

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 659 116**

51 Int. Cl.:

A01N 25/10 (2006.01)

A01N 25/34 (2006.01)

A01N 53/00 (2006.01)

A01P 7/04 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **13.04.2011 PCT/EP2011/055822**

87 Fecha y número de publicación internacional: **17.11.2011 WO11141260**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **13.04.2011 E 11714054 (1)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **22.11.2017 EP 2557916**

54 Título: **Tejido reticular que contiene insecticida**

30 Prioridad:

15.04.2010 US 324564 P
15.04.2010 EP 10159990

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
13.03.2018

73 Titular/es:

BAYER INTELLECTUAL PROPERTY GMBH
(100.0%)
Alfred-Nobel-Strasse 10
40789 Monheim, DE

72 Inventor/es:

SONNECK, RAINER;
BÖCKER, THOMAS;
HORN, KARIN;
NENTWIG, GUENTHER;
HEINEMANN, MAREN y
KÖNIG, THOMAS

74 Agente/Representante:

CARPINTERO LÓPEZ, Mario

ES 2 659 116 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

Tejido reticular que contiene insecticida

5 La presente invención se refiere a un tejido reticular que contiene insecticida que contiene al menos un ingrediente con actividad insecticida embebido en la matriz polimérica y que tiene una resistencia al lavado excelente, y también a los productos producidos a partir de este tejido reticular y a su uso para la protección de seres humanos, animales y plantas frente a artrópodos, particularmente para el control de insectos.

10 Es bien conocido que los seres humanos pueden protegerse durante el sueño de las picaduras de artrópodos mediante mosquiteros para camas recubiertos con insecticida. Esto es particularmente importante en países en los que los artrópodos transmiten enfermedades (malaria, por ejemplo). También pueden usarse tejidos recubiertos como cortinas dispuestas frente a ventanas o puertas con el fin de controlar que entren artrópodos a las viviendas. De forma similar, es conocido el uso de tejidos recubiertos para cubrir vegetales o frutas como modo de protección contra artrópodos. Esto posibilita minimizar la contaminación con insecticidas de las partes de plantas que posteriormente sirven como alimento.

15 Los materiales conocidos para redes son esencialmente poliésteres y polietileno, que, no obstante, solo tienen una durabilidad limitada (en particular el poliéster) y tienen parcialmente superficies que se perciben como desagradablemente quebradizos al tacto (en particular el polietileno). Por lo tanto, sería deseable desarrollar materiales basados en otros poliméricos más duraderos y mecánicamente más robustos.

20 El documento WO-A2 2008/004711 divulga, por ejemplo, materiales reticulares que contienen insecticida basados en poliolefinas tales como polietileno y/o polipropileno. Se mencionan piretroides como ingredientes adecuados con actividad insecticida. El material insecticida se produce construyendo un material compuesto en forma fundida con el polímero y el insecticida y después extrudiendo el material.

El documento WO-A 2008/032844 describe igualmente un material repelente de insectos obtenido mediante hilado de una mezcla de insecticida y polietileno en forma fundida. Se mencionan piretroides como posibles insecticidas.

25 El uso de polipropileno es también conocido en placas evaporadoras insecticidas (por ejemplo, los documentos WO 97/29634, WO 99/01030, WO 05/044001). En las placas evaporadoras insecticidas, un ingrediente con actividad insecticida está embebido en una matriz de polipropileno y se libera rápidamente calentando a más de 100 °C con el fin de tratar una habitación, por ejemplo. En dichos documentos no se describe un uso a temperatura ambiente o el uso en materiales con actividad a largo plazo, ni una combinación con aditivos. El documento WO 2009/121580 describe, entre otras cosas, fibras de polipropileno que contienen deltametrina. El uso de redes de poli(tereftalato de etileno) (PET) que están recubiertas con componente activo se conoce, por ejemplo, por los productos Permanet® (Vestergaard Frandsen SA, Suiza) o Dawa® Plus (Tana Netting Co. Ltd., Bangkok, Tailandia).

30 No obstante, los materiales conocidos de la técnica anterior tienen la desventaja de satisfacer los criterios de las directrices del WHOPES (Plan de evaluación de plaguicidas de la OMS) (véase "Guidelines for laboratory and field testing of long-lasting insecticidal mosquito nets", 2005, <http://www.who.int/whopes/guidelines/en/>) para redes mosquiteras duraderas que contienen insecticida hasta solo 20 lavados, lo que significa que dichos materiales tienden a perder ingrediente activo a una velocidad alta tal que tendrán una pérdida de la actividad biológica después de solo 20 ciclos de lavado más o menos.

35 La pérdida de ingrediente activo de un tejido textil tratado con ingrediente activo, por ejemplo de una red tratada con insecticida, puede describirse en términos de un índice de retención (véase: "Report of the Eleventh WHOPES Working Group Meeting", OMS, sede, Ginebra, 10-13 de diciembre de 2007, anexo 1). Para determinar su índice de retención, el material polimérico se somete repetidamente a un tratamiento definido en la directiva del WHOPES.

40 Según la directiva de la fase I del WHOPES, los textiles analizados deberían tener aún una determinada actividad biológica después de haberse sometido a 20 lavados. O bien el efecto de derribo 60 minutos después de la exposición debe encontrarse entre el 95 % y el 100 % o bien la mortalidad 24 horas después de la exposición debe encontrarse entre el 80 % y el 100 %. El efecto de derribo después de la exposición de mosquitos a insecticidas se considera que es la primera evidencia visible de la eficacia de un insecticida: los mosquitos ya no son capaces de realizar movimientos coordinados, de volar o de caminar, y generalmente caen sobre su dorso sin estar, sin embargo, ya muertos.

45 Antes del tratamiento y después del tratamiento, se determina el contenido de ingrediente activo del tejido textil provisto de ingrediente activo. El índice de retención después de n-tratamientos se calcula a partir de la raíz n-ésima del contenido de ingrediente activo después de n tratamientos dividida por el contenido de ingrediente activo antes del tratamiento.

50 Los tejidos textiles reticulares usados para controlar vectores tienen de forma deseable un índice de retención superior al 95 % con el fin de que puedan tener una actividad biológica suficiente incluso después de 35 ciclos de lavado. Los materiales poliméricos que contienen insecticida conocidos por la técnica anterior tienen índices de retención insuficientes (entre el 50 y el 90 % después de 5 lavados) que solo aseguran la eficacia del material para

un número comparativamente reducido de lavados y, por ello, una vida útil más corta.

La eficacia inmediatamente después de un lavado es de gran importancia para tejidos textiles usados para controlar vectores. Los tejidos compuestos de polietileno, por ejemplo, tal como se conocen por el documento WO-A 2008/032844, experimentan una pérdida de su eficacia después del ciclo de lavado durante algunos días (el denominado tiempo de regeneración) y deben exponerse adicionalmente durante un periodo determinado a una temperatura elevada para restaurar su eficacia. Este procedimiento representa un inconveniente para el usuario y siempre entraña el riesgo de que esta etapa no se lleve a cabo y de que el tejido textil, por lo tanto, sufra una disminución en su actividad protectora. Es deseable un tiempo de regeneración de menos de dos horas.

Un objetivo de la presente invención es proporcionar un tejido polimérico reticular que contiene insecticida que cumpla de forma fidedigna los requerimientos de la directiva del WHOPES mencionada anteriormente. El tiempo de regeneración debería ser inferior a dos horas. Además, la cantidad del componente ingrediente activo que se va a usar debería mantenerse tan baja como sea posible sin comprometer el efecto insecticida. Otros objetivos esenciales son un efecto insecticida que actúe con rapidez, una liberación uniforme del ingrediente activo y también un procedimiento de producción que sea muy sencillo y económico.

Hemos hallado que este objetivo se logra por medio del tejido polimérico reticular que contiene insecticida de la presente invención.

La presente invención proporciona, en consecuencia, un tejido reticular basado en un material polimérico que contiene insecticida que tiene según la directiva del WHOPES (fase I) un efecto de derribo después de 60 minutos de entre el 95 % y el 100 % o una mortalidad después de 24 horas de entre el 80 % y el 100 % después de al menos 25, preferentemente al menos 30 e incluso más preferentemente al menos 35 lavados.

Según la presente invención, la "directiva del WHOPES" debe entenderse que significa la directiva "Guidelines for laboratory and field testing of long-lasting insecticidal mosquito nets", 2005). Esta directiva está disponible en la dirección de Internet siguiente: <http://www.who.int/whopes/guidelines/en/>.

Según la directiva del WHOPES, un "lavado" se define como sigue: un tejido reticular (25 cm x 25 cm) se introduce en un recipiente de 1 litro que contiene 0,5 litros de agua desionizada y 2 g/l de jabón "Savon de Marseille" (pH 10-11) añadidos justo antes del tejido reticular y totalmente disueltos en el agua desionizada. Después de la adición del tejido reticular, el recipiente se introduce inmediatamente en un baño de agua caliente a 30 °C y se agita durante 10 minutos a 155 movimientos por minuto. Después, el tejido reticular se retira del recipiente y se enjuaga dos veces durante 10 minutos cada vez con agua limpia desionizada en las mismas condiciones de agitación que se han mencionado anteriormente. Después, los tejidos reticulares se secan a temperatura ambiente y se almacenan a 30 °C en oscuridad entre los lavados.

Según la presente invención, la expresión "efecto de derribo" describe el estado de un animal sobre su dorso o su costado que es capaz aún de realizar movimientos no coordinados, incluidos periodos cortos de vuelo.

Según la presente invención, el término "mortalidad" describe el estado inmóvil de un animal sobre su costado o su costado.

Preferentemente, el tejido reticular de la presente invención después de al menos 5 lavados según la directiva del WHOPES tiene un índice de retención r según la fórmula (I)

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

en la que

t_n = contenido total de ingrediente activo después de n lavados (g/kg),
 t_0 = contenido total de ingrediente activo después de 0 lavados (g/kg) y
 n = número de lavados,
 de al menos el 95 %.

El tejido reticular de la presente invención basado en un material polimérico que contiene insecticida tiene preferentemente un tiempo de regeneración inferior a 24, preferentemente inferior a 8 y de más preferentemente inferior a 2 horas (analizado según la directiva del WHOPES (fase I)). Según la presente invención, la expresión "tiempo de regeneración" se refiere al tiempo que transcurre hasta que se obtiene de nuevo la eficacia original.

El material polimérico que se va a usar según la presente invención es polipropileno. Se conoce una pluralidad de polipropilenos de la técnica anterior. Los polipropilenos pueden distinguirse en principio según su procedimiento de síntesis. La proporción principal de polipropilenos se produce en presencia de catalizadores de Ziegler-Natta en el procedimiento en suspensión o más particularmente en el denominado procedimiento en fase gaseosa (véase Kaiser "Kunststoffchemie für Ingenieure", páginas 246 a 254). El procedimiento en fase gaseosa también puede usar catalizadores específicos tales como metalocenos. Los polímeros producidos usando catalizadores de metaloceno son particularmente útiles como matriz polimérica para el material polimérico que contiene insecticida que se va a

usar según la presente invención. Los puntos de fusión de polipropilenos producidos usando catalizadores de metaloceno son claramente inferiores a los disponibles que usan sistemas catalíticos heterogéneos convencionales. Los defectos distribuidos aleatoriamente a lo largo de la cadena polimérica provocan que los polipropilenos de metaloceno, que generalmente tienen puntos de fusión entre 135 y 150 °C, sean menos capaces de cristalizar. El uso de metalocenos como catalizadores para la síntesis de polipropilenos también permite una mejor polimerización estereoespecífica, es decir, la tacticidad de los polipropilenos y, por ello sus propiedades, son más fáciles de controlar. Los polipropilenos catalizados usando metalocenos tienen una distribución de masa molar más estrecha, es decir, no contienen virtualmente ningún heptano soluble más.

Además del tipo de catalizador usado en su síntesis, los polipropilenos también pueden distinguirse según la disposición espacial de los grupos laterales de la cadena de carbonos principal. Existen un polipropileno isotáctico, un polipropileno atáctico y un polipropileno sindiotáctico, aunque estas formas también pueden estar presentes en mezclas. El material poliolefínico que contiene insecticida para su uso según la presente invención usa preferentemente polipropileno que tenga una estructura predominantemente isotáctica.

Los polipropilenos pueden distinguirse adicionalmente según sus sectores de uso respectivos. Las propiedades de los polímeros se optimizan específicamente entre otros para los requerimientos en moldeo por inyección, en extrusión, en moldeo por soplado, en prensado, en calandrado y en hilado en forma fundida. El material polimérico que contiene insecticida de la presente invención usa preferentemente polipropilenos que se pretenden para procedimientos de hilado en forma fundida para producir filamentos, fibras y materiales obtenidos por hilado directo (spunbondeds). Se da preferencia particular al uso de polipropilenos útiles para la producción de multifilamentos que tengan una densidad lineal baja de 50 a 150 denier (de 0,0055 a 0,0166 g/m). Existen, por ejemplo, polímeros que tienen las denominaciones comerciales Metocene[®] y Moplen[®] (de LyondellBasell, Países Bajos), Repol[®] (Reliance Industries Limited, India), Yuplen[®] (SK corporation, Corea del Sur), Seetec[®] (LG Chemical, Corea del Sur) y Achieve[®] (ExxonMobile Chemical Company, Estados Unidos). Se da preferencia particular a polipropilenos catalizados con metaloceno, por ejemplo Metocene[®] HM562S, de una temperatura de fusión de 145 °C (from LyondellBasell, Países Bajos) y Achieve[®] 3845 (ExxonMobile Chemical Company, Estados Unidos).

Los materiales poliméricos usados pueden producirse con la adición de aditivos que se incorporan al polímero para estabilizar o mejorar sus propiedades de procesamiento. Son aditivos adecuados, por ejemplo, monofenoles alquilados, alquiltiometilfenoles, hidroquinonas, tocoferoles, tiodifeniléteres hidroxilados, alquilidenobisfenoles, compuestos de O-, N- y S-bencilo, malonatos hidroxibencilados, compuestos de hidroxibencilo aromáticos, compuestos de triazina, acilaminofenoles, ésteres de ácido β-(3,5-di-terc-butil-4-hidroxifenil)propiónico con alcoholes mono- o polihidroxílicos, ésteres de ácido β-(5-terc-butil-4-hidroxi-3-metilfenil)propiónico con alcoholes mono- o polihidroxílicos, ésteres de ácido β-(3,5-diciclohexil-4-hidroxifenil)propiónico con alcoholes mono- o polihidroxílicos, ésteres de ácido 3,5-di-terc-butil-4-hidroxifenílico con alcoholes mono- o polihidroxílicos, amidas de ácido β-(3,5-di-terc-butil-4-hidroxifenil)propiónico, ácido ascórbico (vitamina C) y antioxidantes amínicos. También es posible usar tiosinergistas, antioxidantes secundarios, fosfitos y fosfonitos.

También es posible producir los materiales poliméricos usados usando desactivadores metálicos, secuestrantes de peróxido, coestabilizantes básicos, agentes de nucleación, plastificantes, lubricantes, emulsionantes, pigmentos, modificadores de la viscosidad, catalizadores, agentes de control del flujo, abrillantadores ópticos, agentes ignífugos, agentes antiestáticos y agentes de soplado, benzofuranonas e indolinonas, plastificantes fluorescentes, agentes de desmoldeo, aditivos retardantes de llama, agentes antiestáticos tales como sales sulfonato, pigmentos y también colorantes orgánicos e inorgánicos y también compuestos que contienen grupos epoxi o grupos anhídrido.

Para producir el tejido de la presente invención, primero se funden conjuntamente o por separado el material polimérico, preferentemente polipropileno, un ingrediente con actividad insecticida y también un estabilizante UV y, opcionalmente, otros insecticidas o aditivos a temperaturas entre 120 y 250 °C, preferentemente 150 y 230 °C, y posteriormente tiene lugar el enfriamiento y solidificación de la mezcla polimérica y también la subdivisión de la última en pellas.

Además de insecticidas es posible usar opcionalmente (y preferentemente) estabilizantes UV (es decir absorbentes UV y o fotoestabilizantes) en una cantidad del 0,01 % al 15 % en peso, preferentemente del 0,03 % al 8 % en peso, sobre la base de la masa total de la composición del material polimérico que contiene insecticida. Absorbentes UV y/o fotoestabilizantes útiles para llevar a cabo este procedimiento son, por ejemplo, 2-(2'-hidroxifenil)benzotriazoles, 2-hidroxibenzofenonas, ésteres de ácidos benzoicos sustituidos y no sustituidos, acrilatos, compuestos de níquel, aminas impedidas estéricamente, oxamidas, 2-(2-hidroxifenil)-1,3,5-triazinas y también mezclas de los mismos. Preferentemente no se usan aminas no impedidas estéricamente como estabilizantes UV, sino que se usan 2-(2'-hidroxifenil)benzotriazoles, 2-hidroxibenzofenonas, ésteres de ácidos benzoicos sustituidos y no sustituidos, acrilatos, compuestos de níquel, oxamidas, 2-(2-hidroxifenil)-1,3,5-triazinas y también mezclas de los mismos. Se da preferencia particular a compuestos de triazina y butrimazol. Se da preferencia muy particular a fenol, 2-(2H-benzotriazol-2-il)-6-dodecil-4-metil-, ramificado y lineal (CAS 125304-04-3) y 2-(5-cloro-2H-benzotriazol-2-il)-6-(1,1-dimetiletil)-4-metilfenol (CAS 3896-11-5).

El material polimérico que se va a usar se funde, por ejemplo, en una extrusora de tornillo simple, en una extrusora de tornillos gemelos, una extrusora de múltiples tornillos o una coamasadora.

La extrusora de tornillo simple usada puede ser, por ejemplo, una extrusora de cilindro liso o ranurado o una Transfermix. Es preferible una extrusora de cilindro ranurado.

5 Las extrusoras de tornillos gemelos pueden ser de corrotación o de contrarrotación. Las extrusoras de tornillos gemelos puede ser además de malla estrecha o no engranadas. Se da preferencia a una configuración de corrotación de malla estrecha.

10 Las extrusoras de múltiples tornillos tienen al menos tres tornillos, preferentemente de cuatro a doce. Los tornillos pueden disponerse cada uno para formar pares de malla estrecha, en cuyo caso los pares de tornillos pueden disponerse tangencialmente y en contrarrotación con relación a cada uno de los otros. Los tornillos de una extrusora de múltiples tornillos pueden estar además todos en corrotación, en cuyo caso cada uno de los tornillos se engrana con dos tornillos adyacentes. Una forma especial de extrusora de múltiples tornillos es la extrusora de rodillos planetarios en la que un huso central de accionamiento acciona de forma libre la revolución de los husos planetarios que a su vez circulan en una carcasa fija. El huso central, los husos planetarios y las carcasas tienen un engranaje de ruedas dentadas.

15 El procedimiento de la presente invención se lleva a cabo de forma particularmente preferente usando una extrusora de tornillos gemelos en corrotación de malla cerrada.

La construcción del tornillo de la extrusora se adapta al escenario de aplicación respectivo.

20 En una realización preferente, se introducen conjuntamente insecticidas sólidos a temperatura ambiente, opcionalmente estabilizantes UV y otros aditivos con las pellas de polímero de partida en la zona de alimentación de la extrusora. En otra realización preferente, se funden y se introducen en forma líquida insecticidas sólidos a temperatura ambiente, estabilizantes UV y otros aditivos. La temperatura de la carcasa de la extrusora está controlada a 4 a 250 °C. La carcasa de la extrusora en la zona de alimentación está preferentemente enfriada a 4 a 50 °C. La temperatura de las carcasas de la extrusora restantes está controlada a 100 a 250 °C y más preferentemente a 140 a 250 °C. En la extrusora el polímero y, dependiendo del punto de fusión, el insecticida, así como también el estabilizante UV se funden y se mezclan. La mezcla se extrude a través de un agujero de una boquilla y se peletiza. Los aditivos también pueden comprender adicionalmente cargas inorgánicas u orgánicas tales como, por ejemplo, pigmentos orgánicos, dióxido de titanio, negro de carbono o talco.

Los tiempos de residencia en los que el polímero es líquido durante la fusión y el mezclado se encuentran entre 3 y 300 segundos, preferentemente entre 5 y 120 segundos y más preferentemente entre 8 y 30 segundos.

30 El mezclado del insecticida, opcionalmente del estabilizante UV y de otros aditivos, con el polímero fundido puede tener lugar en el mismo aparato en el que tiene lugar la fusión del polímero o en un aparato adicional. Todas las extrusoras mencionadas anteriormente son adecuadas para el mezclado. Otra posibilidad es mezclar el insecticida y, si es apropiado los aditivos, con el polímero en un mezclador estático. El mezclado se lleva a cabo preferentemente usando un mezclador estático.

35 Si el insecticida o los aditivos se añaden en forma líquida, se funden generalmente y se almacenan de forma intermedia en un recipiente de carga inicial, desde el que se transportan después al aparato de mezclado. El transporte puede realizarse, por ejemplo, mediante una bomba o mediante un aumento de la presión de admisión. La temperatura del recipiente de carga inicial se elige de modo que el insecticida sea estable y la viscosidad del insecticida sea lo suficientemente pequeña para asegurar una buena característica de bombeo. Es ventajoso en este caso calentar el recipiente de carga inicial, la bomba y todas las líneas. La introducción en el aparato de mezclado se realiza preferentemente por medio de una válvula de aguja. La cantidad de insecticida introducido se mide preferentemente por medio de un medidor de flujo másico, por ejemplo según el principio de Coriolis o según el principio del alambre caliente, y se controla en bucle cerrado para desviaciones pequeñas mediante la bomba o una válvula.

45 Después del mezclado, una realización preferente comprende el enfriamiento y la solidificación de los materiales poliméricos y también la subdivisión en pellas. Esto puede realizarse, por ejemplo, usando el procedimiento de peletización de hebras común, en el que una o varias boquillas extruden en continuo hebras que después se enfrían en aire o en agua para solidificarlas y posteriormente se trituran al tamaño deseado en un peletizador. La peletización bajo el agua es otro procedimiento; el material fundido emerge de la boquilla debajo del agua, se corta allí usando una paleta de circulación y posteriormente se enfría en agua y después se criba y se seca. Otro procedimiento es la peletización de anillo de agua, donde el polímero se corta en estado líquido-fundido en aire y después se revuelve mediante fuerzas centrífugas en un anillo de agua giratorio para enfriarlo. Se da particular preferencia al procedimiento de peletización bajo el agua y al procedimiento de peletización de hebras.

55 En una realización del procedimiento de la presente invención, solo se alimenta material polimérico producido mediante la operación de mezclado a una operación del procedimiento subsiguiente. La cantidad de insecticida en la operación de mezclado simple se encuentra en el intervalo del 0,05 % al 15 % en peso, preferentemente en el intervalo del 0,2 % al 10 % en peso y más preferentemente en el intervalo del 0,4 % al 8 % en peso, sobre la base de la masa total.

En otra realización, un material polimérico que tiene una mayor concentración de ingrediente con actividad insecticida se produce en forma de pellas (conocidas como mezclas maestras) y se alimenta a una operación de procesamiento subsiguiente en mezcla con polímero no tratado. En este caso, la concentración de insecticida en el material polimérico de la presente invención en forma de mezclas maestras se aumenta, preferentemente a una concentración del 3 al 20 % en peso y más preferentemente del 5 % al 15 % en peso sobre la base de la masa total.

Otra realización comprende una primera etapa de producción del material polimérico de la presente invención en forma de mezclas maestras que después, mediante fusión y mezclado con polímero no tratado y otros aditivos posibles, se procesa adicionalmente de nuevo dando un material polimérico de la presente invención, que se genera en forma de pellas.

La operación de procesamiento subsiguiente puede comprender, por ejemplo, que las pellas resultantes del material polimérico de la presente invención se procesen en una etapa del procedimiento dando artículos conformados tales como, por ejemplo, láminas, materiales rellenos de aire, películas, perfiles, hojas, alambres, hilos, cintas, cables y revestimientos de conducciones, cubiertas para instrumentos eléctricos (por ejemplo, en cajas de enchufes, aeronaves, refrigeradores, etc.). Se da preferencia a la producción de láminas en una operación de extrusión. Estas láminas pueden producirse para que tengan una o varias capas. Un experto en la técnica conoce procedimientos con los que pueden producirse láminas de varias capas. Éstos incluyen, por ejemplo, coextrusión o laminación. Se da preferencia a una lámina de varias capas que consta de una capa de material según la presente invención y también de una o varias capas de otro material. Estos otros materiales pueden ser, por ejemplo, polietileno (HDPE, LDPE, LLDPE) o copolímero de polietileno, polipropileno, promotores de la adhesión tales como, por ejemplo, copolímero de etileno-acetato de vinilo, poliamida, policarbonato, poli(cloruro de vinilo), polietireno, poliésteres tales como, por ejemplo, poli(tereftalato de etileno) o poli(tereftalato de butileno), celofán, polilactida, acetato de celulosa o mezclas de los mismos. Estos polímeros pueden estar presentes en forma pura o como mezclas y pueden contener aditivos y otras cargas inorgánicas u orgánicas tales como, por ejemplo, pigmentos orgánicos, dióxido de titanio, negro de carbono y talco.

Es particularmente preferible que la operación de procesamiento subsiguiente consista en un procesamiento adicional del material polimérico que contiene insecticida en una operación de hilado subsiguiente para formar fibras, hilados, filamentos o hilos. Según la invención, se utiliza deltametrina como insecticida.

La concentración del ingrediente con actividad insecticida en el material polimérico puede variar dentro de un intervalo de concentraciones relativamente amplio de, por ejemplo el 0,05 % al 15 % en peso, preferentemente del 0,2 % al 10 % en peso, más preferentemente del 0,4 % al 8 % en peso. La concentración debería elegirse dependiendo del campo de aplicación de modo que se cumplan los requerimientos con respecto a la eficacia insecticida, durabilidad y toxicidad. La adaptación de las propiedades del material también puede realizarse mezclando insecticidas en el material polimérico mediante mezclado de materiales según la presente invención que contienen diferentes insecticidas o mediante el uso de materiales según la presente invención que contienen diferentes insecticidas que se usan en combinación con cada uno de los otros, por ejemplo en forma de redes de mosaico. Los tejidos textiles diseñados según el cliente se obtienen de este modo.

En la producción de filamentos, fibras, hilos e hilados, el material polimérico que contiene insecticida se funde inicialmente, se moldea dando hilos hilados y se enfría, los hilos hilados obtenidos se conducen a través de un sistema de estiraje y se estiran y después, opcionalmente, tiene lugar la fijación de los filamentos, fibras, hilos e hilados.

En este procedimiento, se usa preferentemente un acabado de hilado durante la operación de hilado.

Los hilos o filamentos se producen, después de la operación de mezclado, hilando en estado fundido tal como se describe, por ejemplo en el documento DE-A 41 36 694 (página 2, líneas 27-38, página 5, línea 45 – página 6, línea 23) o el documento DE-A 10 2005 054 653 ([0002]). En este procedimiento, el polímero insecticida producido se funde en una extrusora de tornillo simple y se fuerza con la ayuda de una bomba de engranajes a través de una placa de boquillas. La placa de boquillas está precedida por un paquete de filtros. Las hebras poliméricas que emergen de la placa de boquillas se someten a un estiraje a alta velocidad, acabado de hilado y enrollado.

El procedimiento de hilado en estado fundido comprende las etapas de:

1. preparación del material fundido para el hilado
2. hilado del material fundido
3. enfriamiento
4. acabado de hilado
5. estiraje
6. tratamiento posterior

Las fibras se producen a partir del material polimérico fundido de la presente invención usando los procedimientos de hilado en estado fundido conocidos. Se da preferencia a procedimientos de producción de fibras de un filamento, fibras de varios filamentos, redes no tejidas fibrosas, fibras huecas, fibras discontinuas, fibras de varios componentes y microfibras embebidas en matrices. Es particularmente preferente la producción de fibras de varios filamentos.

En la etapa (1), el material polimérico que contiene insecticida, producido mediante la operación de mezclado, se funde a temperaturas de al menos 10 °C inferiores a la temperatura de descomposición y al menos 5 °C superiores al punto de fusión del material polimérico y se transporta sin enfriamiento al grupo de boquillas de la hilera. El material polimérico, preferentemente, se funde y se hila a una temperatura inferior a 250 °C, más preferentemente inferior a 235 °C.

La producción de fibras puede llevarse a cabo en una etapa, alimentándose el material polimérico a la operación de hilado directamente después del mezclado, en forma fundida. De forma similar, es posible llevar a cabo un procedimiento de dos etapas en el que se funden las pellas compuestas por el material polimérico descrito anteriormente producidas previamente en una extrusora transportadora o en un recipiente calentable y se transportan al grupo de hilado.

En una realización preferente, el material polimérico que contiene insecticida se alimenta a la operación de hilado directamente después del mezclado en forma fundida.

Es particularmente preferible que el material polimérico en forma de mezclas maestras que contiene insecticida, que tiene una concentración de insecticida aumentada, se mezcle con material puramente polimérico en el transcurso de la operación de hilado. Es preferible que el material polimérico usado sea solo polipropileno que se haya preparado con metalocenos como catalizador. El mezclado puede realizarse de diferentes formas. En una realización, el material polimérico que contiene insecticida y el material polimérico adicional se alimentan a través de montajes de introducción separados a la extrusora de tornillo simple en la que se funden los materiales. En otra realización, los dos materiales poliméricos se mezclan antes de la adición a la extrusora de tornillo simple y después se alimentan a la extrusora en forma de una premezcla. En otra realización, el polímero que contiene insecticida y el material polimérico no cargado se funden en dos extrusoras separadas y estas dos corrientes de material fundido se mezclan posteriormente una con otra.

El grupo de boquillas de la hilera consta de una construcción conocida. La placa de boquillas de la hilera puede tener uno o varios agujeros de boquilla que tienen diámetros de agujero habituales para la producción de fibras. Después del grupo de boquillas de la hilera, los hilos hilados pasan a través de un sector de refrigeración, se realiza el acabado de hilado y se enrollan o se depositan en recipientes. El medio de refrigeración usado es un líquido o un gas. Si es un líquido, se usa agua. Los sectores de refrigeración en seco tienen la forma de cámaras de enfriamiento en las que los hilos hilados se enfrían usando aire frío, nitrógeno o dióxido de carbono como gas de refrigeración.

El acabado de hilado se aplica a las fibras en el transcurso de la operación de hilado. La aplicación del acabado de hilado modifica las propiedades superficiales de las fibras. El acabado de hilado, entre otras cosas, reduce la fricción entre metal e hilo y entre hilo e hilo, y también reduce la carga antiestática de las fibras. La aplicación de un acabado de hilado es necesaria para llevar a cabo la operación de hilado en forma de fusión. Sin un acabado de hilado apropiado, el enrollado y desenrollado y el procesamiento posterior de hilados de filamento no es posible. Un experto en la técnica conoce como adaptar un acabado de hilado para este propósito. Los acabados de hilado también son conocidos por un experto en la técnica. La cantidad de los constituyentes no acuosos aplicados del acabado de hilado se encuentra en el intervalo del 0,1 % al 2,0 % en peso y preferentemente del 0,5 % al 1,5 % sobre la base de la masa total de la fibra.

El acabado de hilado puede aplicarse en el punto de salida de, o de entrada a, la línea de producción de fibras, la máquina de enrollado/extracción, la máquina de reenrollado y/o la cámara de enfriamiento.

El acabado de hilado, o para ser más precisos, la mezcla de acabado de hilado y agua, puede aplicarse a la fibra de varias formas. En principio, puede aplicarse mediante pulverización, inmersión, con rodillos, con varillas y con púas.

El acabado de hilado puede añadirse de forma medida en una, dos o en una pluralidad de etapas.

Los hilos hilados enrollados o depositados pueden conducirse después a un sistema de estiraje y se estiran y se enrollan como filamentos planos, u opcionalmente se pliegan, se fijan o se cortan en fibras discontinuas.

Preferentemente, las operaciones de hilado o estiraje se llevan a cabo en un sistema sin enrollado intermedio de los filamentos no estirados. Los sistemas de estiraje adecuados son máquinas de estiraje con giro o estiraje con enrollado para multifilamentos planos, sistemas de estiraje con hilado de monohilo compacto para monofilamentos, líneas de producción de estiraje y sistemas de estiraje con hilado compactos para fibras discontinuas. Los sistemas de estiraje pueden estar equipados con godets o rodillos de estiramiento calentables o parcialmente no calentables y también rodillos guía, otros conductos con vapor, aire caliente e infrarrojos, dispositivos de recubrimiento, unidades de plegado, secadores, sistemas de corte y otras unidades. La operación de estiraje puede realizarse usando cualquier medida de acabado conocida, tal como la aplicación de un recubrimiento, por ejemplo.

La fijación de los filamentos o las fibras se lleva a cabo habitualmente en estos sistemas después de la etapa de estiraje.

Los multifilamentos hilados a alta velocidad pueden texturizarse por estiraje en máquinas conocidas para este fin y de forma similar, los multifilamentos estirados pueden texturizarse.

- 5 Los multifilamentos preferentes según la presente invención tienen de 1 a 100 filamentos, más preferentemente de 5 a 75 filamentos y del modo más preferente de 10 a 60 filamentos.

Según la presente invención, se usan las fibras que tienen una densidad lineal de 1000 a 10 denier (de 0,1111 a 0,0011 g/m), preferentemente de 500 a 20 denier (de 0,0555 a 0,0022 g/m) y más preferentemente de 200 a 50 denier (de 0,0222 a 0,0055 g/m).

- 10 Los hilos, hilados, fibras o filamentos producidos de este modo pueden procesarse posteriormente de forma adicional dando cualquier producto deseado tal como, por ejemplo, tejidos textiles. Se da preferencia, por ejemplo, a materiales tejidos, materiales trenzados, tejidos de punto, fieltros y materiales no tejidos. Se da particular preferencia a tejidos reticulares tales como mosquiteros para camas, por ejemplo.

- 15 La producción de materiales tejidos y materiales trenzados se realiza mediante sistemas de dos hilos (urdimbre y trama) que se cruzan unos con otros en ángulos rectos. Un tejido de punto puede producirse a partir de un hilo (tejido de punto de un hilo) o construirse a partir de dos o más hilos (tejido de punto de hilos de urdimbre) según la técnica del hilo de urdimbre. Estos tejidos de la presente invención se producen en máquinas de formación de bucles o de estiraje de bucles. También es posible usar hilos cortos o trozos de hilo para producir fieltros o materiales no tejidos.

- 20 Para producir los tejidos reticulares de la presente invención mediante procedimientos de formación y estiraje de bucles, es necesario producir un denominado haz de urdimbre. Los hilos poliméricos se enrollan con la misma longitud en una disposición paralela en una bobina, el denominado haz de urdimbre.

- 25 Para obtener los hilos poliméricos más lubricados y robustos durante el procesamiento para dar el tejido textil de la presente invención, los hilos frecuentemente se encolan, es decir, se recubren con una película protectora de almidón o colas sintéticas. El encolado puede realizarse usando un aceite de bobinado que se aplica durante la producción del haz de urdimbre con el fin de mejorar las propiedades de bobinado durante la producción del haz de urdimbre y para reducir la fricción entre hilos y también la fricción entre el metal y el hilo. La reducción de la fricción es importante no solo para la producción del haz de urdimbre, sino también para la operación subsiguiente de formación de bucles.

- 30 Antes del tratamiento posterior (por ejemplo, blanqueo y tinción), los tejidos textiles compuestos por fibras fabricadas generalmente se lavan, ya que las fibras fabricadas contienen pequeñas cantidades de aditivos en la superficie de la fibra. Estos aditivos comprenden más particularmente los acabados de hilado descritos anteriormente, pero también se eliminan otros aditivos tales como colas posiblemente aplicadas en el procedimiento. La operación de lavado puede llevarse a cabo de varias formas conocidas generalmente por el experto en la técnica. En algunos procedimientos, el licor de lavado se agita, en otros procedimientos el tejido textil se mueve a través del licor de lavado en reposo. Los procedimientos posibles son lavadoras pulsadas, lavadoras a chorro, lavado en tambores de tamiz, exprimidoras con almohadilla y también procedimientos al vacío. A escala industrial son preferibles los procedimientos en continuo.

- 40 En el caso de fibras de polipropileno y polietileno, esta operación no se lleva a cabo en procedimientos de la técnica anterior ya que los tejidos textiles compuestos por estos polímeros no pueden teñirse con un baño de colorante. Esto es válido, más particularmente, para la producción de redes mosquiteras, ya que en este caso el tejido textil no se somete a ninguna operación de acabado adicional aparte de la termofijación.

- 45 Sorprendentemente, no obstante, se ha encontrado que el lavado del tejido reticular de la presente invención con agua y un detergente antes de la etapa de termofijación tiene un efecto positivo sobre la pérdida de insecticida durante el lavado según las directrices del WHOPES. Pueden usarse todos los procedimientos de lavado descritos anteriormente (es decir, lavadoras pulsadas, lavadoras a chorro, lavado en tambores de tamiz, exprimidoras con almohadilla y también procedimientos al vacío) para esta operación de lavado.

- 50 El tejido producido de este modo tiene frecuentemente propiedades muy elásticas y no tiene una forma estable. En esta forma, es más particularmente inadecuado para la producción de redes mosquiteras, ya que este uso tiene requerimientos específicos en términos de contracción determinada por la norma DIN EN ISO 5077. Por lo tanto, es preferible llevar a cabo una operación de termofijación. La termofijación puede llevarse a cabo con agua caliente, vapor saturado o aire caliente, o en una atmósfera seca. Se da preferencia a llevar a cabo la termofijación en una atmósfera normal sin suplemento adicional de agua o vapor. La termofijación se lleva a cabo, preferentemente, usando un procedimiento en continuo en el que el tejido textil se fija a un rame y se lleva a través de un horno sobre un rame. El horno se subdivide preferentemente en dos o más zonas de calentamiento en las que se puede controlar la temperatura individualmente. Durante el tratamiento térmico, el tejido textil puede someterse simultáneamente a una carga mecánica para variar el grado de extensión. Esto se realiza moviendo los dos lados

del rame por separado en el horno de fijación hasta que se alcanza la anchura deseada para el tejido de punto de bucles formados.

La temperatura de termofijación del tejido reticular de la presente invención se elige 20 °C, preferentemente 10 °C, por debajo de la temperatura de fusión del polímero. Sorprendentemente, la termofijación en unos pocos grados por debajo de la temperatura de fusión del polímero se encontró que provocaba una reducción de la pérdida de insecticida durante un lavado en agua con jabón.

Además de los tejidos reticulares mencionados anteriormente, también pueden someterse a la operación de lavado de la presente invención y a la termofijación de la presente invención hilos, hilados, fibras o filamentos. Estos materiales también muestran posteriormente los efectos técnicos descritos en la presente invención.

Además del efecto sorprendentemente hallado de la termofijación en la liberación del insecticida del material de la presente invención durante el lavado según las directrices del WHOPES en agua con jabón, la termofijación y la duración de la operación de fijación que está determinada por la velocidad a la que el tejido de punto de bucles formados se lleva a través del horno de fijación conduce a la alteración de la estructura cristalina del polímero. La estructura cristalina puede determinarse usando mediciones de DSC (DSC = calorimetría de barrido diferencial (calorimetría diferencial dinámica)). La calorimetría de barrido diferencial es un procedimiento de medición conocido por el experto en la técnica para determinar la cristalinidad de polímeros. Este procedimiento determina la cantidad de calor que se necesita aplicar para una conversión física o química de una sustancia. Una descripción de este procedimiento puede encontrarse, entre otros sitios, en "Praxis der Thermischen Analyse von Kunststoffen", Ehrenstein, Riedel, Trawiel, Carl Hanser Verlag, Múnich 2003. Según la medición a una velocidad de calentamiento de 10 K/min, los materiales de la presente invención solo tienen una proporción baja de estructura cristalina que funde por encima de la temperatura de fijación preferente durante la medición DSC en condiciones habituales.

Por ejemplo, para producir el tejido reticular de la presente invención, que consta del polipropileno HM 562 S de Basell, la duración debe elegirse de modo que, durante una medición DSC habitual a una velocidad de calentamiento de 10 K/min, la cantidad de estructuras cristalinas en el material de la presente invención que funde por encima de 140 °C sea superior a 62 J/g y preferentemente superior a 65 J/g.

Los tejidos que contienen insecticida de la presente invención pueden usarse exitosamente para destruir artrópodos dañinos o molestos, más particularmente arácnidos e insectos. Los tejidos reticulares de la presente invención se usan preferentemente para producir mosquiteros para camas para la protección contra mosquitos.

Los arácnidos incluyen ácaros (por ejemplo, *Sarcoptes scabiei*, *Dermatophagoides pteronyssinus*, *Dermatophagoides farinae*, *Dermanyssus gallinae*, *Acarus siro*) y garrapatas (por ejemplo, *Ixodes ricinus*, *Ixodes scapularis*, *Argas reflexus*, *Ornithodoros moubata*, *Boophilus microplus*, *Amblyomma hebraeum*, *Rhipicephalus sanguineus*).

Los insectos chupadores incluyen esencialmente los mosquitos (por ejemplo, *Aedes aegypti*, *Aedes albopictus*, *Aedes vexans*, *Culex quinquefasciatus*, *Culex tarsalis*, *Anopheles gambiae*, *Anopheles albimanus*, *Anopheles stephensi*, *Mansonia titillans*), moscas de arena (por ejemplo, *Phlebotomus papatasi*), culícidos (por ejemplo, *Culicoides furens*), moscas negras (por ejemplo, *Simulium damnosum*), moscas domésticas picadoras (por ejemplo, *Stomoxys calcitrans*), moscas tse-tse (por ejemplo, *Glossina morsitans morsitans*), moscas del caballo (por ejemplo, *Tabanus nigrovittatus*, *Haematopota pluvialis*, *Chrysops caecutiens*), moscas domésticas comunes (por ejemplo, *Musca domestica*, *Musca autumnalis*, *Musca vetustissima*, *Fannia canicularis*), moscas de la carne (por ejemplo, *Sarcophaga carnaria*), moscas que provocan miasis (por ejemplo, *Lucilia cuprina*, *Chrysomya chloropyga*, *Hypoderma bovis*, *Hypoderma lineatum*, *Dermatobia hominis*, *Oestrus ovis*, *Gasterophilus intestinalis*, *Cochliomyia hominivorax*), chinches (por ejemplo, *Cimex lectularius*, *Rhodnius prolixus*, *Triatoma infestans*), piojos (por ejemplo, *Pediculus humanus*, *Haematopinus suis*, *Damalina ovis*), pulgas (por ejemplo, *Pulex irritans*, *Xenopsylla cheopis*, *Ctenocephalides canis*, *Ctenocephalides felis*) y pulgas de arena (*Tunga penetrans*).

Los insectos picadores incluyen esencialmente cucarachas (por ejemplo, *Blattella germanica*, *Periplaneta americana*, *Blatta orientalis*, *Supella longipalpa*), escarabajos (por ejemplo, *Sitophilus granarius*, *Tenebrio molitor*, *Dermestes lardarius*, *Stegobium paniceum*, *Anobium punctatum*, *Hylotrupes bajulus*), termitas (por ejemplo, *Reticulitermes lucifugus*), hormigas (por ejemplo, *Lasius niger*, *Monomorium pharaonis*), avispas (por ejemplo, *Vespula germanica*) y larvas de polillas (por ejemplo, *Ephestia elutella*, *Ephestia cautella*, *Plodia interpunctella*, *Hofmannophila pseudospretella*, *Tineola bisselliella*, *Tinea pellionella*, *Trichophaga tapetzella*).

Los materiales de la presente invención se usan preferentemente contra insectos, particularmente del orden de los dípteros e incluso más preferentemente contra el suborden de los nematóceros.

La presente invención proporciona también el uso de tejidos reticulares de la presente invención en la fabricación de mosquiteros para camas.

La presente invención también proporcionar mosquiteros para camas, redes mosquiteras, materiales tejidos, materiales trenzados, tejidos de punto, fieltros y materiales no tejidos que constan de (o al menos contienen) un tejido reticular según la presente invención. Las redes mosquiteras y los mosquiteros para camas son preferentes

según la presente invención.

La presente invención también proporciona hilos hilados basados en un material polimérico que contiene insecticida, caracterizado porque los hilos hilados se obtienen por medio de las etapas siguientes:

- 5
- a) fundir el polímero que se va a usar y uno o varios ingredientes con actividad insecticida conjuntamente o por separado a temperaturas de entre 120 y 250 °C,
 - b) moldear el material fundido obtenido en la etapa a) dando hilos hilados y enfriar,
 - c) opcionalmente, llevar los hilos hilados moldeados en la etapa b) a través de un sistema de estiraje y estirarlos, y después, opcionalmente, fijar los hilos,
- 10
- d) someter los hilos hilados a una operación de termofijación en la que la temperatura para la operación de termofijación se elige para que sea 20 °C inferior a la temperatura de fusión del polímero que se va a usar.

El polímero usado es preferentemente polipropileno producido usando metalocenos como catalizador.

Se usa preferentemente un acabado de hilado en la producción de los hilos hilados en la etapa b).

- 15
- En otra realización preferente, la termofijación de la etapa d) de la producción de hilos hilados está precedida por una etapa de lavado. Para ello se usa preferentemente agua y un detergente. La termofijación se lleva a cabo preferentemente en una atmósfera seca. Los procedimientos preferentes de producción se han descrito anteriormente.

Los hilos hilados según la presente invención también pueden estar presentes en forma de hilos, hilados, fibras o filamentos y se procesan adicionalmente dando cualquier forma deseada. Preferentemente, los hilos hilados se tricotan para formar tejidos reticulares en una etapa posterior e).

- 20
- La presente invención también proporciona hilos, hilados, fibras, filamentos, tejidos reticulares, preferentemente mosquiteros para camas, redes mosquiteras, materiales tejidos, materiales trenzados, tejidos de punto, fieltros y materiales no tejidos que constan de (o al menos contienen) los hilos hilados según la presente invención.

La presente invención también proporciona tejidos reticulares basados en un material polimérico que contiene insecticida, caracterizados porque los tejidos reticulares se producen por medio de las etapas siguientes:

- 25
- a) fundir el polímero que se va a usar y uno o varios ingredientes con actividad insecticida conjuntamente o por separado a temperaturas de entre 120 y 250 °C,
 - b) moldear el material fundido obtenido en la etapa a) dando hilos hilados y enfriar,
 - c) opcionalmente, llevar los hilos hilados moldeados en la etapa b) a través de un sistema de estiraje y estirarlos, y después, opcionalmente, fijar los hilos,
- 30
- d) tricotar los hilos hilados para formar un tejido reticular,
 - e) someter los tejidos reticulares a una operación de termofijación en la que la temperatura para la operación de termofijación se elige para que sea 20 °C inferior a la temperatura de fusión del polímero que se va a usar.

El polímero usado es preferentemente polipropileno producido usando metalocenos como catalizador.

- 35
- Se usa preferentemente un acabado de hilado en la producción de los tejidos reticulares en la etapa b).

En otra realización preferente, la termofijación de la etapa d) de la producción de tejidos reticulares está precedida por una etapa de lavado. Para ello se usa preferentemente agua y un detergente. La termofijación se lleva a cabo preferentemente en una atmósfera seca. Los procedimientos preferentes de producción se han descrito anteriormente.

- 40
- La presente invención también proporciona mosquiteros para camas, redes mosquiteras, materiales tejidos, materiales trenzados, tejidos de punto, fieltros y materiales no tejidos que constan de (o al menos contienen) un tejido reticular producido según el procedimiento descrito anteriormente.

Los tejidos reticulares según la presente invención tienen preferentemente un mínimo de 23 agujeros completos/cm² y una media de entre 23 y 29 agujeros completos/cm².

45

Ejemplos**Procedimiento de ensayo: biología****Insectos de ensayo**

5 Mosquitos de la malaria hembras (*Anopheles gambiae*, cepa Kisumu sensitiva), alimentados solo con agua azucarada.

Exposición de tres minutos (ensayo en cono)

10 Los ensayos se llevan a cabo usando conos estándar según la OMS con un periodo de exposición de 3 minutos sobre muestras parciales. Los trozos de red tenían un tamaño de 30 × 30 cm. En cada caso, se dispusieron cinco mosquitos simultáneamente debajo de un cono y se usaron cinco conos para cada muestra parcial. La misma muestra se analizó posteriormente una vez más con cuatro conos y una vez con dos conos, es decir, 2,5 replicaciones que implicaron conjuntamente 50 mosquitos.

15 Después de la exposición, los insectos se transfirieron a copas de plástico, 10 simultáneamente, y se determinó el efecto de derribo después de 60 minutos. El efecto de derribo es la primera indicación visible del comienzo de la actividad, y se caracteriza porque los insectos pierden la coordinación de sus movimientos y no son ya capaces de volar o caminar. Después, se administró también agua azucarada y la mortalidad se determinó después de 24 horas. Después del ensayo, se registraron los valores medios.

Operación de lavado según las directrices del WHOPES

20 Se introdujeron 500 ml de agua desionizada que contenía el 0,2 % (p/v) de detergente de lavandería (Le Chat, Henkel, Francia) a 30 °C en un frasco de vidrio de 1 litro. Un trozo de red de 30 × 30 cm de tamaño o tres trozos de red de 15 × 12 cm de tamaño se introdujeron en un frasco que estaba de pie sobre un agitador horizontal (155 movimientos por minuto) en un baño de agua a 30 °C. Después, el agua se vertió del frasco y la muestra se enjuagó dos veces con 500 ml de agua cada vez durante 10 minutos de nuevo con agitación.

25 Las muestras de la red se secaron en línea durante dos horas y después adicionalmente durante al menos 24 horas sobre papel de aluminio a 27 °C y el 70-80 % de humedad relativa antes de un nuevo lavado o una evaluación de la actividad biológica.

Análisis de deltametrina en polipropileno**Parte A – preparación de la muestra:**

30 Se dispone aproximadamente 1 g de material de una muestra representativa (hilado, tejido o pella) en un recipiente de 250 ml; después se añaden aproximadamente 30 ml de xileno (calidad PA). Después, el material de muestra se disuelve en exactamente 3 minutos en un baño de aceite a 190 °C con reflujo (columna de refrigeración con agua, 20 cm) y agitación (125 revoluciones por minuto, agitador magnético y barra de agitación). El baño de aceite se retira y se añaden aproximadamente 10 ml de isopropanol (calidad PA) y el recipiente se deja enfriar durante aproximadamente 5 minutos a temperatura ambiente para que precipite el polímero. Después, el extracto se completa con 30 ml de acetonitrilo.

35 La muestra se filtra posteriormente con succión (filtro analítico, 5 cm de diámetro) y después el filtrado se pasa a través de un filtro de pliegues (MN 715, 240 mm). Ambas filtraciones se realizan mediante lavado con 10-20 ml de disolvente (acetonitrilo) en cada caso.

Finalmente, el filtrado se transfiere cuantitativamente a un recipiente graduado de 100 ml y se completa con acetonitrilo hasta la marca de calibración.

40 Parte B – determinación cuantitativa mediante HPLC frente al patrón interno:

45 La cuantificación de la deltametrina en muestras de extractos de polipropileno se lleva a cabo usando medios de HPLC en un instrumento Agilent 1100 equipado con un sistema de bombeo binario. La deltametrina y el isómero R-alfa son las moléculas diana del análisis. Se usan patrones analíticos certificados como materiales de referencia. La separación se lleva a cabo en condiciones de fase normales en una columna Merck Lichrosorb SI 60 (5 micropartículas, dimensiones de 250 × 4 mm) a 40 °C de temperatura de columna.

El volumen de inyección es de 10 µl (para la preparación de la muestra véase la parte A anteriormente). La separación se realiza por medio de una mezcla de disolventes de N-heptano y metil-terc-butil-éter (950+50, calidad HPLC) a un caudal de 1 ml por minuto. El tiempo de elución en estas condiciones es de 10 minutos.

50 La detección UV a una longitud de onda de 230 nm usa un detector de haz de diodos. El tiempo de retención típico en estas condiciones descritas es aproximadamente 6,3 minutos para el isómero R-α y 7,0 minutos para la deltametrina.

Producción de muestras:

Los materiales poliméricos se produjeron usando una extrusora de tornillos gemelos de malla estrecha en corrotación que tiene un diámetro de tornillo de 34 mm y una longitud de carcasa de 1200 mm. La temperatura de la carcasa de la extrusora fue de 200 °C en todas las etapas y la velocidad de la extrusora fue de 160 rpm. La zona de alimentación de la extrusora se enfrió con agua. La extrusora se usó para producir una denominada mezcla maestra que tenía una concentración alta de deltametrina. A este fin, se mezclaron en la extrusora (TK10) el 10 % en peso de deltametrina de grado técnico (BCS AG, Monheim, Alemania), el 2 % en peso de Tinuvin® 326 FL (BASF (Ciba), Ludwigshafen, Alemania) y el 88 % en peso de polipropileno (Metocen® HM562S, LyondellBasell, Róterdam, Países Bajos). Todos los materiales se suministraron en forma sólida a la zona de alimentación de la extrusora. La mezcla emergió de la extrusora en forma de hebras y las hebras se enfriaron en un baño de agua. Posteriormente, las hebras se trituraron para la peletización. Las pellas contenían aproximadamente el 9,2 % en peso de deltametrina.

Una segunda etapa implicó la producción de hilos mediante dilución de aproximadamente el 1,1 % en peso de pellas que contenían deltametrina producidas tal como se ha descrito anteriormente con el 98,9 % en peso del polipropileno puro (Metocen® HM562S o Yuplen® H 893S (SK Corporation, Seúl, Corea del Sur)). A este fin, las pellas se introdujeron en cada caso en la zona de alimentación de una extrusora de tornillo simple y se fundieron, y las dos corrientes de material fundido se combinaron posteriormente y se mezclaron. En el transcurso del hilado, se aplicó aproximadamente el 1 % en peso de acabado de hilado Stantex® 6051 (Pulcra Chemicals GmbH, Düsseldorf, Alemania) a las fibras. Las fibras se estiraron posteriormente y se enrollaron en bobinas. El espesor de las fibras fue de 210 dtex y las fibras constaban de 25 filamentos. En la segunda etapa, las fibras se estiraron a un espesor de 110 dtex. Se usaron tres pares de godets para estirar las fibras. La temperatura de los pares de godets fue de 60, 80 y 120 °C. La tenacidad media de las fibras fue de 4,3 cN/dtex y la extensión residual de las fibras fue del 51 %.

Los dos polipropilenos usados para la dilución difieren, entre otras cosas, en su procedimiento de producción. El polipropileno Metocen® HM 562S se produjo usando un catalizador de metaloceno, mientras que el polipropileno Yuplen® H 893S se produjo usando un catalizador de Ziegler-Natta.

Las fibras de polipropileno hiladas se usaron posteriormente para producir los tejidos de punto con bucles formados según la invención (es decir, los tejidos reticulares de la presente invención) y las muestras comparativas. A este fin, la primera etapa fue para producir un haz de urdimbre mediante enrollado de fibras de polipropileno a partir de paquetes individuales en una disposición paralela en una bobina, el denominado haz de urdimbre. Estos haces de urdimbre se usaron posteriormente en una máquina de tricotado de urdimbre para producir el tejido de punto de bucles formados.

Una porción del tejido de punto de bucles formados no tratado se sometió posteriormente a una operación de termofijación a escala de laboratorio. Esto se realizó usando un generador de vapor de laboratorio de tipo DHe 61599. Antes de la termofijación, una porción de los trozos de tejido de punto de bucles formados se lavó una vez. Para 1 a 2 trozos de red de aproximadamente 35 cm × 35 cm de tamaño, se mezclaron 300 ml de agua del grifo a 30 °C con el 0,1% de Tween® 20 (Sigma-Aldrich Chemie GmbH, Múnich, Alemania) y se homogeneizó. Se usó una varilla de vidrio para agitar los trozos de red en el recipiente durante 5 min, que posteriormente se escurrieron y se enjuagaron durante 2 × 1 min con 300 ml de agua desmineralizada a aproximadamente 15-20 °C (también con agitación). Los trozos de red se cuelgan después durante al menos 1 h para secarlos. Otros trozos de tejido de punto de bucles formados se sometieron a la operación de fijación en un estado no lavado. La operación de fijación se llevó a cabo a diferentes temperaturas.

La atmósfera a la que se llevó a cabo la termofijación también se modificó. La termofijación se llevó a cabo en una atmósfera seca o en una atmósfera saturada de vapor de agua.

Las muestras según la invención y las muestras comparativas se evaluaron para determinar su actividad biológica y su pérdida de deltametrina. Esto fue seguido por la realización repetida del procedimiento de lavado del protocolo del WHOPES y las evaluaciones posteriores de la actividad biológica y la pérdida de deltametrina.

Resultados**1^{er} ejemplo: Influencia del lavado de acabado de hilado en la actividad biológica**

En este ejemplo, las fibras se produjeron usando exclusivamente polipropileno Metocen® HM 562S. Es decir, la dilución de la mezcla maestra durante el hilado se realizó con este polímero. El punto de fusión del polímero Metocen® HM 562S es 145 °C, según la hoja de datos. Posteriormente, los hilos se usaron para producir un tejido de punto de bucles formados según la operación descrita anteriormente.

Los trozos de tejido de punto de bucles formados se termofijaron durante 90 segundos en una atmósfera que contenía vapor a temperaturas diferentes. Una mitad de los trozos de tejido de punto de bucles formados se lavó según el procedimiento descrito anteriormente antes de la termofijación con el fin de eliminar el acabado de hilado de las fibras, mientras que la otra mitad de los trozos de tejido de punto de bucles formados no se trató adicionalmente antes de la termofijación. El acabado de hilado estaba todavía presente en los hilos de estos trozos de tejido de punto de bucles formados.

Los trozos de tejido de punto de bucles formados se analizaron inicialmente para determinar su actividad biológica según el procedimiento descrito anteriormente. Posteriormente, los trozos de tejido de punto de bucles formados se lavaron según la operación de lavado descrita anteriormente de la directiva del WHOPES durante 5, 10, 15, 20, 25 y 30 veces sucesivas y cada una se evaluó después para determinar su actividad biológica.

5

Tabla 1: Influencia del acabado de hilado en la actividad biológica

Temperatura de termofijación [°C]	Número de lavados según el protocolo del WHOPES [-]	Efecto de derribo después de 60 min		Mortalidad después de 24 h	
		Muestras lavadas antes de la termofijación	Muestras no lavadas antes de la termofijación	Muestras lavadas antes de la termofijación	Muestras no lavadas antes de la termofijación
110	0	100 %	100 %	100 %	100 %
120	0	100 %	100 %	100 %	100 %
130	0	100 %	100 %	100 %	100 %
140	0	100 %	100 %	100 %	100 %
110	5	100 %	100 %	100 %	100 %
120	5	100 %	100 %	100 %	100 %
130	5	100 %	100 %	100 %	100 %
140	5	100 %	100 %	100 %	100 %
110	10	100 %	95 %	95 %	95 %
120	10	97 %	88 %	97 %	88 %
130	10	98 %	100 %	100 %	100 %
140	10	100 %	98 %	100 %	98 %
110	15	98 %	85 %	94 %	52 %
120	15	96 %	82 %	96 %	53 %
130	15	100 %	89 %	95 %	89 %
140	15	100 %	91 %	100 %	100 %
110	20	100 %	95 %	97 %	84 %
120	20	98 %	95 %	100 %	76 %
130	20	100 %	63 %	100 %	37 %
140	20	100 %	90 %	100 %	95 %
110	25	100 %	88 %	100 %	80 %
120	25	95 %	80 %	95 %	59 %
130	25	98 %	80 %	93 %	78 %
140	25	100 %	88 %	98 %	93 %
110	30	95 %	85 %	100 %	89 %
120	30	96 %	70 %	96 %	54 %
130	30	100 %	83 %	100 %	90 %
140	30	100 %	93 %	95 %	98 %

Los resultados muestran que la eliminación mediante lavado del acabado de hilado antes de la termofijación logra un mejor efecto biológico después de 15 lavados según la directiva del WHOPES.

10 Las muestras lavadas antes de la termofijación representan una relación entre la temperatura elegida para la termofijación y la actividad biológica. Cuanto más cerca esté la temperatura del punto de fusión del polímero, más elevado será el efecto biológico.

La temperatura en la termofijación debe ser, en consecuencia, como máximo, de 20 °C y preferentemente como máximo de 10 °C inferior a la temperatura de fusión del polímero con el fin de lograr un máximo de actividad biológica.

2º ejemplo: Efecto de eliminación mediante lavado del acabado de hilado sobre la pérdida de deltametrina

- 5 El ejemplo 2 usa los mismos tejidos de punto de bucles formados cuya producción se ha descrito en el ejemplo 1. Las muestras se investigaron para determinar su contenido de deltametrina según el procedimiento descrito anteriormente.

Tabla 2: Pérdida de deltametrina

Temperatura de la termofijación [°C]	Número de lavados según el protocolo del WHOPES [-]	Contenido de deltametrina		Índice de retención	
		Muestras lavadas antes de la termofijación	Muestras no lavadas antes de la termofijación	Muestras lavadas antes de la termofijación	Muestras no lavadas antes de la termofijación
110	0	100 %	100 %		
120	0	100 %	100 %		
130	0	100 %	100 %		
140	0	100 %	100 %		
110	5	64 %	32 %	91,4 %	79,4 %
120	5	69 %	38 %	92,8 %	82,3 %
130	5	79 %	51 %	95,3 %	87,4 %
140	5	82 %	34 %	96,0 %	80,4 %
110	10	53 %	26 %	93,8 %	87,2 %
120	10	57 %	30 %	94,5 %	88,7 %
130	10	63 %	39 %	95,5 %	91,1 %
140	10	84 %	54 %	98,2 %	94,0 %
110	15	52 %	22 %	95,8 %	90,4 %
120	15	59 %	30 %	96,5 %	92,3 %
130	15	61 %	34 %	96,8 %	93,0 %
140	15	79 %	50 %	98,5 %	95,4 %
110	30	43 %	23 %	97,2 %	95,2 %
120	30	49 %	23 %	97,6 %	95,2 %
130	30	53 %	28 %	97,9 %	95,8 %
140	30	63 %	39 %	98,5 %	96,9 %

- 10 El contenido de deltametrina después de la termofijación se ajustó igualmente al 100 % y los trozos de tejido de punto de bucles formados se analizaron posteriormente para determinar su contenido de deltametrina después de 5, 10, 15 y 30 lavados según el protocolo del WHOPES.

- 15 Los resultados muestran que la temperatura en la termofijación debe ser como máximo de 20 °C preferentemente como máximo de 10 °C inferior a la temperatura de fusión del polímero para minimizar la pérdida de deltametrina del tejido de punto de bucles formados de la presente invención.

3^{er} ejemplo: Influencia de la eliminación por lavado del acabado de hilado sobre la estabilidad del ingrediente activo durante el almacenamiento

El ejemplo 3 usó los mismos tejidos de punto de bucles formados cuya producción se ha descrito en el ejemplo 1. Las muestras se analizaron directamente después de la producción, para determinar la estabilidad del ingrediente activo después de un almacenamiento de 2 semanas a 54 °C. Estas condiciones de almacenamiento se usaron para simular un periodo de almacenamiento de 2 años. El almacenamiento tuvo lugar en un horno de secado Heraeus Thermo Scientifics B620. Se realizó un seguimiento de la temperatura de 54 °C constantemente. Las muestras de la red se envasaron para su almacenamiento en 2 a 4 capas de papel de aluminio.

Las muestras se almacenaron a 54 °C durante 2 semanas y después se analizaron para determinar el contenido de isómero R- α de deltametrina según el procedimiento descrito anteriormente:

Tabla 3: Fracción de isómero R- α después del almacenamiento

Temperatura de la termofijación [°C]	Isómero R- α de deltametrina	
	Muestras no lavadas antes de la termofijación	Muestras lavadas antes de la termofijación
110	50,74 %	5,07 %
120	43,58 %	5,68 %
130	45,74 %	4,66 %
140	51,11 %	5,42 %

Los resultados muestran que la eliminación por lavado del acabado de hilo puede usarse para reducir la formación del isómero R- α durante el almacenamiento por debajo del 10 %.

4^o ejemplo: Influencia de la atmósfera

El ejemplo 4 usó los mismos tejidos de punto de bucles formados cuya producción se ha descrito en el ejemplo 1. La tabla que sigue muestra la influencia de la atmósfera en la termofijación sobre la pérdida de deltametrina durante la realización de lavados según la directiva del WHOPES. Los trozos de tejido de punto de bucles formados se termofijaron todos a 140 °C durante 90 segundos. En el procedimiento, la atmósfera se varió en el horno de fijación. La mitad de los trozos del tejido de punto de bucles formados se termofijaron en una atmósfera estándar sin adición de agua o vapor (atmósfera seca), mientras los otros trozos del tejido de punto de bucles formados se termofijaron en presencia de vapor.

Tabla 4: Influencia de la atmósfera en la termofijación

Atmósfera [-]	Número de lavados según el protocolo del WHOPES [-]	Contenido de deltametrina [%]
de vapor	0	100 %
seca	0	100 %
de vapor	5	82 %
seca	5	90 %
de vapor	10	84 %
seca	10	86 %
de vapor	15	79 %
seca	15	81 %

(continuación)

Atmósfera [-]	Número de lavados según el protocolo del WHOPES [-]	Contenido de deltametrina [%]
de vapor	30	63 %
seca	30	69 %

Los resultados muestran que si se usa una atmósfera seca durante la termofijación, la pérdida de deltametrina durante los lavados según la directiva del WHOPES es menor.

5 5º ejemplo: Influencia del tipo de polipropileno en la actividad biológica

En este ejemplo, las fibras se produjeron usando el polipropileno Metocen® HM 562S y el polipropileno Yuplen® H 893S, es decir, durante el hilado, la mezcla maestra se diluyó en cada caso con uno de estos polímeros. Posteriormente, los hilos se usaron para producir un tejido de punto de bucles formados según la operación descrita anteriormente.

10 Los trozos de tejido de punto de bucles formados se termofijan en una atmósfera seca durante 90 segundos a temperaturas diferentes. Antes de la termofijación, los trozos de tejido de punto de bucles formados se lavaron según el procedimiento descrito anteriormente con el fin de eliminar el acabado de hilado presente en las fibras.

Después de la termofijación, las muestras de tejido de punto de bucles formados se sometieron a 20 lavados según la directiva del WHOPES y se analizaron para determinar su actividad biológica tal como se ha descrito anteriormente.

15

Tabla 5: Influencia del tipo de polipropileno en la actividad biológica después de 20 lavados

Temperatura de la termofijación [°C]	Efecto de derribo	Efecto de derribo	Mortalidad	Mortalidad
	Yuplen® H 893S	Metocen® HM562S	Yuplen® H 893S	Metocen® HM562S
70	90 %	98 %	74 %	98 %
90	64 %	98 %	66 %	100 %
110	85 %	98 %	90 %	100 %
120	86 %	95 %	74 %	93 %
130	100 %	100 %	100 %	100 %
140	100 %	100 %	100 %	100 %

Los resultados muestran que se logra una actividad biológica más alta si se usa un polipropileno producido usando un catalizador metaloceno que si se usa un polipropileno producido usando un catalizador de Ziegler-Natta.

20 6º ejemplo: Influencia de diferentes estabilizantes UV sobre la isomerización de deltametrina

Los materiales poliméricos de la presente invención se produjeron usando una extrusora de tornillos gemelos de malla cerrada en corrotación que tenía un diámetro de tornillo de 34 mm y una longitud de carcasa de 1200 mm. La temperatura de la carcasa de la extrusora fue de 200 °C en todas las etapas y la velocidad de la extrusora fue de 160 rpm. La zona de alimentación de la extrusora se enfrió con agua. El rendimiento total fue de 20 kg/h.

25 En una primera etapa se produjeron pellas de polímero que tenían una concentración del 2 % en peso de deltametrina. A este fin, se mezclaron en la extrusora el 2 % en peso de deltametrina de grado técnico (BCS AG, Monheim, Alemania) y el 98 % en peso de polipropileno (Metocen® HM562S, LyondellBasell, Róterdam, Países Bajos). Todos los materiales se suministraron en forma sólida a la zona de alimentación de la extrusora. La mezcla emergió de la extrusora en forma de hebras y las hebras se enfriaron en un baño de agua. Posteriormente, las hebras se trituraron para la peletización.

30

5 En la segunda etapa, se produjeron pellas de polímero que contenían el 1 % o el 5 % en peso de estabilizante UV. A este fin, se mezclaron en la extrusora el 1 % en peso o el 5 % en peso del estabilizante UV y el 99 % o el 95 % en peso, respectivamente, de polipropileno (Metocen[®] HM562S, LyondellBasell, Róterdam, Países Bajos). Todos los materiales se suministraron en forma sólida a la zona de alimentación de la extrusora. La mezcla emergió de la extrusora en forma de hebras y las hebras se enfriaron en una bañó de agua. Posteriormente, las hebras se trituraron para la peletización.

10 En la tercera etapa, los dos productos producidos previamente en forma de pellas que comprendían deltametrina o estabilizante UV se mezclaron con polipropileno en la extrusora de modo que se obtuviera una concentración nominal del 1 % en peso de deltametrina y una concentración del 0,2 % en peso de estabilizante UV (TK1). A este fin, el 50 % del producto en pellas que comprendía deltametrina, el 20 % o el 4 % del producto en pellas que comprendía estabilizante UV y, respectivamente, el 30 % o el 46 % de polipropileno se mezclaron en un mezclador giratorio y esta mezcla se extruyó usando una extrusora de tornillos gemelos de malla estrecha en corrotación en las condiciones mencionadas anteriormente. La mezcla de pellas se suministró en forma sólida a la zona de alimentación de la extrusora. La mezcla emergió de la extrusora en forma de hebras y las hebras se enfriaron en una
15 bañó de agua. Posteriormente, las hebras se trituraron para la peletización. Las pellas contenían aproximadamente el 0,9% en peso de deltametrina.

20 El material polimérico que contenía insecticida se usó para producir películas que tenían un espesor de aproximadamente 50 µm. A este fin, el material polimérico se secó inicialmente a 30 °C durante 4 a 17 h. Posteriormente, se fundió en una extrusora de tornillo simple y se extruyó a través de la boquilla de ranura en forma de película. La temperatura de la extrusora de tornillo simple se varió entre 220 y 250 °C. Las películas extrudidas se retiraron usando una pila de pulido. La temperatura del primer rollo de la pila de pulido fue de aproximadamente 85 °C y la temperatura del segundo rollo de la pila de pulido fue de aproximadamente 60 °C.

Se usaron en los ensayos los estabilizantes UV siguientes:

Tabla 6: Estabilizantes UV

Denominación comercial	Compañía fabricante	Clase química
Chimasorb [®] 2020	BASF (Ciba), Ludwigshafen, Alemania	1,6-Hexanodiamina, polímero de N,N'-bis(2,2,6,6-tetrametil-4-piperidinil) con 2,4,6-tricloro-1,3,5-triazina, productos de reacción con N-butil-1-butanamina y N-butil-2,2,6,6-tetrametil-4-(CAS 192268-64-7)piperidinamina
Tinuvin [®] 326	BASF (Ciba), Ludwigshafen, Alemania	Bumetrizol, 2-(5-cloro-2H-benzotriazol-2-il)-6-(1,1-dimetiletil)-4-metilfenol (CAS 3896-11-5)
Tinuvin [®] 571 FF	BASF (Ciba), Ludwigshafen, Alemania	Compuesto de triazina, fenol, 2-(2H-benzotriazol-2-il)-6-dodecil-4-metil-, (CAS 125304-04-3) ramificado o lineal
Tinuvin [®] 783 FDL	BASF (Ciba), Ludwigshafen, Alemania	Poli[[6-[(1,1,3,3-tetrametilbutil)amino]-1,3,5-triazin-2,4-diil][(2,2,6,6-tetrametil-4-piperidinil)imino]-1,6-hexanodiil[(2,2,6,6-tetrametil-4-piperidinil)imino]], (CAS 71878-19-8), ácido butanodioico, éster dimetilico, polímero con 4-hidroxi-2,2,6,6-tetrametil-1-piperidina etanol (CAS 65447-77-0)

25 Las películas se analizaron posteriormente para determinar su contenido de deltametrina usando los procedimientos analíticos mencionados anteriormente:

Tabla 7: Contenido de isómero R- α

Estabilizantes UV	Temperatura de extrusión	Contenido de deltametrina (DLT)	Contenido de isómero R- α
	[°C]	[% en peso]	[% de DLT]
Chimasorb [®] 2020	220	0,859	9,989
Chimasorb [®] 2020	240	0,883	12,503
Chimasorb [®] 2020	250	0,888	14,496
Tinuvín [®] 326	220	0,986	0,785
Tinuvín [®] 326	240	0,979	0,000
Tinuvín [®] 326	250	0,931	0,868
Tinuvín [®] NOR 371 FF	220	0,879	2,471
Tinuvín [®] NOR 371 FF	240	0,906	3,713
Tinuvín [®] NOR 371 FF	250	0,944	4,677
Tinuvín [®] 783 FDL	220	0,871	8,999
Tinuvín [®] 783 FDL	240	0,861	10,858
Tinuvín [®] 783 FDL	250	0,882	12,154

Los resultados muestran que puede no usarse ninguna amina impedida estéricamente para la estabilización UV con el fin de poder evitar una isomerización de más del 10 % de la deltametrina en el transcurso del procesamiento adicional de los materiales poliméricos de la presente invención.

5

7º ejemplo: Redes recubiertas con PET de la técnica anterior

La red Permanet cargada con insecticida de Vestergaard Frandsen S.A., Suiza, se evaluó para determinar su actividad biológica y el contenido de deltametrina. Esto se realizó siguiendo la realización repetida del procedimiento de lavado según el protocolo del WHOPES y las evaluaciones posteriores de la actividad biológica y la pérdida de deltametrina.

10

El contenido de deltametrina en la red se determinó del mismo modo que se ha descrito para la red de polipropileno.

Tabla 8: Contenido de deltametrina e índice de retención

Número de lavados según el protocolo del WHOPES	Efecto de derribo después de 60 min	Mortalidad después de 24 h	Contenido de deltametrina (DLT)	Índice de retención
[-]			[% en peso]	[-]
0	100	100	0,208	0
5	100	100	0,086	84 %
10	98	100	0,066	89 %
15	97	84	0,059	92 %
20	84	72	0,050	93 %

(continuación)

Número de lavados según el protocolo del WHOPES [-]	Efecto de derribo después de 60 min	Mortalidad después de 24 h	Contenido de deltametrina (DLT) [% en peso]	Índice de retención [-]
25	69	64	0,040	94 %
30	70	61	0,042	95 %

- 5 La red Permanet cargada con insecticida de Vestergaard Frandsen S.A., Suiza, se analizó para determinar la estabilidad del ingrediente activo después de un almacenamiento de 2 semanas a 54 °C. Estas condiciones de almacenamiento se usaron para simular un almacenamiento de 2 años. Las muestras se almacenaron a 54 °C durante 2 semanas y después se analizaron para determinar su contenido de isómero R- α de deltametrina según el procedimiento descrito anteriormente: Se llevó a cabo una determinación doble.

Tabla 9: Contenido de isómero R- α

Isómero R- α de DLT	
Antes de un almacenamiento de 2 semanas a 54 °C	Después de un almacenamiento de 2 semanas a 54 °C
3,35 %	47,44 %
3,51 %	35,35 %

- 10 Los resultados muestran que esta red disponible comercialmente cumple los requerimientos de la OMS con respecto al efecto de derribo y a la mortalidad solo para 15 lavados y tiene un índice de retención inferior al 95 % después de 5 lavados. Además, el contenido de isómero R- α después de un almacenamiento de 2 semanas a 54 °C es claramente superior al 30 %.

8º ejemplo: Redes PE de la técnica anterior

- 15 Las redes cargadas con insecticida Netprotect® (BESTNET EUROPE LTD., Gran Bretaña, y Duranet® (Clarke Products, Estados Unidos) se evaluaron para determinar su actividad biológica. Esto se realizó mediante realización repetida del procedimiento de lavado según el procedimiento del protocolo del WHOPES y las evaluaciones posteriores de la actividad biológica.

Tabla 10: Actividad biológica

Número de lavados según el protocolo del WHOPES [-]	Netprotect®		Duranet®	
	Efecto de derribo después de 60 min [%]	Mortality después de 24 horas [%]	Efecto de derribo después de 60 min [%]	Mortality después de 24 horas [%]
0	100	100	100	100
5	93	83	100	98
10	66	44	100	98
15	19	57	95	95
20	7	14	64	70
25	s.d.	s.d.	64	70

20

(continuación)

Número de lavados según el protocolo del WHOPES [-]	Netprotect®		Duramet®	
	Efecto de derribo después de 60 min [%]	Mortality después de 24 horas [%]	Efecto de derribo después de 60 min [%]	Mortality después de 24 horas [%]
30	s.d.	s.d.	51	51
35	s.d.	s.d.	41	41

s.d. = sin determinar.

Los resultados muestran claramente que las redes disponibles comercialmente analizadas, que están basadas en polietileno como material de fibra, no cumplen ya la directiva del WHOPES con respecto a su actividad biológica después de un número claramente inferior a los 35 lavados.

5

REIVINDICACIONES

1. Procedimiento para la preparación del tejido reticular basado en un material polimérico de polipropileno que contiene deltametrina que según las directrices del WHOPES logra un efecto de derribo después de 60 minutos de entre el 95 % y el 100 % o una mortalidad después de 24 horas de entre el 80 % y el 100 % después de al menos 25 lavados, en donde primeramente el polipropileno así como la deltametrina se funden conjuntamente o por separado a temperaturas de entre 120 y 250 °C, el material fundido se moldea dando hilos hilados y se enfría, se llevan los hilos hilados producidos a través de un sistema de estiraje y se estiran, así como un enrollado posterior de los hilos poliméricos con la misma longitud en una disposición paralela en una bobina, y se tricotan o se tejen para formar un tejido reticular que se somete posteriormente a una operación de termofijación, **caracterizado porque** el tejido reticular se lava con agua y un detergente antes de la operación de termofijación y/o la temperatura para la operación de termofijación se elige para que sea como máximo 20 °C inferior a la temperatura de fusión del polipropileno que se va a usar.
2. Procedimiento según la reivindicación 1, **caracterizado porque** se usa un acabado de hilado en el transcurso del hilado de los hilos.
3. Hilos hilados a base de un material polimérico de polipropileno que contiene deltametrina, **caracterizados porque** los hilos hilados se obtienen por medio de las etapas siguientes:
- a) fundir el polímero que se va a usar así como uno o varios ingredientes con actividad insecticida conjuntamente o por separado a temperaturas de entre 120 y 250°C,
 - b) moldear la masa fundida de la etapa a) dando hilos hilados y enfriar,
 - c) opcionalmente, llevar los hilos hilados moldeados en la etapa b) a través de un sistema de estiraje y estirarlos,
 - d) someter los hilos hilados a una operación de termofijación, en donde los hilos hilados se lavan con agua y un detergente antes de la termofijación y/o la temperatura para la operación de termofijación se elige para que sea como máximo 20 °C inferior a la temperatura de fusión del polipropileno que se va a usar.
4. Tejidos reticulares a base de un material polimérico de polipropileno que contiene deltametrina, **caracterizados porque** los tejidos reticulares se obtienen por medio de las etapas siguientes:
- a) fundir el polipropileno que se va a usar así como la deltametrina conjuntamente o por separado a temperaturas de entre 120 y 250°C,
 - b) moldear la masa fundida de la etapa a) dando hilos hilados y enfriar,
 - c) opcionalmente, llevar los hilos hilados moldeados en la etapa b) a través de un sistema de estiraje y estirarlos,
 - d) tricotar o tejer los hilos hilados para formar un tejido reticular,
 - e) someter los tejidos reticulares a una operación de termofijación, en la que la temperatura para la operación de termofijación se elige para que sea como máximo 20 °C inferior a la temperatura de fusión del polipropileno que se va a usar y/o los tejidos reticulares se lavan con agua y un detergente antes de la termofijación.
5. Mosquiteros para la cama, redes mosquiteras, materiales tejidos, materiales trenzados, tejidos de punto, fieltros y materiales no tejidos que consisten en un tejido reticular según la reivindicación 4 o en hilos hilados según la reivindicación 3.