivos de terminación de cadena, por ejemplo compuestos orgánicos de azufre, en cantidades corrientes.
- 30 El aglutinante de acrilato usado de acuerdo con la invención es obtenido en general en forma de una dispersión acuosa y comúnmente es usado en esta forma en la formulación insecticida de acuerdo con la invención.
- El aglutinante de acrilato de acuerdo con la invención puede contener además aditivos comunes familiares para el experto, por ejemplo formadores de película y/o plastificantes, por ejemplo adipatos, ftalatos, butildiglicol, mezclas de diésteres, obtenibles mediante reacción de ácidos dicarboxílicos con alcoholes de cadena recta o ramificada. Los expertos conocen ácidos dicarboxílicos y alcoholes adecuados.
- 35 Formulación para impregnación - agente de entrecruzamiento
- Para la fabricación de los sustratos de acuerdo con la invención, en particular redes, pueden usarse los aglutinantes en forma de una formulación en un solvente, preferiblemente como formulación acuosa; sin embargo, la invención comprende también formulaciones libres de solvente.
- 40 En una forma preferida de realización se usan formulaciones acuosas, las cuales contienen 55 a 99 % en peso de agua, preferiblemente 85 a 98 % en peso de agua y 0,5 a 45 % en peso, preferiblemente 1 a 10 % en peso de materia seca, en los que los datos de cantidades se refieren en cada caso a la suma de todos los componentes en la formulación. La concentración exacta está determinada por el poder de adsorción del material textil.
- 45 La materia seca es el aglutinante de acrilato, la mezcla insecticida, opcionalmente por lo menos un agente de entrecruzamiento así como opcionalmente otros componentes.
- Preferiblemente se usa por lo menos un agente de entrecruzamiento que puede dispersarse en agua. Al respecto,

se trata en particular de un agente de entrecruzamiento que dispone de varios grupos isocianato libres. Al respecto, se trata preferiblemente de isocianuratos, que disponen de grupos isocianato libres, preferiblemente de isocianuratos, que se derivan de diisocianatos alifáticos, cicloalifáticos o aromáticos con 4 a 12 átomos de carbono. Los ejemplos comprenden 1,6-hexametilendiisocianato (HMDI), 1,12-dodecanodiisocianato, 2,2'- y 2,4'-díciclohexilmetanodiisocianato, 2,6- y/o 2,4-toluilendiisocianato, 2-etiltetrametilendiisocianato, 2-metilpentametilendiisocianato, tetrametilen-1,4-diisocianato, lisinéster diisocianato (CDI), ciclohexano-1,3 y/o 1,4-diisocianato, 1-isocianato-3,3,5-trimetil-5-isocianatometilciclohexano (IPDI), 4,4', 2,4' y/o 2,2'-difenílmetanodiisocianato (MDI monomérico), polifenilpolimetilendiisocianato (MDI polimérico) o mezclas que contienen por lo menos dos de los mencionados isocianatos. Se prefieren isocianuratos a base de 1,6-hexametilendiisocianato. Se prefieren de modo particular isocianuratos, que exhiben grupos hidrofílicos adicionales, como en particular grupos óxido de polietileno. Se prefieren de modo muy particular isocianuratos, que fueron transformados en hidrofílicos con un óxido de polialquileno a base de óxido de etileno y/u óxido de 1,2-propileno, de modo preferido óxido de etileno.

Los isocianuratos usados como agente de entrecruzamiento de acuerdo con la invención contienen de modo preferido 5 a 25 % en peso, preferido de modo particular 7 a 20 % en peso, en particular 10 a 15 % en peso de grupos isocianato libres (basados en la cantidad de isocianato, que fue usado como material de partida para la preparación del isocianurato).

La preparación de tales isocianuratos es conocida por los expertos. Preferiblemente se usan disueltos en solventes polares apróticos como carbonato de etileno o carbonato de propileno. En el documento WO 2008/052913 página 34, fila 6 a página 35, fila 3 se manifiestan otros detalles de los agentes de entrecruzamiento preferidos que exhiben grupos isocianato. De modo particularmente preferido se usa un isocianurato a base de 1,6-hexametilendiisocianato (HMDI), el cual dispone de grupos óxido de polietileno adicionales, en los que el isocianurato está disuelto en carbonato de propileno (70 % en peso de HMDI en carbonato de propileno). La cantidad de grupos isocianato libres es de aproximadamente 11 a 12 % en peso, referida a la solución. El agente de entrecruzamiento es usado preferiblemente en una cantidad de 1 a 10 % en peso respecto a la cantidad de todos los sólidos de la formulación.

La formulación puede contener además aditivos y sustancias auxiliares típicas, protectores contra UV, antiespumantes así como colorantes. En el documento WO 2006/128870 página 41, fila 38 a página 43, fila 22 se mencionan ejemplos de tales aditivos.

Aparte de propósitos puramente estéticos, los colorantes y pigmentos pueden ejercer un efecto de alerta por ejemplo sobre pájaros o mamíferos o causar un disfraz del material textil insecticida frente a los insectos. Además, los colores oscuros pueden causar un eventual sombreado deseado así como mitigar el efecto dañino de la luz UV sobre los principios activos y fibras textiles en las aplicaciones exteriores.

Pueden usarse humectantes y espesantes, para alcanzar una aplicación uniforme del licor de tratamiento en sustratos que pueden humectarse mal y por ello de manera no homogénea, como por ejemplo fibras de poliolefina. Con este propósito podrían también usarse solventes miscibles en agua, lo cual sin embargo no es preferido debido al posible deterioro del medio ambiente. Los expertos conocen los agentes auxiliares usados comúnmente, y sus concentraciones.

Preferiblemente las formulaciones pueden incluir antioxidantes, captore de peróxido, sustancias que absorben UV y protectores contra la luz. Esto es recomendable en particular para redes que son expuestas en exteriores con una elevada irradiación UV. Las adiciones mencionadas protegen tanto las fibras de sustrato como también los principios activos, frente a la descomposición causada por la radiación.

En el documento WO 02/46503 o en el documento WO 2007/077101 se describen por ejemplo sustancias adecuadas que absorben UV. Las sustancias que absorben UV pueden ser usadas por un lado como componente de la formulación, para impregnación. Sin embargo, también pueden ser introducidas por ejemplo en poliolefinas y poliésteres, ya en el curso de la fabricación de las fibras. Pueden usarse también de manera ventajosa mezclas de varios estabilizantes, que ejercen diferentes efectos protectores. Referido al peso del material textil no tratado, por regla general se usa 0.2 a 5 % en peso, preferiblemente 0.25 a 4 % y preferido de modo muy particular 0.5 a 3.5 % de estabilizante. La cantidad en la formulación es ajustada de manera correspondiente por el experto.

Procedimiento para el recubrimiento

Para fabricar el sustrato recubierto de acuerdo con la invención se trata el material no tratado, con una mezcla que comprende por lo menos el aglutinante de acrilato y la mezcla insecticida, preferiblemente con la mencionada formulación acuosa. El tratamiento puede ser hecho según procedimientos conocidos por los expertos, por ejemplo mediante inmersión en o riego del sustrato no tratado con la formulación. El tratamiento puede ser hecho a temperatura ambiente o también a temperaturas elevadas. Si debiera ser entrecruzado, a la etapa de tratamiento a bajas temperaturas, por ejemplo a 10 a 70°C, puede seguir aún un tratamiento posterior a temperaturas elevadas,

por ejemplo a 50 a 170°C, preferiblemente 70 a 150°C. Por ejemplo en el documento WO 2005/064072 página 29, fila 16 a página 35, fila 36 se divulgan detalles de un tratamiento así.

El recubrimiento puede ocurrir por medio de aparatos corrientes conocidos por los expertos, para la impregnación. El recubrimiento puede ser hecho también con agentes simples por el usuario final, por ejemplo mediante remojo seguido por secado al aire. Para ello se elige preferiblemente un sistema aglutinante adecuado, que no tiene que ser curado a temperaturas elevadas.

Sustrato

Como materiales sustrato son adecuados por ejemplo materiales textiles, materiales plásticos no textiles, papel, cuero, cuero artificial, láminas y otros materiales preferiblemente flexibles.

El sustrato usado es preferiblemente un material textil, en particular redes de fibras textiles. Pueden ser redes de fibras naturales o de fibras sintéticas. Evidentemente pueden ser también mezclas de dos o varias fibras diferentes. Los ejemplos de fibras naturales comprenden fibras de algodón, yute o lino. Preferiblemente son fibras sintéticas de polímeros adecuados. Los ejemplos comprenden poliamidas, poliésteres, poliacrilonitrilo o poliolefinas. Preferiblemente son poliamidas, poliolefinas y poliésteres, se prefieren de modo particular poliolefinas, en particular polipropileno o polietileno, y poliéster y se prefieren de modo muy particular fibras de poliéster, en particular polietilentereftalato (PET).

Pueden ser fibras lisas o texturizadas. Las fibras pueden ser de uno, varios o muchos filamentos.

El polipropileno y polietileno pueden ser homopolímeros de polipropileno o de polietileno. Pueden ser también copolímeros, que aparte de etileno o propileno comprenden pequeñas cantidades de otros comonómeros. Los comonómeros adecuados pueden ser en particular otras olefinas como por ejemplo etileno o propileno así como 1-buteno, 2-buteno, isobuteno, 1-penteno, 1-hexeno, 1-hepteno, 1-octeno, estireno o α -metilestireno, dienos y/o polienos. La cantidad de comonómeros en el polietileno o polipropileno es en general de máximo 20 % en peso, preferiblemente máximo 10 % en peso. El tipo y cantidad de comonómero son elegidos por el experto dependiendo de las propiedades deseadas de la fibra.

Para la fabricación de fibras se prefieren de modo particular productos viscosos de peso molecular relativamente alto, los cuales se caracterizan de modo y forma corriente mediante su índice de flujo en fundido (determinado según ISO 1133). Preferiblemente puede ser por lo menos un polipropileno o polietileno con un índice de flujo en fundido MFR (230°C, 2,16 kg) de 0,1 a 60 g / 10 min. Se prefiere polipropileno con un índice de flujo en fundido MFR (230°C, 2,16 kg) de 1 a 50 g / 10 min, preferido de modo particular 10 a 45 g / 10 min y por ejemplo 30 a 40 g / 10 min. Tales tipos de polipropileno son adecuados en particular para la fabricación de fibras. Evidentemente puede usarse también una mezcla de varios tipos diferentes de polipropileno.

Dependiendo del tipo de red, las fibras textiles exhiben un espesor de 0,05 a 0,6 mm, preferiblemente 0,1 mm a 0,4 mm, preferido de modo particular 0,12 a 0,35 mm y preferido de modo muy particular 0,2 a 0,3 mm.

El material textil es usado por ejemplo en forma de recubrimientos o coberturas, por ejemplo para fundas de cama, colchones, cojines, cortinas, revestimientos de paredes, alfombras, cortinas para ventanas, armarios y puertas, techos, toldos y lonas. Se prefieren redes, en particular redes contra los mosquitos, por ejemplo redes para la cama para proteger contra mosquitos y otros insectos dañinos.

Las redes usadas de manera preferida exhiben preferiblemente un patrón de mallas con un número par de esquinas. Al respecto, las redes pueden consistir preferiblemente sólo en un tipo único de mallas, por ejemplo sólo de mallas de cuatro esquinas o sólo de mallas de seis esquinas, o pueden comprender también mallas de dos o varios tipos diferentes, por ejemplo una combinación de mallas de ocho esquinas y cuatro esquinas.

Al respecto, preferiblemente las mallas de la red deberían ser esencialmente del mismo tipo, es decir que la red puede exhibir concretamente desviaciones bastante pequeñas respecto a la forma y el tamaño de las mallas, que dispersan los valores respecto al valor medio, pero no de manera fuertemente excesiva.

Los tamaños adecuados de malla (longitud lateral de una malla cuadrada) están en el intervalo de 5 mm, de modo preferido 2,5 mm, en particular 1,5 mm como límite superior y 0,1 mm, de modo preferido 0,25 mm, preferido de modo particular 0,5 mm, en particular 0,7 mm como límite inferior.

La malla de la red es elegida preferiblemente de entre el grupo de mallas de cuatro esquinas, seis esquinas u ocho esquinas.

Las mallas de cuatro esquinas son mallas en forma de un paralelogramo con los lados a y b. El concepto de "paralelogramo" comprende evidentemente también los conceptos "rectángulo" y "cuadrado". El ángulo más

pequeño entre los dos lados del paralelogramo está por regla general entre 60 y 90°. Para el caso límite de 90°, el paralelogramo es un rectángulo. Para el caso límite en que $a = b$ y 90°, es un cuadrado. El paralelogramo exhibe además la altura h_a . Para un rectángulo o un cuadrado, la altura h_a corresponde a la longitud del lado a . Se prefieren de modo particular las mallas cuadradas.

- 5 En las mallas de seis esquinas, se disponen tres pares de lados a , b y c respectivamente paralelos unos a otros en las distancias h_a , h_b y h_c . En las mallas de ocho esquinas se disponen cuatro pares de lados a , b , c y d paralelos respectivamente uno a otro en las distancias h_a , h_b , h_c y h_d . El experto sabe, que de ocho esquinas no se construye ningún patrón exhaustivo. Una red que comprende mallas de ocho esquinas comprende por ello adicionalmente por lo menos un segundo tipo de malla. Al respecto, pueden ser mallas de cuatro esquinas.
- 10 En una forma especial de realización de la invención, la altura h_a tanto en un paralelogramo, un hexágono y un octágono es 0,1 a 0,99 mm, preferiblemente 0,1 a 0,9 mm, preferido de modo particular 0,12 a 0,8 mm y preferido de modo muy particular 0,25 a 0,7 mm.

15 En el paralelogramo, la relación de longitud a altura b / h_a es 1:1 a 5:1, preferiblemente 1:1 a 4:1 y preferido de modo particular 2:1 a 4:1. Por consiguiente, para el caso de una relación b / h_a 1:1 la malla puede ser un cuadrado con una longitud lateral de 0,1 a 0,99 mm. Para una relación de b / h_a mayor, se trata de una figura elongada en una dirección. Mediante la distancia h_a de máximo 0,99 mm se detiene también de manera eficaz el paso de los insectos más pequeños por la red, mientras la longitud puede ser bastante mayor a 0,99 mm, de modo que no se interfiere de manera excesiva la permeabilidad al aire de la red.

20 Para un hexágono, la relación $((h_b+h_c) / 2) / h_a$ es 1:1 a 5:1, preferiblemente 1:1 a 4:1 y preferido de modo particular 2:1 a 4:1. Aquí la situación es análoga a la de un paralelogramo. Para el caso de una relación de 1:1, se trata de un hexágono regular con tres lados iguales, los cuales exhiben en cada caso la misma distancia mutua no mayor a 0,99 mm. Para un relación $((h_b+h_c+h_d) / 2) / h_a$ mayor, surge un hexágono elongado en una dirección. El efecto respecto a los insectos o a la permeabilidad al aire es similar al del paralelogramo.

25 Para el octágono la relación $((h_b+h_c+h_d) / 3) / h_a$ es de 1:1 a 5:1, preferiblemente 1:1 a 4:1 y preferido de modo particular 2:1 a 4:1. Aquí la situación es análoga a la de un paralelogramo. Para el caso de una relación de 1:1, se trata de un octágono regular con cuatro lados iguales, los cuales exhiben en cada caso la misma distancia mutua no mayor a 0,99 mm. Para una relación $((h_b+h_c+h_d) / 3) / h_a$ mayor surge un octágono elongado en una dirección. El efecto respecto a los insectos o a la permeabilidad al aire es similar al del paralelogramo.

30 Aparte de mallas con cuatro y seis esquinas, en esta forma de realización pueden usarse por ejemplo también combinaciones de mallas de cuatro y ocho esquinas o pueden variar la forma y tamaño de las mallas en partes de la red. Por ejemplo, los bordes de la red pueden ser más densos, o para la estabilización pueden actuar en separaciones fibras textiles más gruesas que son fabricadas también a partir de otro polímero.

35 Los conceptos "altura" y "longitud" se refieren a la superficie abierta de cada malla sin considerar la fibra o la fibra recubierta. De modo análogo, en el sentido de esta invención, el concepto "tamaño de malla" significa el tamaño de hueco de la malla, es decir la superficie abierta de cada malla sin considerar las fibras o las fibras recubiertas.

En el documento europeo 08161456.2 se describen los materiales textiles de red de acuerdo con esta forma de realización de la invención.

40 El grosor de las fibras usadas para la fabricación del material textil de acuerdo con la invención, en particular de la red de acuerdo con la invención, es elegido por los expertos dependiendo de las propiedades deseadas de la red. Como una regla, cuanto más gruesa sea la fibra, mayor es la estabilidad mecánica en la red, por otro lado con tamaño de malla decreciente, la fracción de superficie abierta en comparación con la fracción de la superficie cubierta por fibras, es siempre menor. Como regla, debería calcularse el grosor de la fibra de modo que la red exhibiera al menos 20 %, preferiblemente por lo menos 40 % y en particular por lo menos 50 % de la superficie abierta. Las redes de la técnica representada están disponibles en el comercio.

45 Las redes usadas pueden ser preferiblemente redes de una sola capa. Sin embargo, pueden ser también los denominados tejidos separadores, en los cuales con ayuda de filamentos individuales dos redes están unidas mutuamente a una capa doble.

Propiedades y uso de los sustratos de acuerdo con la invención

50 Los sustratos de acuerdo con la invención, en particular las redes, son adecuados para la protección de humanos y mascotas contra los insectos dañinos y contra las enfermedades transmitidas por vectores, que son transmitidas por insectos dañinos.

Los sustratos de acuerdo con la invención son adecuados también para combatir los insectos dañinos, en los que el

sustrato de acuerdo con la invención, de modo preferido en forma de una red, es aplicado a un edificio. En una forma preferida de realización del procedimiento de acuerdo con la invención, se aplica un sustrato flexible de acuerdo con la invención, en particular una red, a una criatura u objeto inanimado, el cual provoca atracción a los insectos dañinos, como posible fuente de alimento.

- 5 El concepto de insectos dañinos comprende de acuerdo con la invención, aparte de insectos, en el sentido verdadero también arácnidos (Arachnida) dañinos, en particular responsables como vectores por la transmisión de enfermedades.

Los sustratos de acuerdo con la invención son adecuados en particular para la protección contra o para el combate de plagas que afectan la salud y los inventarios de los órdenes Diptera, Siphonaptera, Blattaria, (Blattodea),
10 Dermaptera, Hemiptera, Hymenoptera, Orthoptera, Isoptera, Thysanura, Ftiraptera, Araneida y Acarina, así como las clases Chilopoda y Diplopoda. Son preferiblemente adecuados contra Diptera, Hemiptera, Hymenoptera, Acarina y Siphonaptera.

En particular son adecuados contra Diptera, como *Culicidae*, *Simuliidae*, *Ceratopogonidae*, *Tabanidae*, *Muscidae*,
15 *Caliphoridae*, *Oestridae*, *Sarcophagidae*, *Hippoboscidae*), *Siphonaptera* (*Pulicidae*, *Rhopalopsillidae*, *Ceratophilidae*) y *Acarina* (*Ixodidae*, *Argasidae*, *Nuttalliellidae*), en particular contra culícidos y voladores.

En particular, los sustratos de acuerdo con la invención son adecuados contra:

Quilópodos (Chilopoda), por ejemplo *Scutigera coleoptrata*,

diplópodos (Diplopoda), por ejemplo *Narceus spp.*,

arañas (Araneae), por ejemplo *Latrodectus mactans*, y *Loxosceles reclusa*,

- 20 ácaros (Acaridida): por ejemplo *Sarcoptes sp.*,

ácaros parásitos (Parasitiformes): Garrapatas (Ixodida), por ejemplo *Ixodes scapularis*, *Ixodes holociclus*, *Ixodes pacificus*, *Rhiphicephalus sanguineus*, *Dermacentor andersoni*, *Dermacentor variabilis*, *Amblyomma americanum*, *Ambryomma maculatum*, *Ornithodoros hermsi*, *Ornithodoros turicata* y *Mesostigmata*, por ejemplo *Ornithonyssus bacoti* y *Dermanyssus galinae*,

- 25 termitas (Isoptera), por ejemplo *Calotermes flavicollis*, *Leucotermes flavipes*, *Heterotermes aureus*, *Reticulitermes flavipes*, *Reticulitermes virginicus*, *Reticulitermes lucifugus*, *Termes natalensis* y *Coptotermes formosanus*,

blatodeos (Blattaria - Blattodea), por ejemplo *Blattella germanica*, *Blattella asahinae*, *Periplaneta americana*, *Periplaneta japonica*, *Periplaneta brunnea*, *Periplaneta fuliginosa*, *Periplaneta australasiae* y *Blatta orientalis*,

- 30 dípteros (Diptera), como voladores y mosquitos, por ejemplo *Aedes aegypti*, *Aedes albopictus*, *Aedes vexans*, *Anastrepha ludens*, *Anopheles maculipennis*, *Anopheles crucians*, *Anopheles albimanus*, *Anopheles gambiae*, *Anopheles freeborni*, *Anopheles leucosphyrus*, *Anopheles minimus*, *Anopheles quadrimaculatus*, *Caliphora vicina*, *Chrysomya bezziana*, *Chrysomya hominivorax*, *Chrysomya macellaria*, *Chrysops discalis*, *Chrysops silacea*, *Chrysops atlanticus*, *Cochliomyia hominivorax*, *Cordilobia anthropophaga*, *Culicoides furens*, *Culex pipiens*, *Culex nigripalpus*, *Culex quinquefasciatus*, *Culex tarsalis*, *Culiseta inornata*, *Culiseta melanura*, *Dermatobia hominis*,
35 *Fannia canicularis*, *Gasterophilus intestinalis*, *Glossina morsitans*, *Glossina palpalis*, *Glossina fuscipes*, *Glossina tachinoides*, *Haematobia irritans*, *Haplodiplosis equestris*, *Hippelates spp.*, *Hypoderma lineata*, *Leptoconops torrens*, *Lucilia caprina*, *Lucilia cuprina*, *Lucilia sericata*, *Lycoria pectoralis*, *Mansonia spp.*, *Musca domestica*, *Muscina stabulans*, *Oestrus ovis*, *Phlebotomus argentipes*, *Psorophora columbiae*, *Psorophora discolor*, *Prosimulium mixtum*, *Sarcophaga haemorrhoidalis*, *Sarcophaga sp.*, *Simulium vittatum*, *Stomoxys calcitrans*, *Tabanus bovinus*, *Tabanus atratus*, *Tabanus lineola* y *Tabanus similis*,

dermápteros (Dermaptera), por ejemplo *Forficula auricularia*,

hemípteros (Hemiptera), como piojos y chinches, por ejemplo *Cimex lectularius*, *Cimex hemipterus*, *Reduvius senilis*, *Triatoma spp.*, *Rhodnius prolixus* y *Arilus critatus*,

- 45 himenópteros (Hymenoptera), como hormigas, abejas, avispas y moscas de sierra, por ejemplo *Crematogaster spp.*, *Hoplocampa minuta*, *Hoplocampa testudinea*, *Monomorium pharaonis*, *Solenopsis geminata*, *Solenopsis invicta*, *Solenopsis richteri*, *Solenopsis xiloni*, *Pogonomyrmex barbatus*, *Pogonomyrmex californicus*, *Dasymutilla occidentalis*, *Bombus spp.* *Vespula squamosa*, *Paravespula vulgaris*, *Paravespula pennsilvanica*, *Paravespula germanica*, *Dolichovespula maculata*, *Vespa crabro*, *Polistes rubiginosa*, *Camponotus floridanus* y *Linepithema humile*,

- 50 ortópteros (Orthoptera), como grillos, saltamontes y langostas, por ejemplo *Acheta domestica*, *Grillotalpa grillotalpa*,

Locusta migratoria, *Melanoplus bivittatus*, *Melanoplus femurrubrum*, *Melanoplus mexicanus*, *Melanoplus sanguinipes*, *Melanoplus spretus*, *Nomadacris septemfasciata*, *Schistocerca americana*, *Schistocerca gregaria*, *Dociostaurus maroccanus*, *Tachycines asynamorus*, *Oedaleus senegalensis*, *Zonozerus variegatus*, *Hieroglyphus daganensis*, *Kraussaria angulifera*, *Caliptamus italicus*, *Chortoicetes terminifera* y *Locustana pardalina*,

5 sifonápteros (Siphonaptera), por ejemplo *Ctenocephalides felis*, *Ctenocephalides canis*, *Xenopsilla cheopis*, *Pulex irritans*, *Tunga penetrans* y *Nosopsillus fasciatus*,

Thysanura (Thysanura), como Pececillo de plata y Insecto de fuego, por ejemplo *Lepisma saccharina* y *Thermobia domestica*,

10 Piojos (Ftiraptera), por ejemplo *Pediculus humanus capitis*, *Pediculus humanus corporis*, *Pthirus pubis*, *Haematopinus eurysternus*, *Haematopinus suis*, *Linognathus vituli*, *Bovicola bovis*, *Menopon galinae*, *Menacanthus stramineus* y *Solenopotes capillatus*.

De modo particularmente preferido el sustrato de acuerdo con la invención es adecuado para proteger contra o para combatir mosquitos (Culicidae), en particular los géneros Anopheles, como *Anopheles gambiae*, *Anopheles stefensi*, *Anopheles funestus*, *Anopheles maculipennis*, *Anopheles claviger* y *Anopheles plumbeus*; Aedes, como 15 *Aedes aegypti* (*Stegomyia aegypti*), *Aedes albopictus*; Culex, como *Culex quinquefasciatus*; Culiseta; Haemagogus; Mansonia; Ochlerotatus; Psorophora; Sabetes; Toxorhynchites; Verralina; Wyeomyia y Zeugomyia.

Además preferiblemente son adecuados los sustratos de acuerdo con la invención para proteger contra o para combatir Siphonaptera (Pulgas), en particular Tunga (Pulgas de arena), como *Tunga penetrans*.

20 Los sustratos de acuerdo con la invención, en particular redes, son adecuados de modo particularmente preferido para combatir los insectos dañinos que exhiben una resistencia contra los piretroides o Chlorfenapyr, preferiblemente piretroides.

25 Las enfermedades cuya transmisión puede ser impedida son, aparte de las enfermedades desencadenadas por plasmodios, como por ejemplo Malaria tropicana, Malaria tertiana y Malaria quartana, también las enfermedades desencadenadas por gusanos parasitarios, por ejemplo filariosis, disofilariosis, enfermedades desencadenadas por virus, por ejemplo fiebre amarilla, fiebre de dengue, fiebre de Nilo occidental, fiebre de chikunguña, fiebre del valle de Rift, enfermedades desencadenadas por bacterias, por ejemplo tularemia y la enfermedad de Chagas causada por el tripanosoma cruzi parasitario monocelular y transmitida por gusanos asesinos (tripanosomiasis suramericana).

30 Aparte de ello los sustratos de acuerdo con la invención, en particular redes, son adecuados también para la protección de bienes de cosecha que van a ser almacenados, es decir plantas o partes de plantas cosechadas, dado el caso también en forma procesada.

35 Pueden ser usados por ejemplo envolviendo con la red el bien que va a ser protegido. El bien que va a ser protegido puede ser por ejemplo una pila de madera, frutas, verduras, cereales, granos de cacao, granos de café o especias. Los bienes pueden ser además pacas. Los ejemplos comprenden pacas elegidas de entre el grupo de té, tabaco o algodón.

La invención es explicada en más detalle mediante los ejemplos, sin limitarla por ello.

Ejemplos

A) aglutinante de acrilato

Fabricación de las dispersiones de polímero

40 Instrucción general

Se calientan a 85 °C 250 g de agua y 3 g de látex semilla de estireno (33 % en peso) con promedio de tamaño de partícula de 30 nm, a lo cual se agrega 5 % en peso de la Adición 2. Después de 10 min. Se comienza a agregar la Adición 1 (véase abajo) y la Adición 2 restante.

45 La Adición 2 contiene 30 g de peroxidisulfato de sodio disuelto en 39,9 g de H₂O. En la tabla 1 se indica la composición de la Adición 1. Las Adiciones 1 y 2 son agregadas en un periodo de 3 h y después sometidas a polimerización posterior por 0,5 h.

ES 2 640 985 T3

Tabla 1 Composición de la Adición 1 en % en peso pphm (partes por 100 de monómero)

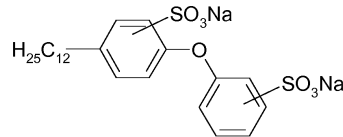
Composición de monómero	MMA	S	AN	EHA	BA	EA	MaMol	AMol	AM	AS
A 1		16.6		30.0	30.0	20.0		3.0		0.4
A 2	25.7	5.0		5.3	60.0		3.5			0.5
A 3		14.7	11.0		70.0		3.5		0.5	0.3
A 4	30.0	13.0	8.0		45.2			3.0	0.5	0.3
A 5	20.0	20.0		17.0	23.0	15.3	3.5			1.2
A 6	26.0		13.0		57.0		3.0			1.0
A 7	15.0		13.0		68.0		3.0			1.0
A 8			16.0		81.0		2.0			1.0

5 La cantidad del iniciador peroxidisulfato de sodio es de 0,3 partes en peso, la de emulsificante es de 0,4 partes en peso de Dowfax 2A1 (Dow) y 0,6 partes en peso de Lumiten IRA (BASF SE), referido a 100 partes en peso de la composición de monómeros de la tabla 1.

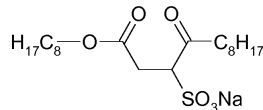
Abreviaturas

- MMA: metilmetacrilato
- S: estireno
- AN: acrilonitrilo
- 10 EA: etilacrilato
- EHA: 2-etilhexilacrilato
- BA: n-butilacrilato
- Amol: N-metilolacrilamida
- MAMol: N-metilolmetacrilamida
- 15 AS: ácido acrílico
- AM: acrilamida

Dowfax 2A1:



Lumiten IRA:



20

B) Fabricación de las redes usadas:

Tabla 2

	Alfacypermetrin [mg/m ²]	Concentración de baño de Alfacypermetrin [g/l]	Chlorfenapyr [mg/m ²]	Concentración de baño de Chlorfenapyr [g/l]	Agglutinante A8 de acrilato peso en la red [%]	Concentración de baño de aglutinante A8 de acrilato [g/l]
Red 1	100	3,2	0	0	0,55	5
Red 2	100	3,2	100	3,2	1	10
Red 3	0	0	100	3,2	0,55	5

5 Las redes usadas en cada caso para los ensayos fueron impregnadas con una formulación acuosa del insecticida alfa-Cypermethrin, el insecticida Chlorfenapyr, el aglutinante A8 de acrilato así como un agente de entrecruzamiento a base de isocianato, se secó y sometió a entrecruzamiento por 1 min a aproximadamente 100°C. Se ajustó la cantidad de insecticida como se indica en la tabla 2, en lo cual se determinó la absorción de líquido por la red (dado el caso después de exprimir bajo condiciones definidas) y se adaptó la concentración de la formulación de modo que se obtuvo la cantidad deseada m² en la red. La cantidad de aglutinante se adaptó de modo correspondiente al contenido de insecticida.

10 C) Prueba de las redes

Las redes tratadas fueron lavadas varias veces como se indica en la tabla 3. El lavado fue ejecutado de manera correspondiente a la instrucción "Montpellier washing procedure" (como se describe en el anexo OMS PVC, 3/07/2002 "Evaluation of wash resistance of long-lasting insecticidal nets"). Se trabajó en virtud de la instrucción en el documento WO 2005/064072, p. 46.

15 Los patrones fueron sometidos a una prueba biológica como se sometieron en el documento WO 2005/064072, p. 47. Esta prueba biológica corresponde a la "prueba de cono" de la OMS" (WHOPES 96.1) con pequeñas adaptaciones. Se determinó el "noqueo" después de 60 minutos y la mortalidad después de 24 h.

Para los ensayos se usó por un lado una cepa de *Aedes aegypti* no resistente contra piretroides así como una cepa *Anopheles gambiae* resistente contra piretroides.

20 Tabla 3

		<i>Aedes aegypti</i>	<i>Aedes aegypti</i>	<i>Anopheles Gambiae</i>	<i>Anopheles Gambiae</i>
	Lavado	% KD	% de mortalidad	% KD	% de mortalidad
Red 1	0	100	100	20	40
Red 1	20	98	96	15	38
Red 2	0	98	95	96	90
Red 2	20	100	100	100	85
Red 3	0	100	92	90	85
Red 3	20	98	98	85	80

Los resultados prueban que las redes de acuerdo con la invención también muestran un buen efecto contra mosquitos anofeles resistentes a piretroides.

REIVINDICACIONES

1. Sustrato recubierto con una composición que contiene

A) 0,1 a 45 % en peso (referido a la suma de A y B) de una mezcla A, consistente en

A1) 99 a 1 % en peso (referido a A) de alfa-Cypermethrin;

5 A2) 1 a 99 % en peso (referido a A) de Chlorfenapyr,

y

B) 99,9 a 55 % en peso (referido a la suma de A y B) de un aglutinante de acrilato obtenible mediante polimerización en emulsión de

B1) 20 a 93 % en peso (referido a B) de uno o varios (met)acrilatos de la fórmula (I)

10
$$\text{H}_2\text{C}=\text{CR}^1-\text{COOR}^2 \quad (\text{I})$$

en la que

R¹ es H o CH₃ y

R² es un grupo alquilo C₁C₁₂ lineal o ramificado;

15 B2) 1 a 5 % en peso (referido a B) de por lo menos un monómero del grupo de N-metilacrilamida, N-metilolmetacrilamida, N-N'-bismetilolmaleico diamida y N,N'-bismetilolfumárico diamida;

B3) 0,2 a 5 % en peso (referido a B) de por lo menos un monómero del grupo de ácido acrílico, ácido metacrílico, ácido vinilsulfónico, ácido maleico y ácido fumárico;

B4) 0 a 5 % en peso (referido a B) de por lo menos un monómero de los grupos

B4A) monómeros de la fórmula (II) y/o (III),

20
$$\text{H}_2\text{C}=\text{CR}^3\text{X} \quad (\text{II})$$

$$\text{ZHC}=\text{CHZ} \quad (\text{III})$$

en la que los símbolos tienen los siguientes significados:

R³ es H o CH₃;

X es Z, -CO-NH-CH₂-NH-CO-CR³=CH₂ o COO-CH₂-CO-CH₂-COOR⁴;

25 Z es igual a CONH₂, CONH-CH₂-OR⁵, COO-Y-OH, CO-glicidilo, CHO o CO-Y-OH;

Y es alquileo C₁-C₈ y

R⁴, R⁵ son iguales o diferentes, un grupo alquilo C₁-C₁₀ lineal o ramificado;

30 B4B) aliléster de ácido acrílico, metaliléster de ácido acrílico, aliléster de ácido metacrílico, metaliléster de ácido metacrílico, dialiléster de ácido maleico, dimetaliléster de ácido maleico, aliléster de ácido fumárico, metaliléster de ácido fumárico, dialiléster de ácido ftálico, dimetaliléster de ácido ftálico, dialiléster de ácido tereftálico, dimetaliléster de ácido tereftálico, p-divinilbenceno y etilenglicoldialiléter;

B5) 0 a 40 % en peso (referido a B) de por lo menos un monómero de los grupos

B5A) acrilonitrilo, metacrilonitrilo, maleilodinitrilo y fumarilodinitrilo y/o

B5B) monómeros apolares con insaturación etilénica diferentes de B1 - B4;

35 en los que el promedio ponderado de peso molecular de los polímeros de emulsión no entrecruzados está entre 40 000 y 250 000 Dalton, determinado con cromatografía de permeación en gel.

2. Sustrato de acuerdo con la reivindicación 1, en el que el componente B1 del aglutinante B de acrilato es n-butilacrilato.

3. Sustrato de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 y 2, en el que el componente B2 del aglutinante B de

acrilato es N-metilacrilamida o N-metilmetacrilamida.

4. Sustrato de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 3, en el que el componente B3 del aglutinante de acrilato es ácido acrílico.
5. Sustrato de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 4 en forma de un material textil.
- 5 6. Sustrato de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 5 en forma de una red.
7. Formulación acuosa para el recubrimiento insecticida de sustratos, que contiene una composición de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 4.
8. Formulación acuosa de acuerdo con la reivindicación 7, que contiene un agente de entrecruzamiento que dispone de grupos isocianato libres.
- 10 9. Procedimiento para combatir insectos dañinos y/o procedimiento para proteger a humanos y/o mascotas de los insectos dañinos y/o para proteger contra enfermedades transmitidas por vectores, las cuales son transmitidas por insectos dañinos, en los que a un edificio que es usado por humanos y/o mascotas, se aplica un sustrato de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 6.
- 15 10. Uso de un sustrato de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 6 para combatir insectos dañinos en edificios, para proteger a humanos y/o mascotas contra los insectos dañinos y/o para proteger los humanos y/o mascotas de las enfermedades transmitidas por vectores, las cuales son transmitidas por insectos dañinos.
11. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 9 o uso de acuerdo con la reivindicación 10, en el que los insectos dañinos exhiben una resistencia a los piretroides.