

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 769 087**

51 Int. Cl.:

A01N 25/10	(2006.01)	D06M 14/10	(2006.01)
A01N 25/34	(2006.01)	C08F 255/02	(2006.01)
A01N 53/08	(2006.01)	A01N 25/18	(2006.01)
A01N 31/14	(2006.01)		
A01P 7/00	(2006.01)		
D06N 3/00	(2006.01)		
D06M 13/00	(2006.01)		
D06M 13/224	(2006.01)		
D06B 21/00	(2006.01)		
D06N 3/04	(2006.01)		

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- 86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **05.12.2016 PCT/IB2016/057349**
- 87 Fecha y número de publicación internacional: **06.07.2017 WO17115177**
- 96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **05.12.2016 E 16826453 (9)**
- 97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **06.11.2019 EP 3397055**

54 Título: **Red o tejido de polietileno injertado con un hidrogel de PVP para la absorción y la liberación de piretroides**

30 Prioridad:

28.12.2015 IT UB20159650

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

24.06.2020

73 Titular/es:

**SACHIM SRL (100.0%)
Via Mastricale 7
70017 Putignano (BA), IT**

72 Inventor/es:

**ARRIGONI, PAOLO;
VISMARA, ELENA y
STARACE, GIUSEPPE**

74 Agente/Representante:

ESPIELL VOLART, Eduardo María

ES 2 769 087 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

Red o tejido de polietileno injertado con un hidrogel de PVP para la absorción y la liberación de piretroides

5

Introducción

La presente invención se refiere a un soporte de polietileno (PE), sobre cuya superficie fue formado un hidrogel que comprende polivinilpirrolidona (PVP) y un dimetacrilato de etilenglicol (EGDMA). El soporte de acuerdo con la invención está provisto de propiedades de absorción y liberación de moléculas orgánicas y compuestos inorgánicos que son mejores que las del polietileno como tal. Preferiblemente, el soporte de PE está en forma de red o tejido de PE. La presente invención se refiere también a un método para el tratamiento de redes, hilos, tejidos y soportes de PE genéricos a fin de conferir a los mismas propiedades de absorción y liberación de moléculas orgánicas y compuestos inorgánicos.

Campo técnico

En el estado de la técnica son conocidos soportes de material polimérico en la composición de los cuales son introducidas sustancias activas con acción insecticida o que están provistos de capas externas que comprenden tales sustancias activas. Dos ejemplos de los mismos son descritos en las patentes JPS5065001 y CN101718042. La patente WO2013/171118 divulga un producto textil insecticida con mayor resistencia. La adición de un insecticida, tal como la deltametrina, al polietileno debilita la composición polimérica lo que da como resultado un producto fácilmente rompible que tiende a la formación de agujeros. Esto se resuelve proporcionando un producto que comprende dos tipos de hilos, en el que el primer hilo comprende el insecticida y el segundo hilo proporciona la resistencia al textil. Sin embargo, todos los dispositivos conocidos están limitados, ya que no están provistos de propiedades específicas de absorción y liberación de moléculas orgánicas y, por tanto, a) ya en la etapa de preparación del dispositivo es necesario definir la sustancia activa que estará comprendida en el mismo; b) no se pueden usar para absorber compuestos sino solamente para su liberación al entorno; c) no son recargables, lo que significa que una vez que el soporte ha liberado toda la carga de insecticida que contenía, se ha de descartar el mismo.

Además, hay soportes poliméricos conocidos sobre los cuales se han injertado compuestos superficialmente para conferir a los soportes propiedades de absorción hacia moléculas específicas. Un ejemplo de los mismos es descrito en Ranada *et al.* "Molecularly imprinted poly (N-vinyl imidazole) based polymers grafted onto nonwoven fabrics for recognition removal of phloretic acid", *Radiation Physics and Chemistry* 94 (2014). En el documento citado, mediante un curado inducido por una radiación gamma a temperatura ambiente, se han injertado moléculas de ácido florético sobre la superficie de un tejido de PE o PP, a fin de conferir al mismo propiedades de eliminación del ácido florético.

Sin embargo, no hay realizaciones conocidas de soportes de PE provistos de propiedades de absorción hacia moléculas específicas y, en particular, sustancias activas de la clase de los piretroides, y elementos y compuestos inorgánicos y, en particular, iones metálicos Fe^{2+} , Fe^{3+} (contraiones de sulfato y cloruro) e iones Ca^{2+} (contraiones de carbonato y cloruro).

Objetivo de la invención

Un objetivo de la presente invención es un soporte de polietileno, sobre cuya superficie se ha formado un hidrogel que comprende polivinilpirrolidona (PVP) y un dimetacrilato de etilenglicol (EGDMA), que está provisto de propiedades específicas de absorción y liberación de moléculas orgánicas y compuestos inorgánicos. En particular, un objetivo de la presente invención es una red de polietileno provista de propiedades específicas de absorción y liberación de moléculas orgánicas y compuestos inorgánicos.

En comparación con el polietileno como tal, el soporte de polietileno de acuerdo con la presente invención está provisto de unas propiedades sensiblemente superiores de absorción y liberación de moléculas orgánicas y compuestos inorgánicos. En particular, son muy interesantes las propiedades de absorción y liberación de moléculas orgánicas de la familia de los piretroides, y de iones metálicos, en particular Fe^+ , Fe^{3+} y Ca^{++} presentes en solución acuosa.

La presente invención se refiere también a un método para formar un hidrogel de PVP y EGDMA sobre soportes de polietileno, a fin de conferir a los mismos propiedades de absorción y liberación de moléculas orgánicas y compuestos inorgánicos.

Por tanto, los soportes de polietileno tratados mediante el método de acuerdo con la presente invención son usados, entre otras cosas, para la eliminación de iones metálicos de soluciones acuosas (por ejemplo en el tratamiento de efluentes industriales) y para la liberación de moléculas orgánicas al entorno (por ejemplo la liberación de pesticidas en agricultura).

Descripción de la invención

1. Método de tratamiento del PE para conferirle propiedades específicas de absorción

Es proporcionado polietileno con propiedades nuevas y específicas de absorción de moléculas

orgánicas y de elementos y compuestos inorgánicos mediante injerto sobre su superficie de grupos pendientes adaptados a la naturaleza de las moléculas orgánicas y los elementos-compuestos inorgánicos que van a ser absorbidos. En particular, estos grupos pendientes comprenden un hidrogel superficial que comprende polivinilpirrolidona (PVP) y dimetacrilato de etilenglicol (EGDMA).

5 A continuación se describe una realización preferida de un soporte de polietileno que comprende un hidrogel superficial del tipo que se ha descrito previamente. El soporte de PE es preferiblemente, aunque sin limitación, una red o un tejido de polietileno. La formación del hidrogel sobre el soporte de polietileno (PE) se puede llevar a cabo tal como se describe a continuación:

10 a) el soporte de PE es sumergido en una solución de tolueno (Sol1) que contiene: dimetacrilato de etilenglicol (EGDMA) e hidroperóxido de cumeno (CHP).

El tiempo de reacción es preferiblemente de entre 1 y 20 minutos y, más preferiblemente, de entre 5 y 10 minutos. Preferiblemente, la solución está a temperatura ambiente y es agitada con un agitador magnético o mediante movimiento del vaso durante la reacción.

15 b) el soporte es sumergido en una solución acuosa (Sol2) que contiene: $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, ácido ascórbico y polivinilpirrolidona (PVP). El tiempo de reacción es preferiblemente de entre 10 y 30 minutos y, más preferiblemente, de entre 15 y 20 minutos. Preferiblemente, la solución está a temperatura ambiente y es agitada con un agitador magnético o mediante movimiento del vaso durante la reacción.

20 c) el soporte es lavado con una solución acuosa de dodecilsulfato sódico (Lav1);

d) el soporte es enjuagado con una solución salina tamponada con fosfato (PBS) (Lav2);

e) el soporte es secado preferiblemente a temperatura ambiente.

Después de la etapa d), y antes de la etapa de secado, es posible lavar de nuevo el soporte con una solución 3:2 de $\text{H}_2\text{O}/\text{EtOH}$ (Lav3) y/o con etanol puro (EtOH) (Lav4).

25 El método anteriormente descrito permite que se forme sobre la superficie del soporte de PE un hidrogel superficial que comprende PVP en una cantidad comprendida entre un 5 y un 10 % en peso (peso de hidrogel / peso de soporte). El soporte así tratado, como será evidente a partir de los ejemplos siguientes, es capaz de absorber cantidades sensiblemente mayores de moléculas orgánicas y compuestos inorgánicos que el soporte de polietileno como tal. Se ha de considerar que lo indicado en los puntos previos a) a e), así como en los ejemplos siguientes, se pretende que sea ilustrativo de una realización preferente.

30 En particular, los tiempos de reacción pueden variar para tener en cuenta la morfología del soporte y se pueden aumentar en el caso de redes o tejidos con una trama más densa.

A modo de ejemplo, se puede seguir uno de los siguientes métodos:

35 a. en primer lugar el soporte de PE es sumergido en una solución de tolueno (Sol1) que contiene un 10 % (v/v) de EGDMA y un 8 % (v/v) de CHP durante 5 minutos a temperatura ambiente;

b. a continuación, el soporte es sumergido en una solución acuosa (Sol2) que contiene un 0,1 % (p/v) de $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, un 1 % (p/v) de ácido ascórbico y un 5 % (p/v) de PVP 360 durante 15 minutos a temperatura ambiente;

40 c. las muestras de polietileno son lavadas abundantemente con un 0,1 % (p/v) de una solución acuosa de dodecilsulfato sódico (Lav1);

d) posteriormente éstas son enjuagadas con (PBS) (Lav2);

e) finalmente son lavadas de nuevo con una solución 3:2 de $\text{H}_2\text{O}/\text{EtOH}$ (Lav3) y posiblemente con etanol puro (EtOH), por último se dejan secar a temperatura ambiente durante 24 h.

45 Otra realización del método es la siguiente:

a. el soporte de PE es fijado en un tanque y agitado a 100 r.p.m. a temperatura ambiente durante 30 minutos, sumergido en una solución de 21 de tolueno, 200 mL de EGDMA, 160 ml de CHP;

50 b. a continuación el soporte es sumergido en una segunda solución de 2 L de agua, 2 g de $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, 20 g de ácido ascórbico, 100 g de PVP 360, agitada siempre a 100 r.p.m. durante 30 minutos más;

c. a esto le siguen algunos procedimientos de lavado, por ejemplo, cuatro lavados de una hora cada uno, respectivamente, en SDS (dodecilsulfato sódico), solución salina tamponada con fosfato PBS, agua, etanol-agua y, por último, agua. Seguidamente la muestra se deja secar al aire hasta alcanzar un peso constante.

55 Con referencia a los ejemplos siguientes, en particular, se ha de tener en cuenta que, puesto que es un método en fase heterogénea, en el que la reacción se produce en la interfaz sólido-líquido, los expertos en la técnica pueden efectuar modificaciones que permitan optimizar los modos de contacto entre las dos fases. Las dimensiones y los pesos de las muestras de PE, objeto de los ejemplos, no se han de considerar limitativos. Se pueden aplicar tratamientos similares a muestras de cualquier forma y dimensión sin alejarse de los fines de la invención.

60

Ejemplo 1

Una muestra (ARSA1) de una red de polietileno de 206 mg es sumergida en 100 mL de Sol1 a temperatura ambiente durante 5 minutos, y es agitada con un agitador magnético en el fondo de un vaso de precipitados. A continuación, es sumergida en 100 ml de Sol2 durante 15 minutos, es lavada con un 0,1 % (p/v) de una solución acuosa de dodecilsulfato sódico (Lav1), es enjuagada con una solución salina tamponada con fosfato (PBS) y es lavada en etanol. Por último, se deja secar a temperatura ambiente.

Ejemplo 2

Una muestra (ARSA2) de una red de polietileno de 194,7 mg es tratada como la muestra anterior, aunque la muestra es agitada manualmente.

Ejemplo 3

Una muestra (ARSA3) de una red de polietileno de 206 mg es sumergida en 100 mL de Sol1 a temperatura ambiente durante 20 minutos y agitada manualmente. A continuación, es sumergida en 100 mL de Sol2 durante 45 minutos, es lavada con un 0,1 % (p/v) de una solución acuosa de dodecilsulfato sódico (Lav1), es enjuagada con una solución salina tamponada con fosfato (PBS) y es lavada en etanol. Por último, se deja secar a temperatura ambiente.

Ejemplo 4

Una muestra (ARSA12a) de PE de 405,7 mg es sumergida en 200 mL de Sol1 durante 15 minutos, y es agitada manualmente en 200 mL de Sol2 durante 25 minutos y, a continuación, es lavada con un 0,1 % (p/v) de una solución acuosa de dodecilsulfato sódico (Lav1), es enjuagada con una solución salina tamponada con fosfato (PBS) y lavada con una solución 3:2 de H₂O/EtOH (Lav3) y con etanol puro (EtOH) (Lav4). Por último, se deja secar a temperatura ambiente.

Ejemplo 5

Una muestra (ARSA 12b) de PE de 430,5 mg es tratada como en el ejemplo 4, aunque el lavado final en etanol puro no se lleva a cabo.

Ejemplo 6

Una muestra (ARSA 11b) de PE de 415,7 mg es sumergida en 200 ml de Sol1 durante 15 minutos, y agitada manualmente en 200 mL de Sol2 durante 25 minutos y, a continuación, es lavada con un 0,1 % (p/v) de una solución acuosa de dodecilsulfato sódico (Lav1), es enjuagada con una solución salina tamponada con fosfato (PBS) y es lavada con una solución 3:2 de H₂O/EtOH (Lav3). Por último, se deja secar a temperatura ambiente.

La cantidad de hidrogel de PVP obtenido sobre cada muestra es determinada mediante análisis gravimétrico, tal como se indica en la siguiente tabla:

Tabla 1

Muestra	Peso de partida	Peso final	% de incremento
ARSA1	206,0	215,1	4,4
ARSA2	194,7	215,0	10,4
ARSA3	206,0	218,5	6,1
ARSA12a	405,7	430,8	6,2
ARSA12b	430,5	458,5	6,5
ARSA11b	415,7	439,1	5,6

En las figuras 1 a 7 son mostrados los espectros obtenidos mediante espectroscopía IR, usados para cartografiar superficialmente las diversas muestras tratadas. Son representadas en el orden siguiente: espectro de IR de EGDMA; espectro de IR de PVP; espectro de IR de PE no tratado; espectro de IR de ARSA1; espectro de IR de ARSA2; espectro de IR de ARSA3; espectro de IR de ARSA12a. Todos los espectros destacan la presencia de PVP sobre la superficie de la red. Asimismo, en la figura 8, se muestra una comparación entre los espectros obtenidos mediante espectroscopía RMN para una muestra de PE no tratado, la muestra del ejemplo 6 (ARSA11b), la polivinilpirrolidona. Los espectros de RMN de la fig. 8 proporcionan información sobre la composición química promedio de la muestra de ARSA11b, para la cual, además de las señales características del PE, se dan también señales atribuibles al hidrogel de PVP. Aunque el espectro de RMN no es cuantitativo, la comparación de las intensidades respectivas de las señales características de la PVP con respecto a las señales características del PE, visibles en los espectros de IR y RMN de la misma muestra (mostrados en las figuras 17 y 18, respectivamente), indican que la capa de gel está concentrada principalmente sobre la superficie del PE. Este es un aspecto particularmente interesante ya que los fenómenos de absorción y liberación, descritos con más detalle a continuación, se producen en la superficie de las muestras de

PE.

2. Absorción y liberación de moléculas orgánicas

Los soportes de PE tratados mediante el método anteriormente descrito, sobre cuya superficie es proporcionado un hidrogel que comprende PVP, están provistos de unas propiedades sensiblemente superiores de absorción y liberación de moléculas orgánicas que los de un PE no tratado. Esto permite el uso de redes de PE sobre las cuales se ha formado un hidrogel superficial de PVP para liberar pesticidas al entorno. Además, el hidrogel que comprende PVP es unido permanentemente al soporte de PE, el cual se puede recargar también con nuevas cantidades de sustancia activa una vez que se ha liberado la cantidad contenida en el mismo.

En particular, en los ejemplos siguientes se describen propiedades de absorción y liberación de algunas sustancias activas de la clase de los piretroides, tales como Etofenprox y λ -cihalotrina. De los ejemplos se deduce que las redes de PE con un hidrogel superficial que comprende PVP pueden absorber, por unidad de superficie, una cantidad de ingrediente activo 4-5 veces superior que las redes no tratadas.

Una red de PE, sobre cuya superficie se forma un hidrogel superficial, de acuerdo a lo descrito anteriormente, puede ser cargada mediante inmersión en soluciones que contienen las moléculas orgánicas de interés. En los ejemplos que siguen son mostrados los resultados para Etofenprox, λ -cihalotrina y deltametrina. Como disolventes para las soluciones de carga se ensayaron el EtOH y el n-hexano. Otras sustancias activas y disolventes para las soluciones de carga pueden ser usadas sin alejarse de los propósitos de la invención.

Además, se ha de considerar que los soportes de polietileno que comprenden un hidrogel superficial de acuerdo con la presente invención pueden ser usados para liberar al entorno las moléculas orgánicas cargadas en el mismo, con diferentes perfiles de liberación a lo largo del tiempo. Esto se puede conseguir modificando adecuadamente la cantidad de hidrogel presente sobre la superficie de la red y la concentración de la sustancia activa contenida en el hidrogel y obteniendo así una protección más o menos prolongada. Además de la liberación al aire tal como se ha descrito anteriormente, el efecto de erradicación de los insectos puede ser obtenida también mediante contacto directo de los insectos con la red. En ese caso, la liberación de la molécula orgánica se produce por contacto. Posiblemente, el soporte de PE puede comprender sustancias, absorbidas en el hidrogel o pulverizadas sobre su superficie, las cuales son capaces de atraer insectos, las cuales son escogidas entre las conocidas en el estado de la técnica.

1.1. Absorción de Etofenprox

Ejemplo 7

La absorción de Etofenprox fue ensayada en las muestras ARSA 1, ARSA2, ARSA3 y ARSA12a tal como ha descrito en los ejemplos previos mediante:

f. inmersión en una solución de Etofenprox $1,33 \cdot 10^{-04}$ M durante 24 h;

g. secado al aire de la muestra.

Seguidamente se ensayó la liberación de Etofenprox mediante:

h. inmersión en una solución de EtOH al 96 % a temperatura ambiente, la cual fue entonces analizada mediante espectroscopía UV-visible. En particular, se midió el valor de absorbancia (Abs) de la solución para el punto de máxima absorbancia de Etofenprox, que corresponde a una longitud de onda de $\lambda = 274$ nm. Este valor fue correlacionado con la concentración del Etofenprox en EtOH y, por tanto, con la cantidad liberada. En las figuras 9-12 se dan los espectros obtenidos mediante espectroscopía UV-visible para los ensayos de liberación efectuados sobre las muestras ARSA 1, ARSA2, ARSA 3, ARSA 12 ya descritas.

Tal como se indica también en la tabla siguiente, las redes con hidrogel mostraron una liberación de Etofenprox de entre 19 y 26 mg/m² de red, en comparación con los 5 mg/m² de red de PE como tal.

Tabla 2

Muestra	mg/g de red	mg/m ² de Etofenprox liberado
ARSA1	0,1664	19,89
ARSA2	0,1621	19,36
ARSA3	0,1769	21,48
ARSA12a	0,2178	26,09

1.2 Absorción de λ -cihalotrina

La absorción de λ -cihalotrina fue ensayada mediante inmersión en una solución comercial (Karate) de tal sustancia activa durante 24 h y posterior secado en la oscuridad durante 48 h. Los resultados mostraron una absorción de la sustancia activa superior a la obtenida con la red de PE como tal.

Ejemplo 8

Fue preparada una solución acuosa (Sol3) de Karate Zeon 1.5 diluido 1:10 (1,47 g de λ -cihalotrina / 1000 g de PE). Una muestra de red de PE tratada de acuerdo con lo previamente descrito (ARSA25) fue sumergida en 40 mL de Sol3 durante 24 h a temperatura ambiente en un vaso de precipitados bien cerrado, en la oscuridad. A continuación fue retirada de la solución y se dejó secar al aire en la oscuridad durante toda la noche.

Ejemplo 9

Se usó Karate Zeon 1.5 como tal (1,47 g de λ -cihalotrina / 100 g de PE). La muestra ARSA25 fue sumergida en 50 mL de Karate y se dejó absorber durante 24 h a temperatura ambiente en un vaso de precipitados bien cerrado, en la oscuridad. Fue retirada de la solución y se dejó secar al aire en la oscuridad durante 48 h. Se efectuó también el mismo ensayo para una red de PE como tal, sin hidrogel superficial.

Ejemplo 10

50 mL de Karate Zeon en 50 mL de EtOH fueron agitados durante 1 h, con el fin de romper las microcápsulas de polímero y de extraer la λ -cihalotrina y todo lo que es soluble en el EtOH. Posteriormente la solución fue filtrada al vacío. La muestra ARSA25 fue sumergida en 40 mL de la solución transparente obtenida y se dejó absorber durante 24 h a temperatura ambiente en un vaso de precipitados bien cerrado, en la oscuridad. Se retiró de la solución y se dejó secar al aire en la oscuridad durante 5 h.

Los resultados del análisis gravimétrico son dados en la siguiente tabla.

Tabla 3

Id del Ejemplo	mg de λ -cihalotrina / mg de red
Ejemplo 8	0,006
Ejemplo 9	3,9
Ejemplo 9 (PE como tal)	0,73
Ejemplo 10	26 (?)

El signo de interrogación en el ejemplo 10 indica que, en este caso, la cantidad de λ -cihalotrina absorbida por la muestra 3 no puede ser definida ya que el análisis de UV detecta la presencia tanto de λ -cihalotrina como de restos de Karate. Si sólo hubiera λ -cihalotrina, serían 26 mg de λ -cihalotrina por 1 g de red.

En las figuras 13, 14 y 15 son mostrados los resultados de los análisis mediante espectroscopía UV-visible para las muestras obtenidas en los ejemplos 8, 9 y 10, respectivamente. Los espectros indicados son referidos a: el ingrediente activo solo (30), una muestra de polietileno + hidrogel (20) y una muestra de PE + hidrogel después de la absorción del ingrediente activo (10). En los espectros puede ser observado claramente el fenómeno de la absorción. La cantidad de sustancia activa absorbida mostrada en la tabla 3 fue estimada usando una recta de regresión que correlacionaba la concentración de λ -cihalotrina en EtOH con el pico de absorción en el UV a 275 nm.

2.3 Absorción de deltametrina

Las propiedades de absorción y liberación de otra sustancia activa de la clase de los piretroides, la deltametrina, fueron ensayadas en muestras de redes de PE sobre las cuales se había formado un hidrogel superficial de PVP.

Ejemplo 11

Fue diluida una solución de deltametrina al 1,7 % en etanol a 50 ppm de concentración. Una muestra de una red de PE con hidrogel de PVP (ARSA27) fue sumergida en tal solución durante 24 h, a temperatura ambiente, con agitación y después se dejó secar al aire. La misma muestra, después del análisis gravimétrico, fue sumergida en etanol puro y agitada. Una muestra de etanol fue retirada y analizada diariamente en un espectrofotómetro UV para determinar la concentración de deltametrina. Los resultados indicaron que la muestra ARSA27 absorbió un 0,6 % en peso de deltametrina diluida (con respecto al peso de la muestra) y que la liberación de la misma en las condiciones anteriormente descritas se produjo gradualmente a lo largo de 11 días.

Ejemplo 12

Un procedimiento similar al del ejemplo 11, fue llevado a cabo aunque sin diluir la solución de deltametrina. El ensayo se efectuó para la red de PE como tal y para la muestra con hidrogel superficial. La absorción de la muestra de hidrogel era de 3 mg de deltametrina / g de red, en comparación con los 1,6 mg/g para la red de PE como tal.

2.4 Uso de n-hexano como disolvente

Ejemplo 13

Se llevaron a cabo otros ensayos para la λ -cihalotrina y el Etofenprox usando n-hexano como disolvente para la sustancia activa en lugar de EtOH, con modos similares a los descritos en los ejemplos en los

que se usó EtOH, obteniendo absorciones para ambas sustancias activas de entre 3 y 4 mg/g de red. Ejemplos de referencia adicionales.

2. Absorción de elementos y compuestos inorgánicos

5 Las redes de PE con hidrogel superficial obtenidas de acuerdo con lo descrito en el punto 1 del presente análisis están también provistas de las propiedades específicas de absorción de compuestos inorgánicos y, en particular, de iones metálicos Fe^{2+} , Fe^{3+} (contraiones de sulfato y cloruro) e iones Ca^{2+} (contraiones de carbonato y cloruro). Esta propiedad de absorción es debida a la presencia en el hidrogel de polivinilpirrolidona (PVP), a la cual se atribuye la capacidad de las redes para fijar iones metálicos mediante una interacción iónica específica.

10 Esta propiedad de absorción de los iones puede ocurrir tanto para el tratamiento de efluentes industriales (eliminación de iones disueltos en soluciones acuosas) como para la eliminación de polvos dispersos en el aire. En ambos casos el principio de uso es similar: una red de polietileno de acuerdo con la invención es sumergida en el medio que contiene los iones que se han de eliminar y elimina los mismos absorbiéndolos cuando se pone en contacto con ellos. Convenientemente, la red de polietileno de acuerdo con la presente invención puede ser usada para recubrir áreas industriales en las cuales se producen fenómenos de contaminación del aire debida a polvos metálicos (por ejemplo, en plantas de acero y factorías similares) o como etapa adicional de tratamiento, después de la eliminación de los sólidos suspendidos, en el tratamiento de aguas residuales industriales.

Ejemplo 14 (no de acuerdo con la invención)

20 Una muestra de una red de PE, sobre cuya superficie se había formado un hidrogel de PVP, fue sumergida en una solución que contenía FeSO_4 . La cantidad de sal en solución fue tal que la relación en masa de sal metálica con respecto a la PVP fue de 3:1.

25 Este procedimiento se llevó a cabo para cuatro muestras de red de PE como tal y cuatro muestras de PE con hidrogel superficial, las cuales se extrajeron de la solución a tiempos diferentes. Cada muestra extraída se dejó secar al aire hasta alcanzar un peso constante. Cada muestra fue sometida a un análisis gravimétrico para determinar la cantidad de FeSO_4 absorbida y a un análisis elemental ICP-OES (espectroscopía de emisión óptica - plasma acoplado inductivamente) para determinar la cantidad de hierro absorbido. La siguiente tabla muestra los respectivos resultados.

Tabla 4

Muestra	Tiempo (h)	FeSO_4 (% en peso) Análisis gravimétrico	Fe (% en peso) Análisis ICP-OES
PE + hidrogel	9	0	0,35
PE + hidrogel	24	1,49	0,57
PE + hidrogel	33	4,53	0,97
PE + hidrogel	48	3,73	1,30
PE	9	-8,8	0,21
PE	24	1,01	0,35
PE	33	0,35	0,32

30

Los resultados de IPC muestran una mayor eficiencia de las muestras de red con hidrogel en la absorción progresiva del hierro en comparación con un fenómeno de absorción inicial solamente de la red como tal.

Ejemplo 15

35 Mediante la preparación de soluciones de FeCl_3 , CaCl_2 y CaCO_3 , siempre con la relación en masa sal/PVP de 3:1 se obtuvieron los siguientes resultados en los ensayos de absorción.

Tabla 5

Muestra	Tiempo (h)	FeCl_3 (% en peso) Análisis gravimétrico
PE + hidrogel	24	0,5
PE + hidrogel	72	0,7
PE	24	0,1

40

Tabla 6

Muestra	Tiempo (h)	CaCl ₂ (% en peso) Análisis gravimétrico
PE + hidrogel	24	0,3
PE + hidrogel	72	0,3
PE	24	0,5

Tabla 7

Muestra	Tiempo (h)	CaCO ₃ (% en peso) Análisis gravimétrico
PE + hidrogel	72	2,4

REIVINDICACIONES

- 5 1. Soporte de polietileno en forma de red o tejido que comprende, injertado sobre la superficie de dicho soporte, un hidrogel que comprende polivinilpirrolidona y dimetacrilato de etilenglicol (EGDMA), **caracterizado porque** en dicho hidrogel es absorbido también al menos una sustancia activa de la clase de los piretroides.
- 10 2. Soporte de polietileno de acuerdo con la reivindicación 1, **caracterizado porque** dicha al menos sustancia activa es escogida entre Etofenprox, λ -cihalotrina, deltametrina, cipermetrina.
3. Soporte de polietileno de acuerdo con la reivindicación 1, 2 ó 3, **caracterizado porque** la relación en masa del hidrogel con respecto al polietileno es de entre 0,05 y 0,1.
- 15 4. Método para preparar un soporte de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, **caracterizado por** las siguientes etapas:
- 20 a) el soporte de PE es sumergido en una solución de tolueno (Sol1) que contiene: dimetacrilato de etilenglicol (EGDMA) e hidroperóxido de cumeno (CHP);
b) el soporte es sumergido en una solución acuosa (Sol2) que contiene: $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, ácido ascórbico y polivinilpirrolidona (PVP);
c) se lava el soporte con una solución acuosa de dodecilsulfato sódico;
d) el soporte es enjuagado con una solución salina tamponada con fosfato (PBS);
e) el soporte es lavado con EtOH o una solución que comprende EtOH;
f) el soporte se deja secar;
g) el soporte es sumergido en una solución que contiene dicha sustancia activa.

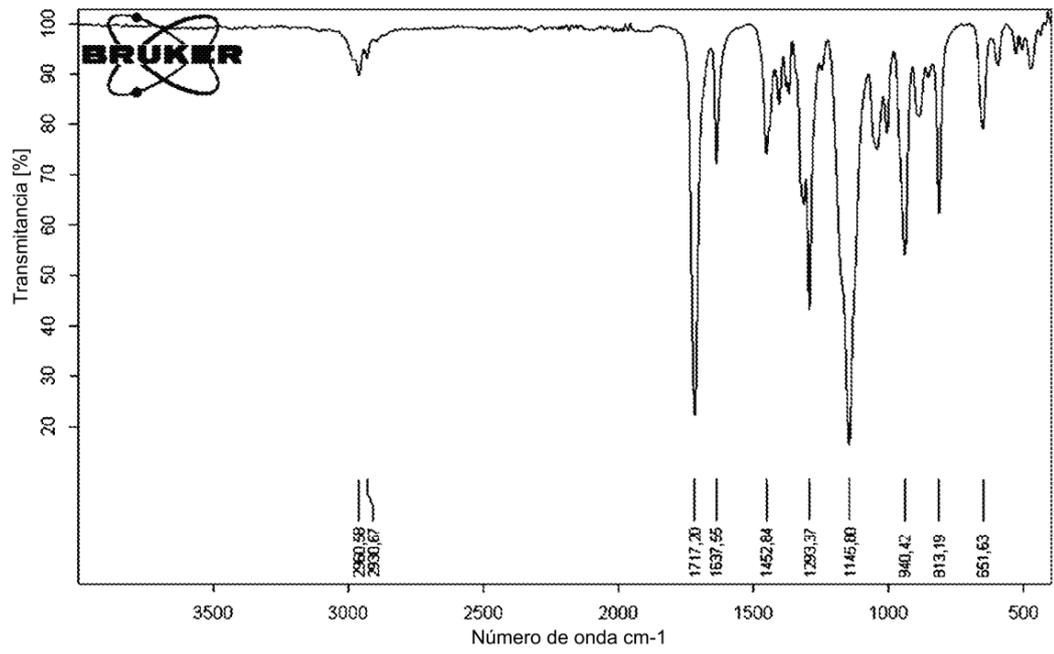


Fig. 1

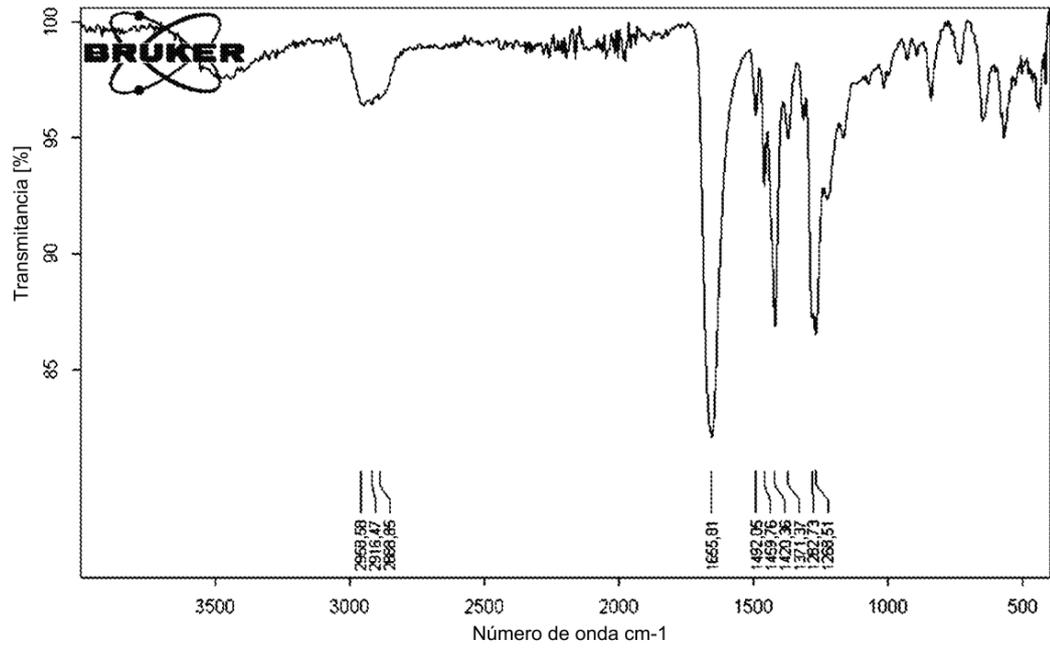


Fig. 2

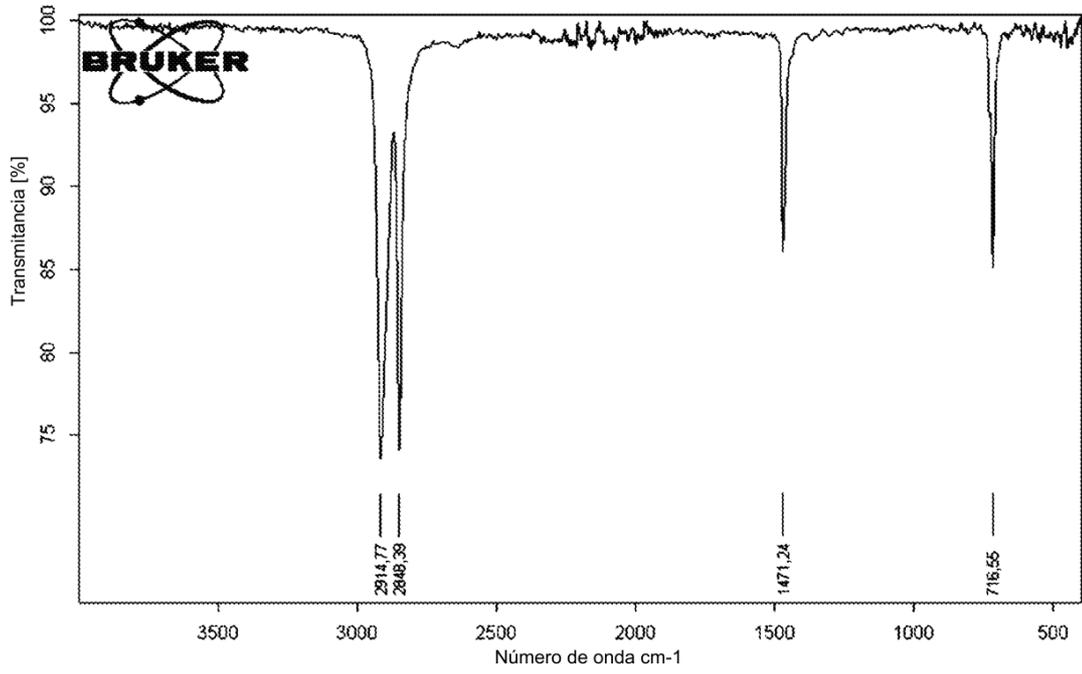


Fig. 3

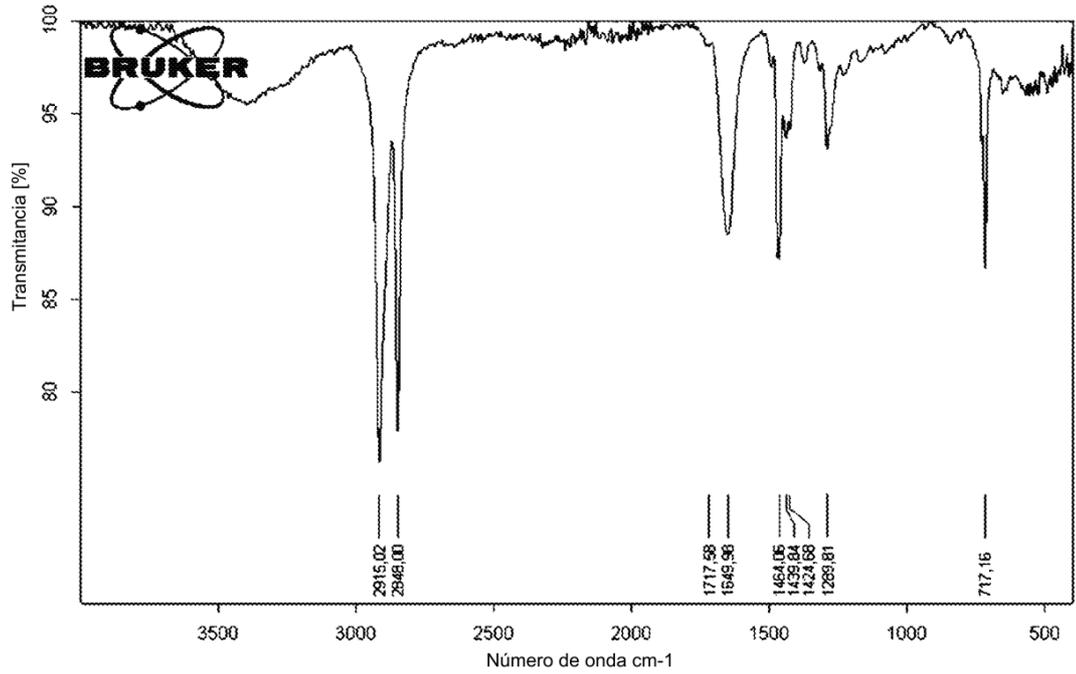


Fig. 4

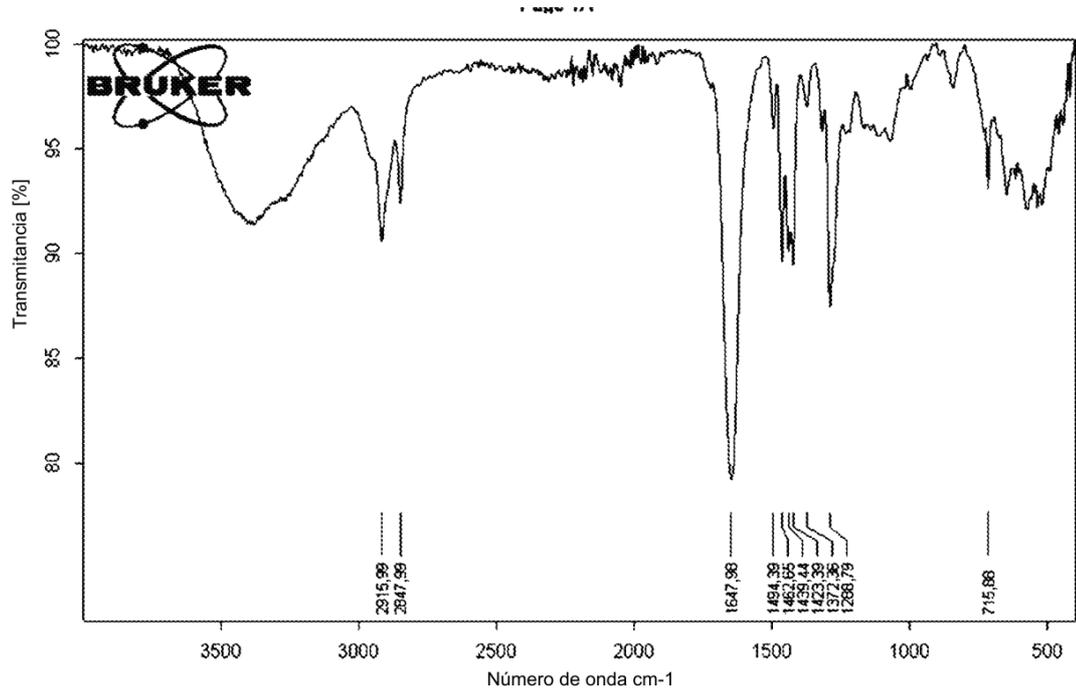


Fig. 5

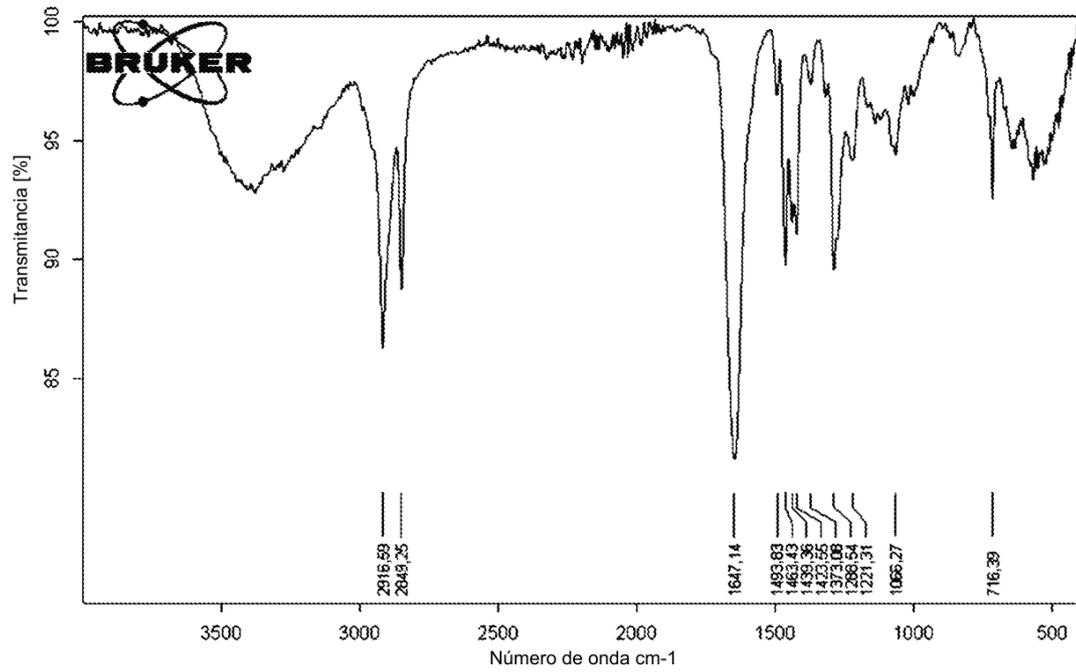


Fig. 6

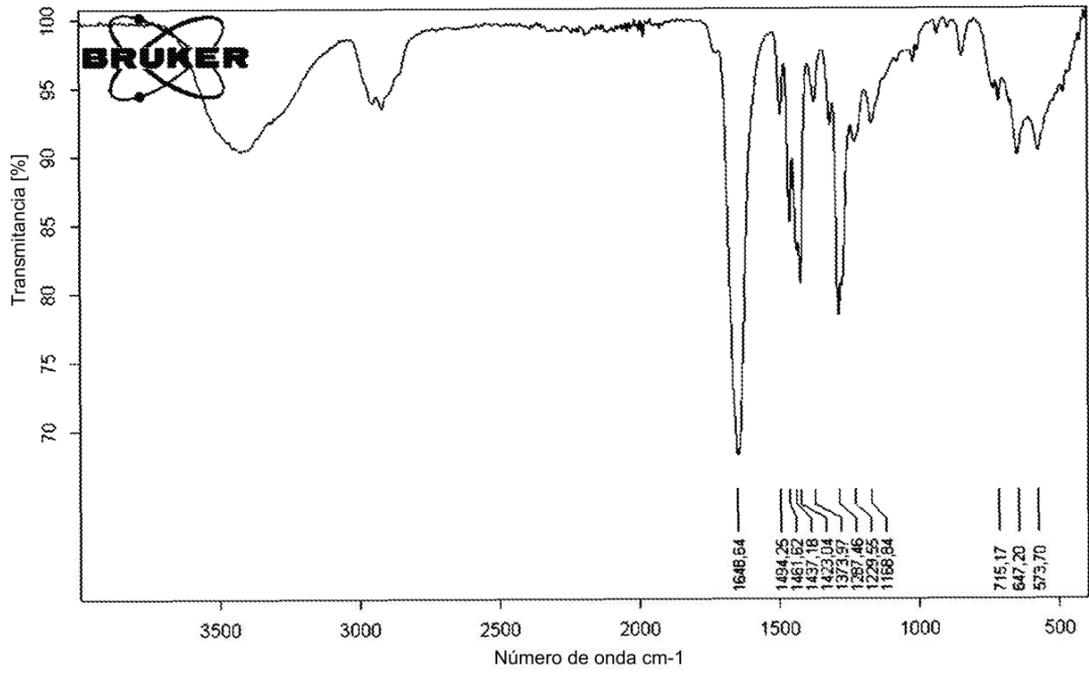


Fig. 7

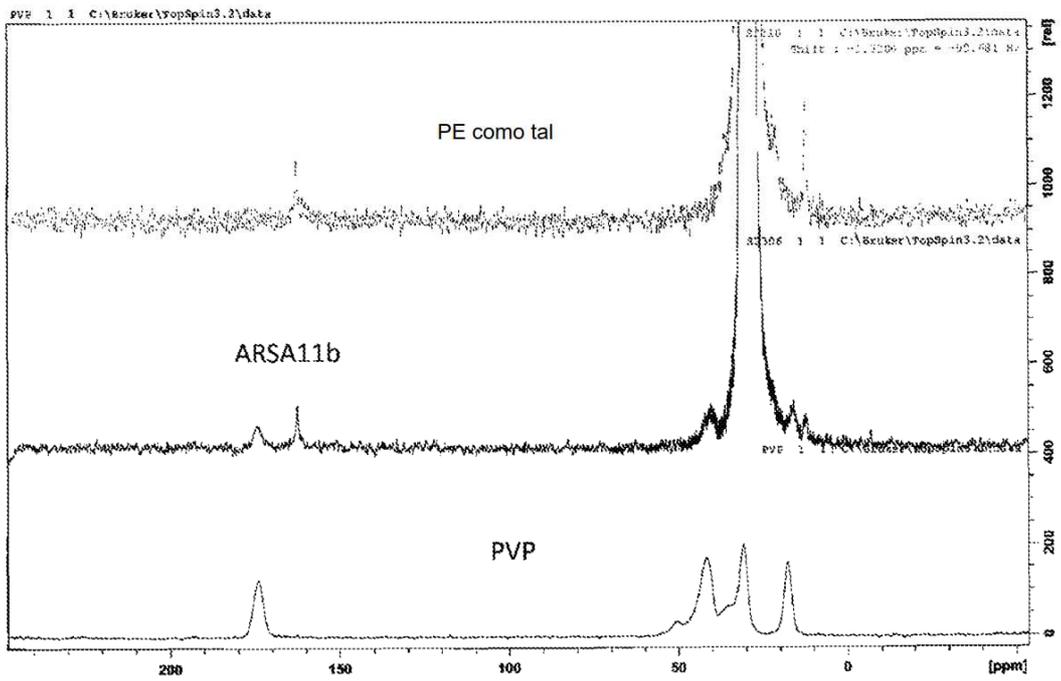


Fig. 8

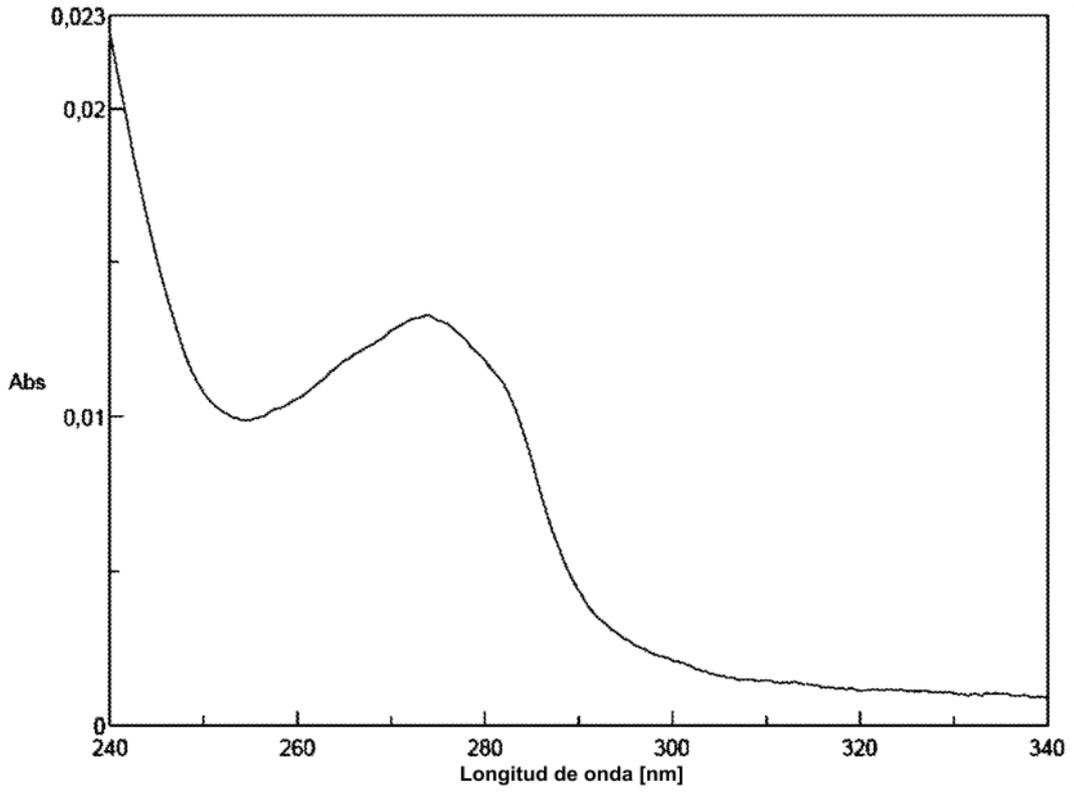


Fig. 9

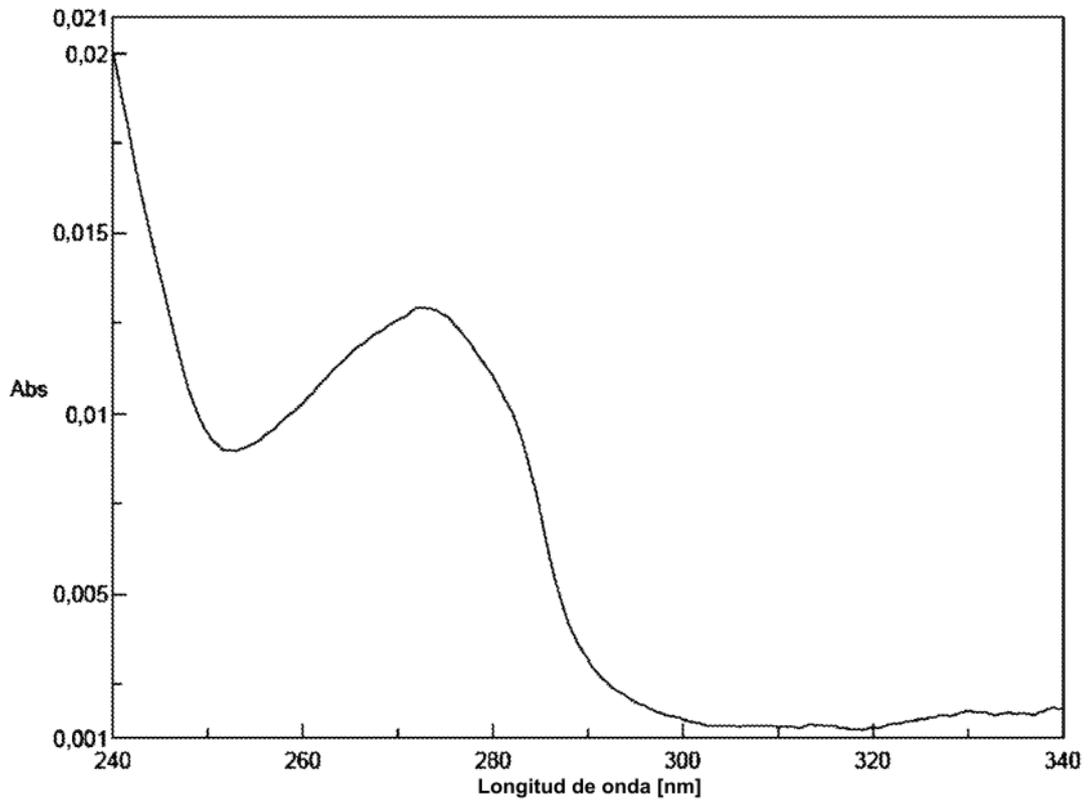


Fig. 10

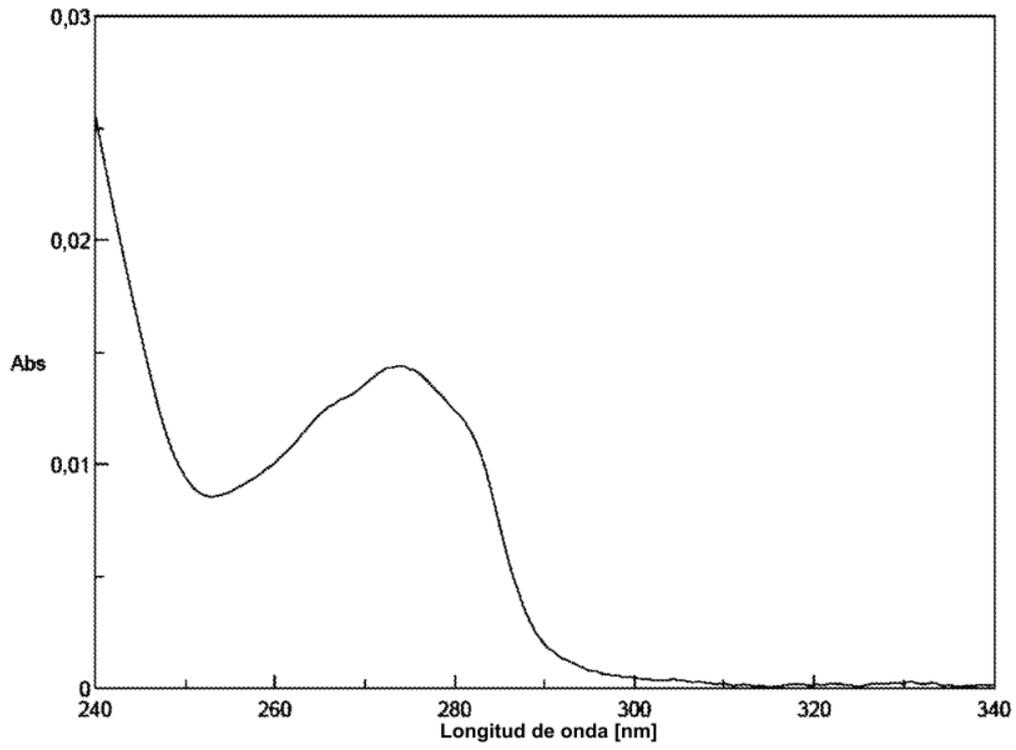


Fig. 11

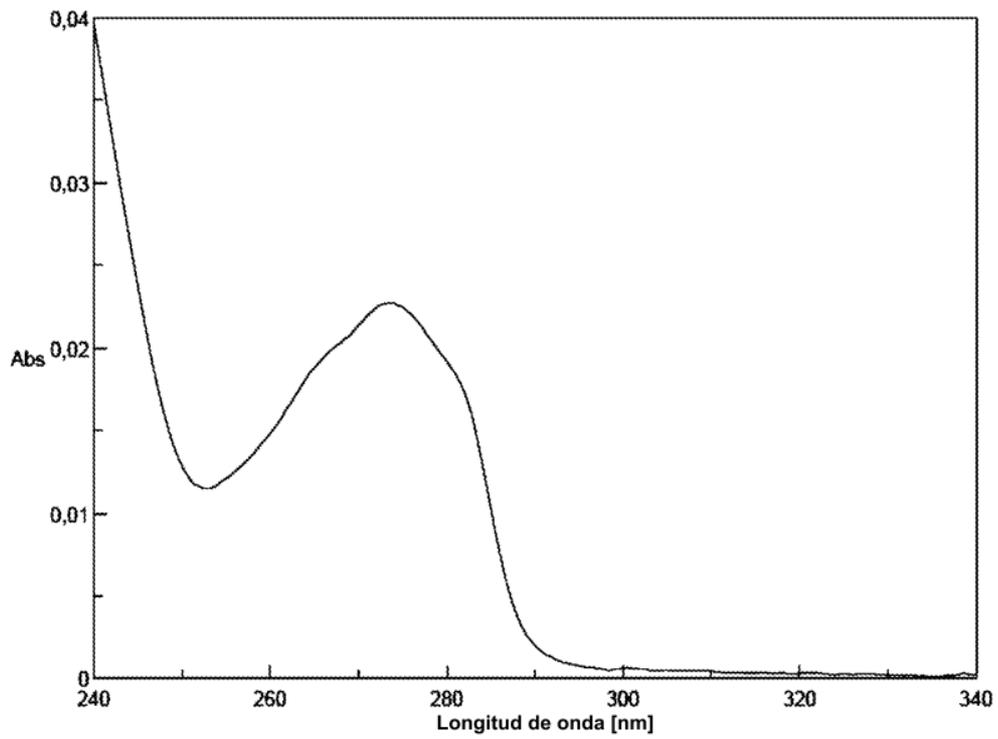


Fig. 12 (ARSA 12-a)

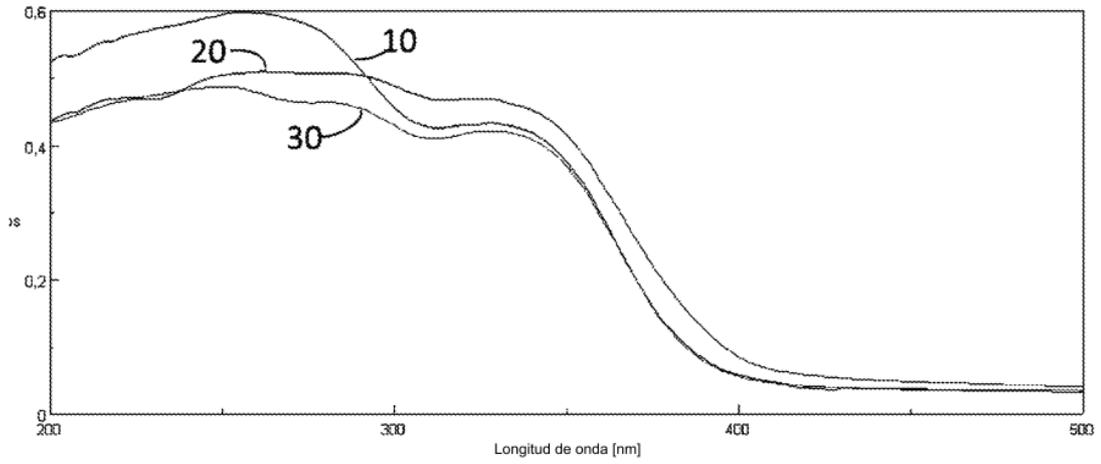


Fig. 13

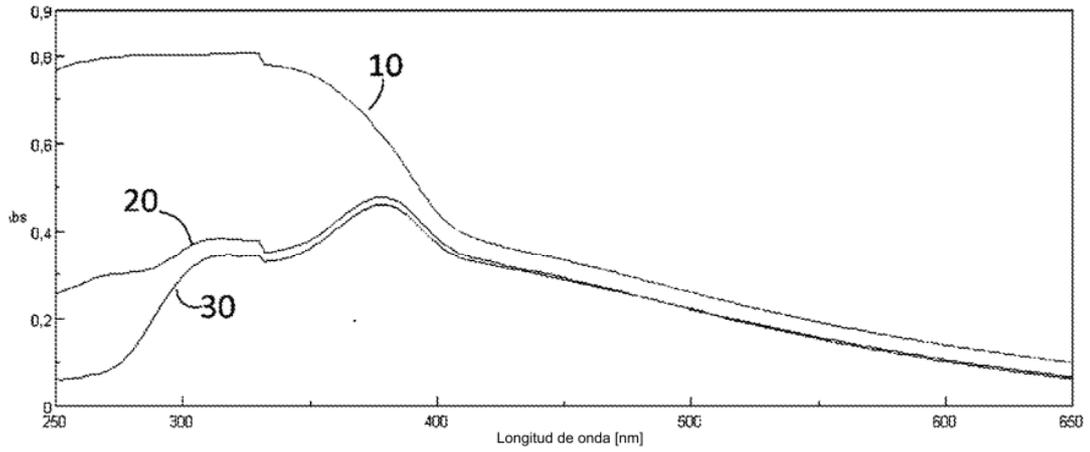


Fig. 14

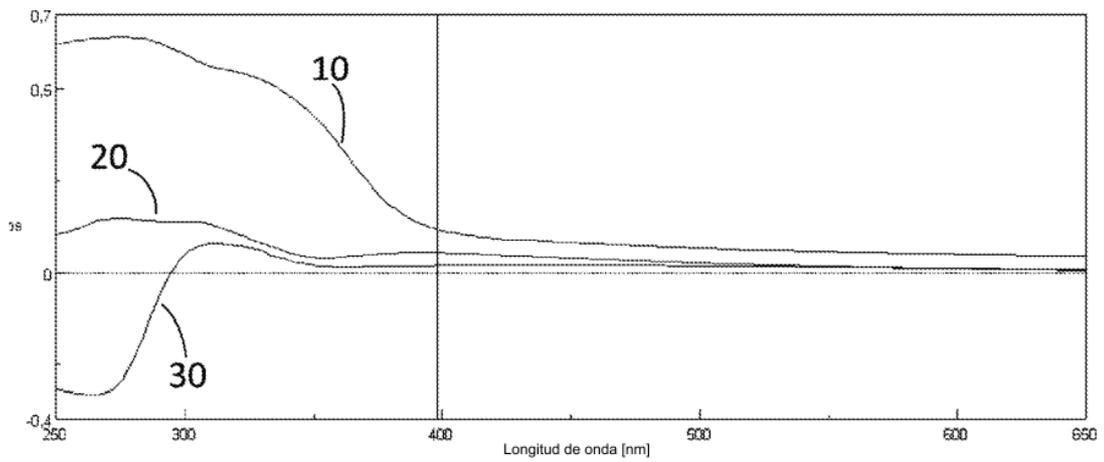


Fig. 15

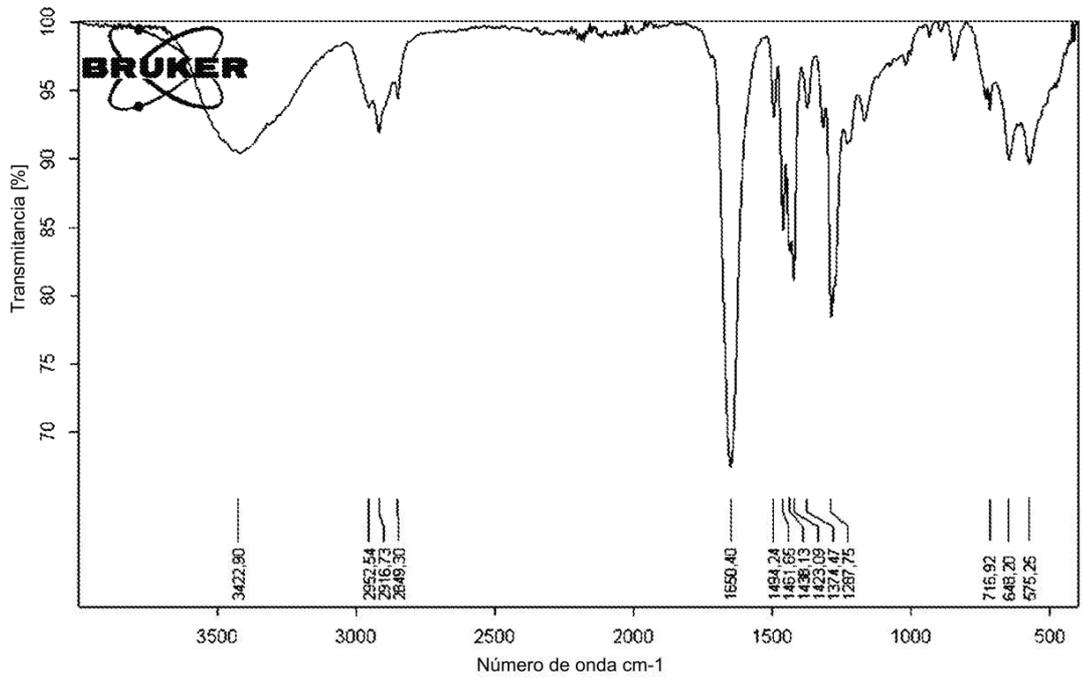


Fig. 16

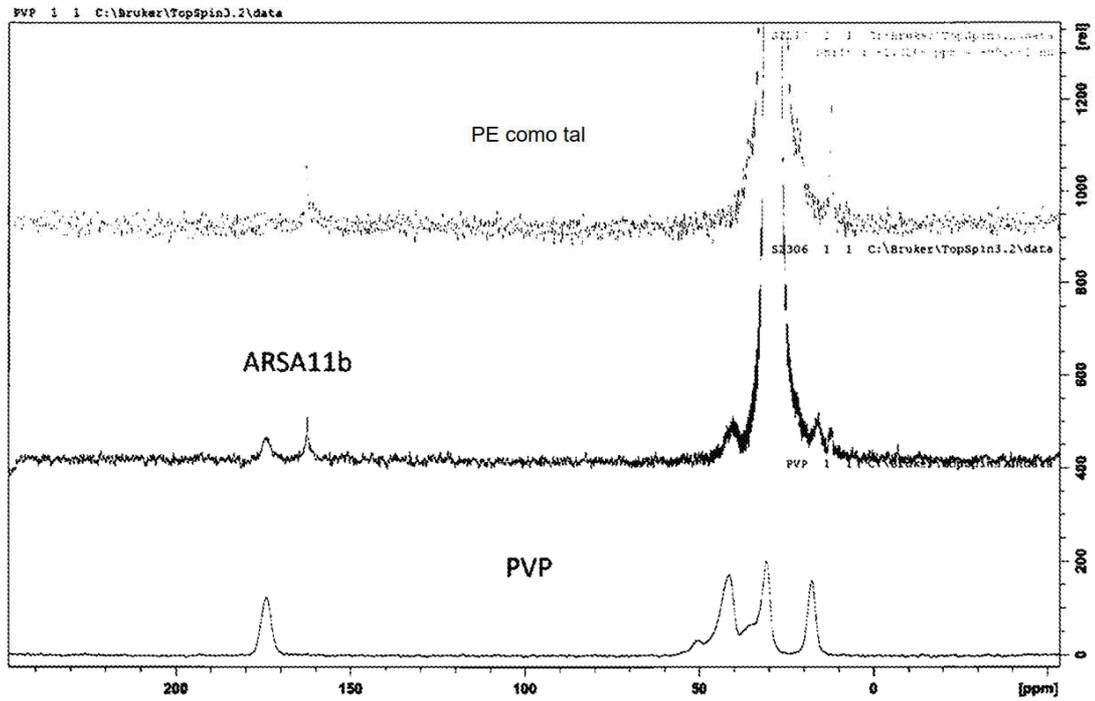


Fig. 17

REFERENCIAS CITADAS EN LA DESCRIPCIÓN

Este listado de referencias citadas por el solicitante tiene como único fin la conveniencia del lector. No forma parte del documento de la Patente Europea. Aunque se ha puesto gran cuidado en la compilación de las referencias, no pueden excluirse errores u omisiones y la EPO rechaza cualquier responsabilidad en este sentido.

Documentos de patentes citados en la descripción

- JP S5065001 B [0002]
- CN 101718042 [0002]
- WO 2013171118 A [0002]

Bibliografía no especificada en la descripción de la patente

- RANADA. Molecularly imprinted poly (N-vinyl imidazole) based polymers grafted onto nonwoven. *Radiation Physics and Chemistry*, 2014, vol. 94 [0004]