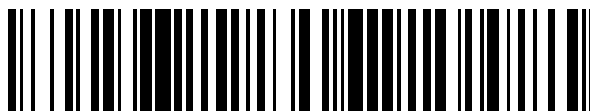


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 761 598**

51 Int. Cl.:

A01N 37/46 (2006.01)

A01N 55/10 (2006.01)

A01P 17/00 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **12.06.2014 PCT/PT2014/000041**

87 Fecha y número de publicación internacional: **18.12.2014 WO14200378**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **12.06.2014 E 14750023 (5)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **11.09.2019 EP 3030077**

54 Título: **Formulaciones y nanopartículas de sílice con actividad repelente de insectos sobre sustratos textiles y otros materiales y proceso de preparación y fijación respectivos**

30 Prioridad:

12.06.2013 PT 10700113

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

20.05.2020

73 Titular/es:

**SUCCESS GADGET NANOTECNOLOGIA E
NOVOS MATERIAIS, LDA. (100.0%)
Rua Filipa Borges, 1245, Vila Frescainha
4750-823 Barcelos, PT**

72 Inventor/es:

NAYLOR DA ROCHA GOMES, JAIME ISIDORO

74 Agente/Representante:

DURAN-CORRETJER, S.L.P

Observaciones:

**Véase nota informativa (Remarks, Remarques o
Bemerkungen) en el folleto original publicado por
la Oficina Europea de Patentes**

ES 2 761 598 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

Formulaciones y nanopartículas de sílice con actividad repelente de insectos sobre sustratos textiles y otros materiales y proceso de preparación y fijación respectivos

5

SECTOR DE LA INVENCION

La presente invención consiste en formulaciones y nanopartículas de sílice con repelente de mosquitos y otros insectos, con silano hidrolizable sobre diferentes superficies, concretamente sustratos textiles. Más específicamente, en una formulación de un repelente de insectos que tiene amino o hidroxilo en su composición, tal como 3-(N-n-butil-N-acetilamino)propionato de etilo con una fórmula similar al aminoácido alanina, un producto contra insectos bien conocido, junto con un silano hidrolizable se puede aplicar sobre sustratos, tales como materiales textiles, papel, piel, pinturas, barnices, polímero y otras superficies. La formulación se incorpora preferentemente sobre nanopartículas de sílice que se fijan, a continuación, sobre superficies textiles u otras, y preferentemente nanopartículas con grupos que se fijan a fibras celulósicas.

10

15

Estado de la técnica anterior

Es bien conocido que las picaduras de insectos y otros parásitos pueden provocar prurito y erupciones cutáneas. Sin embargo, algunos insectos, tales como mosquitos, pueden transmitir infecciones virales, por ejemplo, paludismo o dengue que pueden provocar la muerte al ser humano infectado. Dado que se ha verificado que los insectos están presentes en todas las estaciones (de invierno a verano), se conoce desde hace varios años la necesidad de presentar soluciones repelentes.

20

Los repelentes de insectos consisten en preparaciones utilizadas para repeler estos insectos de modo que se eviten las picaduras que provocan la infección de la piel, haciendo que se alejen del ser humano. Las preparaciones están en forma de lociones, barras aplicadoras, gel, barras de tipo *roll-on*, emulsiones, pulverizadores, entre otros.

25

Un ejemplo de un repelente es DEET (N,N-dietil-meta-toluamida) que se utiliza contra mosquitos, moscas, ácaros y pulgas. Sin embargo, este producto es cuestionable ya que no se sabe a largo plazo qué efecto tendrá sobre la salud.

30

Otro repelente es el 3-(N-n-butil-N-acetilamino)propionato de etilo con el nombre comercial IR3535 (Merck) que, pulverizado, es muy eficaz contra mosquitos, garrapatas y moscas tsé-tsé, entre otros, y picaridina (icaridina) con el nombre comercial Bayrepel (Bayer), también un repelente de mosquitos muy eficaz, que son productos considerados seguros para su aplicación sobre la piel. El IR3535, por ejemplo, se considera un insecticida biológico por la OMS, Organización Mundial de la Salud, ya que es un isómero de la alanina, un aminoácido.

35

Sin embargo, se verifica que incluso aunque existen soluciones que se pueden aplicar sobre la piel mediante una pulverización o una loción, la eficacia de estos productos ha ido disminuyendo a lo largo de los años ya que han creado resistencia frente a los principios activos. Además de esta desventaja, el producto se ha de aplicar a alta concentración, varias veces al día. Por este motivo, han surgido soluciones que tienen como objetivo aumentar la eficacia de actuación de los repelentes, tal como su incorporación en fibras textiles. Esta solución ha descartado el desarrollo de algunas técnicas de incorporación y la utilización de algunas soluciones que se van a presentar a continuación.

40

45

Existen productos de alto interés para la salud humana tales como repelentes de insectos e insecticidas. Para ligar algunos repelentes de insectos, concretamente productos contra los mosquitos, a fibras textiles, tales como permetrina y DEET, se puede utilizar la microencapsulación ya que en la forma sólida (microcápsulas) es posible ligar con agentes ligantes. Los propios productos, permetrina y DEET, son productos líquidos que, dado que son líquidos, no tienen consistencia y no es posible fijarlos sobre las fibras, y se aplican a fibras en otra forma, tal como mezclados con materiales poliméricos y secados encima de las fibras, no resisten más de uno o dos lavados domésticos. Pueden ser útiles para materiales textiles técnicos pero no para prendas de ropa (que implican un alto número de lavados).

50

La Patente US2010/0183690 se refiere a la microencapsulación de permetrina y demuestra la aplicación sobre prendas de ropa, fomentando su durabilidad. Las microcápsulas con permetrina o DEET contienen normalmente un aceite esencial que es un repelente de mosquitos, tal como citronela y eucalipto. Al igual que los aceites esenciales, la permetrina y DEET son productos que son totalmente inmiscibles en agua, pero miscibles con aceites y disolventes orgánicos.

55

60

Otro modo de obtener materiales textiles con propiedades adicionales es la inmovilización a través de la incorporación de ligantes poliméricos que se aplican sobre la superficie de las fibras, tal como se da a conocer en la Patente US6015570. Este documento se refiere a una aplicación de repelente de insectos a base de DEET, que utiliza ligantes de silicona.

65

- 5 Como una alternativa a los productos identificados, que eliminan o repelen insectos, los presentes inventores dan a conocer una nueva composición basada en el producto con la denominación comercial de IR3535 de Merck (3-(N-n-butil-N-acetilamino)propionato de etilo) asociado a un silano hidrolizable e incorporado en las fibras textiles de un modo que su eficacia es alta después de múltiples lavados. Aunque se utiliza en cremas y pulverizadores en la aplicación directa, el IR3535 no se puede utilizar en microcápsulas dado que es un producto parcialmente miscible con agua. Por tanto, se presenta una nueva composición que une 3-(N-n-butil-N-acetilamino)propionato de etilo a superficies tales como, por ejemplo, materiales textiles que, incluso después de múltiples lavados, se obtiene una alta eficacia como repelente.
- 10 En la presente invención también se detectó que el 3-(N-n-butil-N-acetilamino)propionato de etilo también es un activador del blanqueador óptico Blankphor R, lo que significa que además de que se utiliza en esta función de intensificación del efecto del blanqueador óptico, su presencia se puede detectar a través de este efecto. Esto es una ventaja en relación con otros productos repelentes que se pueden detectar solamente mediante su efecto sobre los mosquitos, que son normalmente pruebas exhaustivas y llevan mucho tiempo.
- 15 Por otro lado, la Patente US2007/0079447 da a conocer una preparación de 3-(N-n-butil-N-acetilamino)propionato de etilo impregnada sobre fibras textiles. Una simple impregnación de este producto implica que el producto se elimina justo después del primer lavado, dado que no se une mediante ningún agente de fijación.
- 20 Para una actividad mínima, sería necesario incorporar una gran cantidad del producto de manera que cierta cantidad del producto permanezca después de algunos lavados. El desperdicio es enorme y la eficacia muy pequeña.
- 25 Otro modo es la inmovilización a través de la reacción con las fibras o mediante la incorporación en ligantes poliméricos que componen las fibras, transmitiendo ambos procesos una mayor solidez al lavado que la microencapsulación que se aplica sobre la superficie de fibras tal como se da a conocer en la Patente US6015570 y la Patente US2007/0079447, en las que se da a conocer una aplicación de un repelente a base de DEET y la utilización de ligantes.
- 30 También existen productos antimicrobianos que, según se reivindica, se unen mediante la reacción con la fibra, a través de un grupo silano, tal como es el caso del producto de Aegis (Microban), un agente antimicrobiano catiónico, aunque persisten dudas en cuanto a su forma de unión, dado que el silano es un grupo que se hidroliza fácilmente en presencia de agua, en el almacenamiento o incluso en la aplicación, no pudiendo reaccionar después de la hidrólisis con los grupos hidroxilo de la celulosa, según se reivindica. Lo más probable es que una polimerización posterior con la formación de una película, que también reivindica el proveedor, evita este tipo de problema, los presentes inventores proponen en la presente patente la inmovilización del producto antimicrobiano de silano catiónico primero sobre las nanopartículas de sílice que tienen grupos reactivos que pueden reaccionar con la fibra y, por tanto, pueden unir el producto antimicrobiano sobre las fibras sin el riesgo de polimerización por hidrólisis, dado que ya están unidos a las nanopartículas.
- 35 En el caso del 3-(N-n-butil-N-acetilamino)propionato de etilo (IR3535), el silano utilizado para fijar las nanopartículas a un sustrato es GLYMO, un silano al que se detiene la polimerización porque está unido a las nanopartículas de sílice, y un silano que no requiere un agente de fijación hidrolizable dado que contiene un grupo epoxi que se fija a las fibras.
- 40 Otra forma de modificar las superficies textiles de superficies textiles es a través de un silano hidrolizable tal como trimetoxisilano. El sol-gel es una matriz de un óxido de metal, tal como dióxido de titanio, que se forma de manera espontánea en medio acuoso en presencia de un surfactante, mediante hidrólisis de un grupo sustituyente, tal como TEOS, ortosilicato de tetraetilo, y polimerización adicional mediante catálisis ácida para formar una matriz de óxido de silicio.
- 45 Se puede añadir que el proceso de preparación de sol-gel se realiza normalmente en medio acuoso, de manera que si el precursor es hidrófilo, tal como silicato, la incorporación de un producto es mediante disolución directa en agua, si es hidrófobo o inmisible en agua, tal como TEOS, se debe mezclar previamente con etanol para que sea miscible en agua. Tomando como un ejemplo el sol-gel de óxido de silicio, la primera fase de la formación es la hidrólisis, normalmente una hidrólisis ácida, del precursor de silicio para la formación de óxido de silicio.
- 50 Con la adición continua de un ácido, o una sal de ácido, tal como cloruro de amonio, la polimerización se produce mediante condensación de hidróxido de silicio, para formar una matriz silícea de óxido de silicio. La matriz polimérica puede implicar otros productos hidrófilos en su interior a través de la formación de enlaces de hidrógeno.
- 55 De este modo, se puede utilizar el sol-gel con productos funcionales siempre que sean hidrófilos, tales como retardantes de la llama, productos antimicrobianos y otros.
- 60 A partir del sol-gel, se pueden precipitar las nanopartículas de sílice, que tienen la ventaja con respecto a otros óxidos metálicos de ser porosas, y pueden incorporar un producto funcional que se introdujo en el sol-gel.
- 65

Existen muchas aplicaciones de sol-gel sobre diversas superficies, tales como materiales metálicos, de vidrio y, más recientemente, materiales textiles. Sin embargo, la funcionalización de las superficies de materiales textiles para la incorporación de productos funcionales en el sol-gel todavía es escasa y la incorporación de productos hidrófobos y de baja solubilidad en agua es una cuestión que todavía se encuentra en estudio.

Recientemente, procesos para el desarrollo de películas de silano hidrolizable de unión formadas sobre fibras después de la aplicación a través de su incorporación en sol-gel de un producto antimicrobiano (CHT). Sin embargo, es difícil controlar la hidrólisis durante la formación de la película de silano. Se puede formar durante el almacenamiento del producto tal como se menciona en la Patente US2009074971.

Los presentes inventores pueden añadir que se consideraron los documentos más relevantes, tales como Sol-Gel technology for ecological dyeing of cellulosic fibres y la Patente US20070292464. Aunque en Sol-Gel Technology for ecological dyeing of cellulosic fibres se mencionaron nanopartículas de sílice, no contienen 3-(N-n-butil-N-acetilamino)propionato de etilo, y en la Patente US20070292464, las microcápsulas que contienen el repelente de insectos, 3-(N-n-butil-N-acetilamino)propionato de etilo está encapsulado, mientras que en la presente invención, la fijación a las fibras textiles de la formulación resultante a partir del 3-(N-n-butil-N-acetilamino)propionato de etilo y el silano hidrolizable que consiste en GLYMO que se incorpora en las nanopartículas se realiza por medio de una fijación entre el grupo epoxi de la formulación que contiene el producto activo y las fibras celulósicas, lo que tiene por sí mismo un efecto técnico sorprendente en comparación con el estado de la técnica conocido, ya que se garantiza una alta solidez al lavado, un efecto que se obtiene a través de la característica de diferenciación técnica de la presente invención.

La Patente US 2003165452 da a conocer una liberación controlada de composiciones y procedimientos de producción de las mismas. Las composiciones tienen una cantidad eficaz, como mínimo, de un componente activo hidrófobo y un fluido de silicona atrapado en una matriz de polvo de silicona híbrida. Las presentes composiciones son preferentemente polvos secos.

La Patente WO 2005120440 da a conocer una partícula que comprende una red inorgánica y compuestos orgánicos que se unen de manera covalente a la red por medio de un grupo espaciador, estando los compuestos orgánicos en el interior de la partícula y opcionalmente sobre la superficie de la partícula. La presente invención también se refiere a procedimientos para producir dicha partícula, y a las utilidades de las mismas en formulaciones y preparaciones, especialmente en preparaciones que tienen propiedades de protección frente a la luz.

Características de la invención

Para evitar este tipo de problema, en la presente patente se propone la inmovilización sobre nanopartículas de sílice de una formulación que comprende un repelente de insectos que consiste en 3-(N-n-butil-N-acetilamino)propionato de etilo (IR3535) y GLYMO.

El proceso incluye la formación a partir del sol-gel de las nanopartículas y su precipitación para la formación de una dispersión de nanopartículas que contienen el producto activo. A continuación, las nanopartículas se fijan al material textil a través de un grupo presente en las nanopartículas. Para obtener este resultado, es necesario funcionalizar previamente las nanopartículas que contienen el producto activo con un grupo apropiado para la fijación a las fibras celulósicas, tal como el grupo epoxi, para fijarlas, a continuación, sobre el material textil.

Existen productos con grupos epoxi, inmovilizados directamente en fibras textiles, tales como productos de cationización de algodón, GLYTAC y CTHAC. Su fijación a las fibras es a través del grupo epoxi en medio alcalino. No existe ninguna solución para la fijación en la que la formulación se fije a las fibras textiles a través de nanopartículas de sílice. En particular, la solución que se propone en la presente patente, es la inmovilización del producto activo sobre la nanopartícula de sílice a través de un compuesto que contiene un grupo epoxi.

El producto activo, que forma parte de una formulación con un epoxisilano, consistiendo el epoxisilano en 3-glicidilpropilmetoxisilano GLYMO, se puede fijar a las fibras celulósicas, a través de la fijación de tales fibras con un grupo epoxi, garantizando de esa manera una alta solidez al lavado debido a la fijación entre la formulación que contiene el producto activo y las fibras celulósicas.

Descripción detallada de la invención

El 3-(N-n-butil-N-acetilamino)propionato de etilo (IR3535), es un producto conocido por su eficacia en la repelencia de insectos, más específicamente mosquitos. En términos químicos, el 3-(N-n-butil-N-acetilamino)propionato de etilo se caracteriza por ser principalmente hidrófobo. Esta propiedad dificulta su incorporación en microcápsulas, dado que al ser un producto que es parcialmente miscible con agua, la microencapsulación no sería viable en una emulsión de aceite en agua (o/w), lo que significaría que una parte permanecería en agua y, por tanto, fuera de la microcápsula. En el caso de microcápsulas, también existe el problema de la limitación en el número de lavados que resisten, dado que se rompen durante los lavados debido a la fricción y pierden su contenido funcional durante el proceso de lavado.

La presente invención consiste en una formulación de repelentes de insectos o un producto antimicrobiano que son inmiscibles en agua o casi totalmente inmiscibles en agua, con silanos hidrolizables y nanopartículas de sílice, y que contienen grupos amino y/o grupos hidroxilo que pueden formar enlaces de hidrógeno con una matriz de sílice de un sol-gel, y que después de que se aplican de esta forma, o en la forma de nanopartículas de sílice, a un sustrato textil, se obtiene un fuerte enlace sobre las fibras textiles en las fibras textiles y una alta eficacia correspondiente incluso después de múltiples lavados, a través de los grupos de fijación que también se incorporan durante el proceso sol-gel.

Teniendo esto en cuenta, y para preparar una formulación que permita la fijación de 3-(N-n-butil-N-acetilamino)propionato de etilo a un sustrato tal como, por ejemplo, un material textil, es necesario añadir un epoxisilano que consiste en 3-glicidilpropilmetoxisilano (GLYMO). El 3-glicidilpropilmetoxisilano está compuesto por un grupo glicidilo, que se transforma en epóxido en condiciones alcalinas o neutras, y un grupo silano. Cuando se añade 3-glicidilpropilmetoxisilano GLYMO al 3-(N-n-butil-N-acetilamino)propionato de etilo se obtiene una formulación.

El grupo epoxi del 3-glicidilpropilmetoxisilano estará disponible para fijarse al sustrato que se va a utilizar. En el caso de que el sustrato sea un material textil, y la aplicación sea una aplicación directa, el epoxi se fija con los grupos hidroxilo de las fibras celulósicas u otras fibras y materiales que contienen grupos hidroxilo u otros grupos nucleófilos tales como amina NR₂, en la que R es un hidrógeno o un radical tal como metilo, etilo, propilo, butilo, etc.

Formación de gel

En general, si el producto que se va a incorporar es hidrófilo, el precursor de sílice también es hidrófilo y la incorporación del producto es mediante disolución directa en agua. Este es el caso para el silicato de sodio. En la presente invención, se modifica el sol-gel. Dado que el producto activo es principalmente inmiscible en agua, el 3-(N-n-butil-N-acetilamino)propionato de etilo se combina con GLYMO, se prepara un sol-gel de una emulsión de aceite en agua (o/w) añadiendo un precursor de sílice en fase acuosa, silicato de sodio o TEOS, este último mezclado previamente con etanol. Una ventaja es que es un proceso en medio acuoso, evita disolventes y lo convierte en un proceso más ecológico.

Otra ventaja, tal como se hizo referencia anteriormente, es el hecho de que es posible utilizar un silano hidrolizable tal como 3-glicidilpropilmetoxisilano para fijar el 3-(N-n-butil-N-acetilamino)propionato de etilo a las nanopartículas de sílice, lo que detiene la polimerización del silano cuando se fija el producto a través de un grupo silano a las fibras celulósicas, dado que la molécula ya está fijada a las nanopartículas. De esta manera, es posible fijar productos a fibras y otros materiales, almacenando el producto en un medio acuoso sin el riesgo de polimerización durante el almacenamiento.

Fijación a través de nanopartículas de sílice

A partir del sol-gel, se precipitan las nanopartículas de sílice añadiendo más ácido al final del proceso de formación del sol-gel, con mezclado, formándose de ese modo una formulación que comprende 3-(N-n-butil-N-acetilamino)propionato de etilo contenido en las nanopartículas de sílice. Se aplica una dispersión de las nanopartículas al material, fijándose las nanopartículas que contienen la formulación durante el proceso de termofijación con la ayuda del GLYMO comprendido en la formulación, mediante un proceso conocido para la industria del acabado de materiales textiles como fulardado-fijado (Pad-fix), que consiste en el paso del material textil a través de un tanque que contiene los productos seguido por un proceso de termofijación continuo en un equipo denominado rame.

En el caso de fibras celulósicas o proteicas, y teniendo el silano hidrolizable un grupo epoxi, tal como GLYMO-glicidilpropiltrimetoxisilano por ejemplo, las nanopartículas se pueden fijar a las fibras a través del grupo epoxi ya unido a las nanopartículas, sin la necesidad de la adición de un ligante u otro grupo para tal propósito. El proceso de fijación entre el epoxi de las nanopartículas y las fibras celulósicas, o fibras proteicas, se ve fomentado por la temperatura y el pH alcalino.

En la presente invención, para que el producto que incluye 3-(N-n-butil-N-acetilamino)propionato de etilo tenga una durabilidad superior con respecto al número de lavados de artículos textiles, necesita que se fije a las fibras celulósicas a través de grupos glicidil-CH₂CH₂OH, que después de la formación del anillo de epóxido en condiciones alcalinas se fija a la celulosa, permaneciendo fijados por tanto los productos funcionales o el 3-(N-n-butil-N-acetilamino)propionato a la fibra, actuando el grupo glicidilo en su forma de epóxido de GLYMO como un grupo de unión entre la formulación de repelencia de insectos y las fibras celulósicas.

En la presente invención, los inventores reivindican una formulación que comprende 3-(N-n-butil-N-acetilamino)propionato de etilo (3) con un silano hidrolizable, consistiendo el silano en GLYMO, formándose una formulación de esta manera, que es parte del sol-gel, formado durante el proceso descrito anteriormente, que se fija a las fibras celulósicas a través del grupo epoxi en GLYMO, después de un proceso de termofijación sobre el

material textil. Como el compuesto de silano, GLYMO, contiene epóxido, fijará las nanopartículas a las fibras.

Aplicación del producto sin nanopartículas

5 Como una alternativa, una formulación se puede fijar directamente a las fibras a través de GLYMO, en la que la fijación de 3-(N-n-butil-N-acetilamino)propionato de etilo se produce *in situ* cuando se aplica sobre el material. La formulación que comprende 3-(N-n-butil-N-acetilamino)propionato de etilo y GLYMO también se puede preparar previamente y aplicarla más tarde al material textil. La formulación se fija a través del grupo epoxi en ausencia de agua para evitar la hidrólisis.

10

Aplicación a otros materiales

En el caso del papel, puede ser mediante pulverización o en el proceso de producción del propio papel, incorporando en las nanopartículas el 3-(N-n-butil-N-acetilamino)propionato de etilo en la pasta de papel. En el caso de envases fabricados de papel, puede ser mediante impresión o recubrimiento, en el caso de superficies de construcción tales como paredes y suelos, u otros materiales que están recubiertos por pinturas o barnices, puede ser mediante recubrimiento justo cuando se aplican las pinturas y los barnices, siendo posible que la formulación que comprende 3-(N-n-butil-N-acetilamino)propionato de etilo y GLYMO, incorporada o no en las nanopartículas, se mezcle en la propia pintura o el barniz.

20

Para la fijación a estos materiales, el material se debe calentar a temperaturas que fomenten la polimerización de GLYMO tal como se realiza ya para la aplicación de sol-gel que contienen silanos hidrolizables. En otros materiales, tales como polímeros, puede ser mediante recubrimiento o pulverización, o se pueden incorporar durante la producción del polímero. En este caso, debido a que no se puede utilizar el medio acuoso, se incorporan las nanopartículas de sílice que contienen el 3-(N-n-butil-N-acetilamino)propionato de etilo en sí mismas.

25

Objetivo de la invención

Un objetivo preferente de la presente invención es una formulación que comprende 3-(N-n-butil-N-acetilamino)propionato de etilo y GLYMO sin recurrir a nanopartículas y en ausencia de agua.

30

Es un objetivo preferente de la presente invención la preparación de las nanopartículas que consiste en las siguientes etapas:

35

a) añadir 3-(N-n-butil-N-acetilamino)propionato de etilo a GLYMO obteniéndose de ese modo una mezcla. La mezcla se agita y se deja en reposo durante 2 horas a una temperatura de entre 10 y 60 °C, obteniéndose de ese modo una formulación,

40

b) añadir la formulación resultante de la etapa a) a una solución de silicato de sodio y de un surfactante,

45

c) agitar durante 60 minutos y después de ese periodo se añade ácido acético hasta que se obtiene un pH neutro para la formación del sol-gel,

50

d) añadir cloruro de amonio hasta que el pH disminuya hasta 4, formándose las nanopartículas y provocando su precipitación,

e) secar después de que se obtengan las nanopartículas de sílice.

Es un objetivo preferente de la presente invención un proceso de fijación de las nanopartículas de sílice contra los mosquitos sobre materiales tales como fibras, pinturas, barnices, metales, papel, piel, madera.

55

Preferentemente, la fijación de las nanopartículas a fibras textiles se obtiene a través del grupo epoxi.

En un modo preferente de fijación de las nanopartículas a fibras textiles, se aplican:

60

a) en una dispersión acuosa mediante un proceso de fulardado-fijado a un pH alcalino y a una temperatura de fijación de 130 °C; o

65

b) mediante agotamiento en una máquina de teñido de piezas rotatoria sobre prendas de ropa a un pH alcalino y una temperatura de 40 °C seguido por una termofijación en un secador de tambor; o

c) mediante impregnación manual de las fibras en una dispersión acuosa de nanopartículas en la que el pH se ajusta a 9 dejándola en remojo durante un periodo de 30 minutos, seguido por secado al aire o al sol a una temperatura por encima de 30 °C.

70

Preferentemente, la fijación de las nanopartículas a papel se lleva a cabo:

a) mediante pulverización; o

5 b) cuando se produce el papel incorporando las nanopartículas con el 3-(N-n-butil-N-acetilamino)propionato de etilo en la pasta de papel; o

c) mediante impresión.

10 En un modo general, el proceso de fijación de las nanopartículas de sílice sobre superficies tales como suelos, paredes, pinturas, barnices, es:

a) mediante recubrimiento en el que la formulación que comprende 3-(N-n-butil-N-acetilamino)propionato de etilo y GLYMO, incorporada o no en las nanopartículas, se mezcla en la pintura o el barniz.

15 b) mediante pulverización.

La presente invención se ilustra mediante los siguientes ejemplos que no representan una limitación en modo alguno.

20 **EJEMPLOS**

Ejemplo 1 - Preparación de nanopartículas

25 Se añaden 2 ml de 3-(N-n-butil-N-acetilamino)propionato de etilo a 2 ml de GLYMO y se agita y se deja en reposo durante 2 horas a una temperatura de entre 10 y 60 °C. Se añade la formulación resultante a 200 ml de una solución de silicato y 2 g/l de Triton. Después de 60 minutos de agitación, se añade ácido acético hasta que el pH disminuye hasta 4 para la formación de nanopartículas y su precipitación. Después del secado, se observa que se obtienen 4 g de nanopartículas de sílice.

30 **Ejemplo 2 - Aplicación sobre materiales textiles, mediante impregnación a través de un proceso de fulardado-fijado, de nanopartículas contra los mosquitos**

35 Se impregnó con fular una tela celulósica al 100 % tejida de 200 g/m² de peso en un fular de aprestar constituido por un tanque de inmersión y dos rodillos de presión, con una mezcla formada por 50 g/l de nanopartículas de sílice que contenían 3-(N-n-butil-N-acetilamino)propionato de etilo, en un litro de agua. Se ajustó el pH a 9 y se añadieron 10 g/l con un agente dispersante. A continuación, se sometió a termofijación en un rame a una temperatura de 130 °C durante un periodo de 5 minutos.

40 **Ejemplo 3 - Aplicación sobre materiales textiles mediante agotamiento con nanopartículas contra los mosquitos**

45 Se añadió un lote de 100 camisetas del 100 % a una dispersión acuosa de nanopartículas de sílice que contenían 3-(N-n-butil-N-acetilamino)propionato de etilo a un pH alcalino de 9 y una temperatura de 40 °C, en una máquina de tambor rotatorio durante 30 minutos. A continuación, se centrifugó y después se secó por encima de 100 °C en una máquina de tambor de secado, en la que se produce la termofijación sobre el material textil (camiseta).

Ejemplo 4 - Aplicación de formulación contra los mosquitos

50 A una tela de algodón al 100 % tejida en un fular de apresto, una mezcla preparada previamente formada por 100 g/l de 3-(N-n-butil-N-acetilamino)propionato de etilo y GLYMO (1:1) en agua, seguido por una termofijación en un rame a 130 °C, siendo todo el proceso continuo a una velocidad de 10 m/min.

Proceso para la medición de 3-(N-n-butil-N-acetilamino)propionato de etilo IR3535 en un artículo textil

55 Blanqueador óptico: absorbe en el visible y emite en el UV, transmitiendo un tono más blanco a las fibras. Para determinar la presencia de IR3535 en las fibras textiles, un procedimiento colorimétrico que conjuga IR3535 con ambos productos, silano y Blankophor R, un producto que se refleja en la longitud de onda de 440 nm.

REIVINDICACIONES

- 5 1. Formulaci3n con actividad de repelencia de insectos que comprende 3-(N-n-butil-N-acetilamino)propionato de etilo y un silano hidrolizable, en la que el silano hidrolizable consiste en 3-glicidilpropilmetoxisilano (GLYMO).
2. Nanopart3culas de s3lice con actividad de repelencia de insectos, **caracterizadas por que** contienen la formulaci3n seg3n la reivindicaci3n 1, en las que nanopart3culas son adecuadas para fijarse sobre materiales tales como fibras, pinturas, barnices, metales, papel, piel, madera.
- 10 3. Proceso sol-gel para la preparaci3n de nanopart3culas de s3lice repelentes de insectos, que consiste en las siguientes etapas:
- 15 a) adici3n de 3-(N-n-butil-N-acetilamino)propionato de etilo a un silano hidrolizable obteni3ndose de ese modo una mezcla, agiti3ndose la mezcla y dej3ndose en reposo durante 2 horas a una temperatura de entre 10 y 60 3C, obteni3ndose de ese modo una formulaci3n,
- b) adici3n de la formulaci3n resultante de la etapa a) a una soluci3n de silicato de sodio y de un surfactante,
- 20 c) agitaci3n durante 60 minutos y despu3s de este periodo, adici3n de 3cido ac3tico hasta que se obtiene un pH neutro para la formaci3n del sol-gel,
- d) adici3n de cloruro de amonio hasta que el pH disminuya hasta 4, form3ndose las nanopart3culas y provocando su precipitaci3n,
- 25 e) secado, despu3s del cual, se obtienen las nanopart3culas de s3lice,
- en el que el silano hidrolizable consiste en 3-glicidilpropilmetoxisilano (GLYMO).
- 30 4. Proceso sol-gel para la preparaci3n de nanopart3culas de s3lice repelentes de insectos seg3n la reivindicaci3n 3, en el que la formulaci3n resultante de la etapa a) es inmisible en agua o casi totalmente inmisible en agua.
5. Nanopart3culas seg3n la reivindicaci3n 2, y que se obtienen mediante el proceso sol-gel seg3n las reivindicaciones 3 o 4.
- 35 6. Proceso de fijaci3n de la formulaci3n seg3n la reivindicaci3n 1 o de las nanopart3culas seg3n las reivindicaciones 2 o 5, sobre materiales tales como fibras textiles, pinturas, barnices, papel, piel, madera, **caracterizado por que** las nanopart3culas se aplican sobre la fibra textil:
- 40 a) en una dispersi3n acuosa mediante un proceso de fulardado-fijado a un pH alcalino y a una temperatura de fijaci3n de 130 3C; o
- a) mediante agotamiento en una m3quina de tambor rotatorio en prendas de ropa ya fabricadas a un pH alcalino a una temperatura de 40 3C seguido por un proceso de termofijaci3n mediante secado en un tambor; o
- 45 b) mediante impregnaci3n manual de las fibras en una dispersi3n acuosa de nanopart3culas en la que el pH se ajusta a 9 dej3ndola en remojo durante un periodo de 30 minutos, seguido por secado al aire o al sol a una temperatura por encima de 30 3C.
- 50 7. Proceso de fijaci3n de las nanopart3culas de s3lice seg3n la reivindicaci3n 6, en el que la fijaci3n de las nanopart3culas a las fibras es a trav3s de un grupo epoxi.
8. Proceso de fijaci3n de las nanopart3culas seg3n la reivindicaci3n 6, en el que la fijaci3n a papel se lleva a cabo:
- 55 a) mediante pulverizaci3n; o
- b) cuando se produce el papel incorporando las nanopart3culas con el 3-(N-n-butil-N-acetilamino)propionato de etilo en la pasta de papel; o
- 60 b) mediante impresi3n.
9. Proceso de fijaci3n de las nanopart3culas de s3lice seg3n la reivindicaci3n 6, **caracterizado por que** la fijaci3n sobre superficies tales como suelos, paredes, pinturas, barnices, es:
- 65 a) mediante recubrimiento en el que la formulaci3n que comprende 3-(N-n-butil-N-acetilamino)propionato de etilo y el silano hidrolizable, incorporada o no en las nanopart3culas, se mezcla en la pintura o el barniz, consistiendo el silano hidrolizable en 3-glicidilpropilmetoxisilano (GLYMO); o

b) mediante pulverización.

- 5 10. Utilización de la formulación según la reivindicación 1, como repelente de insectos en un material textil, aplicándose tal formulación directamente en el material textil y proporcionando de ese modo actividad de repelencia de insectos en dicho material textil.

REFERENCIAS CITADAS EN LA DESCRIPCIÓN

5 *Esta lista de referencias citada por el solicitante es únicamente para mayor comodidad del lector. No forman parte del documento de la Patente Europea. Incluso teniendo en cuenta que la compilación de las referencias se ha efectuado con gran cuidado, los errores u omisiones no pueden descartarse; la EPO se exime de toda responsabilidad al respecto.*

Documentos de patentes citados en la descripción

- US 20100183690 A
 - US 6015570 A
 - US 20070079447 A
 - US 2009074971 A
 - US 20070292464 A
 - US 2003165452 A
 - WO 2005120440 A |
- 10