

(12) **FASCÍCULO DE PATENTE DE INVENÇÃO**

(22) Data de pedido: 2013.06.12	(73) Titular(es): ECOTICKET, LDA.	
(30) Prioridade(s):	RUA DO CONHECIMENTO, Nº 10 4730-575	
(43) Data de publicação do pedido: 2014.12.12	SOUTELO	PT
(45) Data e BPI da concessão: /	(72) Inventor(es): JAIME ISIDORO NAYLOR DA ROCHA GOMES	PT
	(74) Mandatário: ALBERTO HERMÍNIO MANIQUE CANELAS	
	RUA VÍCTOR CORDON, 14 1249-103 LISBOA	PT

(54) Epígrafe: **PROCESSO PARA A OBTENÇÃO DE NANOPARTÍCULAS DE SÍLICA INCORPORANDO PRODUTOS HIDROFÍLICOS OU MISCÍVEIS EM ÁGUA E PROCESSO PARA A SUA IMOBILIZAÇÃO E ENCAPSULAMENTO QUANDO APLICADAS A FIBRAS TÊXTEIS**

(57) Resumo:

A PRESENTE INVENÇÃO DIZ RESPEITO A UM PROCESSO DE OBTENÇÃO DE NANOPARTÍCULAS DE SÍLICA, QUE COMPREENDE OS PASSOS DE DISSOLUÇÃO DE SILICATO DE SÓDIO OU ORTOSSILICATO DE TRIETILO EM ÁGUA E ADIÇÃO DE UM SOLVENTE; ADIÇÃO DE UM AGENTE TENSOATIVO ANIÓNICO E AGITAÇÃO À TEMPERATURA AMBIENTE PARA FORMAR UMA EMIULSÃO DE ÓLEO EM ÁGUA E UM SOL-GEL; ADIÇÃO DE UM PRODUTO A ENCAPSULAR, HIDROFÍLICO OU PARCIALMENTE MISCÍVEL EM ÁGUA, SEGUIDA DE AGITAÇÃO; ADIÇÃO DE UM ÁCIDO OU DE UM SAL ÁCIDO CONTINUANDO A AGITAÇÃO; EVAPORAÇÃO DO SOLVENTE, PARA OBTENÇÃO DE NANOPARTÍCULAS DE SÍLICA. A INVENÇÃO DIZ AINDA RESPEITO A UM PROCESSO DE IMOBILIZAÇÃO E ENCAPSULAMENTO DAS NANOPARTÍCULAS OBTIDAS, POR IMPREGNAÇÃO DE UM MATERIAL TÊXTIL COM AS REFERIDAS NANOPARTÍCULAS QUE COMPREENDE UMA REAÇÃO DE POLIMERIZAÇÃO DO SILANO HIDROLISÁVEL DAS NANOPARTÍCULAS POR CONDENSAÇÃO, DURANTE A LAVAGEM ALCALINA DO MATERIAL, DE MODO A PERMITIR ENCAPSULAÇÃO DAS NANOPARTÍCULAS E DOS PRODUTOS NOS POROS DAS NANOPARTÍCULAS PELA FORMAÇÃO DE UM FILME POLIMÉRICO EM REDOR DAS MESMAS.

RESUMO

"PROCESSO PARA A OBTENÇÃO DE NANOPARTÍCULAS DE SÍLICA INCORPORANDO PRODUTOS HIDROFÍLICOS OU MISCÍVEIS EM ÁGUA E PROCESSO PARA A SUA IMOBILIZAÇÃO E ENCAPSULAMENTO QUANDO APLICADAS A FIBRAS TÊXTEIS"

A presente invenção diz respeito a um processo de obtenção de nanopartículas de sílica, que compreende os passos de dissolução de silicato de sódio ou ortosilicato de trietilo em água e adição de um solvente; adição de um agente tensoativo aniônico e agitação à temperatura ambiente para formar uma emulsão de óleo em água e um sol-gel; adição de um produto a encapsular, hidrofílico ou parcialmente miscível em água, seguida de agitação; adição de um ácido ou de um sal ácido continuando a agitação; evaporação do solvente, para obtenção de nanopartículas de sílica. A invenção diz ainda respeito a um processo de imobilização e encapsulamento das nanopartículas obtidas, por impregnação de um material têxtil com as referidas nanopartículas que compreende uma reação de polimerização do silano hidrolisável das nanopartículas por condensação, durante a lavagem alcalina do material, de modo a permitir encapsulação das nanopartículas e dos produtos nos poros das nanopartículas pela formação de um filme polimérico em redor das mesmas.

DESCRIÇÃO

**"PROCESSO PARA A OBTENÇÃO DE NANOPARTÍCULAS DE SÍLICA
INCORPORANDO PRODUTOS HIDROFÍLICOS OU MISCÍVEIS EM ÁGUA E
PROCESSO PARA A SUA IMOBILIZAÇÃO E ENCAPSULAMENTO QUANDO
APLICADAS A FIBRAS TÊXTEIS"**

Campo da Invenção

Esta invenção insere-se no campo da aplicação de nanopartículas contendo produtos antimicrobianos a fibras têxteis.

Antecedentes da invenção

O uso excessivo de antimicrobianos implicou que alguns já criaram habituação e resistência das bactérias, tais como o Triclosan, muito usado nos produtos de grande consumo. Nos hospitais é ainda mais grave a situação, estimando-se em muitos milhares por ano os pacientes que são contaminados por bactérias multi-resistentes como por exemplo o MRSA [Staphilococcus aureus resistente à metilcilina ("meticilium resistant Staphilococcus aureus")].

Por essa razão é necessário desenvolver novos antimicrobianos que não causem habituação ou resistência e eliminem eficazmente todos os tipos de bactérias e fungus,

isto é, sejam de largo espectro de actuação. Os antimicrobianos são também aplicados aos artigos têxteis, para evitar nomeadamente os odores formados pela proliferação de bactérias que se formam nas zonas do corpo que mais transpiram, como por baixo dos braços e nos pés.

Os artigos têxteis têm sido aliás um mercado muito importante para os produtos antimicrobianos, que no caso de fibras sintéticas podem ser aplicados durante a extrusão das fibras, ou no caso de fibras naturais são aplicados por processos de acabamento convencional em tecido ou malha. Utilizam-se também processos de revestimento (coating) no caso de nanopartículas de prata.

No caso dos têxteis uma característica importante é a durabilidade dos produtos antimicrobianos. Com o uso e as lavagens domésticas dos artigos têxteis, os produtos vão sendo removidos e o artigo têxtil perde as propriedades antimicrobianas. Outra consequência da perda dos produtos antimicrobianos é o seu efeito no ambiente.

A prata por exemplo, um dos antimicrobianos mais utilizados e mais eficazes, quando na forma de nanopartículas de tamanho inferior a 20 nm pode penetrar através da pele de organismos vivos dos rios e das margens dos rios, e pode entrar na cadeia alimentar do homem. Pode ainda atravessar a pele dos seres humanos e por isso tem vindo a causar algum alarme, embora não haja ainda provas da sua toxicidade.

Por estas razões é necessário uma nova geração de antimicrobianos que não causem habituação, não apresentem problemas de toxicidade e que tenham durabilidade, principalmente no que respeita à resistência às lavagens. Têm sido testados também antimicrobianos naturais, como o quitosano mas normalmente não têm eficiência nem durabilidade suficientes quando comparados com os antimicrobianos sintéticos ou inorgânicos. O antimicrobiano que se propõe é à base de produtos hidrofílicos como o grupo peróxido ou solúveis em água tal como o hipoclorito.

Os peróxidos mais conhecidos e utilizados como antimicrobianos são o peróxido de hidrogénio, H_2O_2 , muito utilizado como desinfectante em feridas, e o ácido peracético, muito usado como antimicrobianos em aplicações como produtos alimentares, em pequenas doses. O problema da aplicação em artigos têxteis destes dois produtos é o da sua fixação às fibras e outras superfícies como por exemplo as embalagens de alimentos, pelo facto de serem líquidos e de não terem consistência nem estabilidade nesta forma para poderem ser fixos por ligações químicas a estas superfícies.

A nanotecnologia tem um papel importante na funcionalização de superfícies de artigos têxteis e de outras superfícies de outros materiais, tais como papel, polímeros, peles e outros materiais que interagem com o ser humano.

A nanotecnologia nestas superfícies toma na maioria dos casos a forma de nanopartículas que devido à sua pequena dimensão têm a particularidade de conferirem um efeito mais durável que outras formas de funcionalizar as superfícies dos diferentes substratos, uma vez que não ficam tão expostas às forças de atrito que actuam sobre essas superfícies. Nos materiais têxteis por exemplo, onde a lavagem doméstica especialmente em máquina de lavar, é um processo em que as forças de atrito provocadas pelo movimento de umas peças sobre outras e do movimento da própria peça são muito grandes, os acabamentos depositados sobre as fibras não resistem normalmente a mais que um reduzido número de lavagens devido à sua exposição a essas forças.

Pelo contrário, as nanopartículas resistem muito mais a estas forças por se encontrarem menos expostas e mais presas entre as fibras que compõem o material têxtil.

Na patente WO 2004060378 são descritas partículas de alumina e de sílica em que o produto funcional é adsorvido nas partículas já feita. Além do facto das partículas não serem especificamente nanopartículas, pondo em risco a sua durabilidade em artigos têxteis, há também o problema de não haver uma ligação forte entre as partículas e os produtos funcionais, nem haver uma ligação forte especificada entre as nanopartículas e o material têxtil.

O documento de patente US2007/0079447 divulga uma preparação de 3-(N-n-butil-N-acetilamino)propionato de metilo impregnado em fibras têxteis. A simples impregnação deste produto, leva a que a maior parte do produto seja removido logo à primeira lavagem doméstica, uma vez que não se encontra fixo por qualquer agente fixador. Para ter uma atuação mínima, seria necessário incorporar uma grande quantidade do produto para que algum desse produto permanesse após algumas lavagens. O desperdício é enorme e a eficácia muito pequena.

O documento de patente W02006/117702 descreve microcápsulas de materiais diferentes da sílica contendo um produto ativo, por exemplo antimicrobianos e repelentes de insetos para aplicação a produtos têxteis.

O documento de patente W02005/018795 revela também microcápsulas de materiais semelhante aos do parágrafo anterior mas que se ligam aos têxteis de maneira diferente dos da invenção.

Breve descrição das figuras

A Figura 1 mostra uma fotografia por microscopia eletrónica da nanopartículas antes da lavagem.

A Figura 2 mostra uma fotografia por microscopia eletrónica da nanopartículas após a(s) lavagem(gens) alcalina(s).

A Figura 3 mostra uma fotografia por microscopia eletrónica da superfície de um tecido de algodão contendo as nanopartículas, após a(s) lavagem(gens) alcalina(s), onde se pode ver o filme protetor.

A Figura 4 apresenta um gráfico respeitante à resistência à lavagem do 3-(N-n-butil-N-acetilamino)propionato de etilo (IR3535) incorporado em nanopartículas de sílica aplicadas num tecido de algodão.

Sumário da invenção

Na presente invenção propõe-se a incorporação de produtos hidrofílicos ou parcialmente miscíveis em água, nomeadamente peróxidos, em produtos sólidos para aumentar a sua estabilidade em segundo lugar permitir a sua ligação às superfícies onde se pretende ter uma protecção antimicrobiana, como é o caso dos artigos têxteis. Propõe-se ainda nesta invenção a imobilização dos peróxidos em partículas de sílica, que por sua vez são fixas às superfícies onde se pretenda, como os artigos têxteis.

Na presente invenção propõe-se que o produto sólido seja poroso de modo absorver os peróxidos e retê-los nos seus poros, sendo que o produto proposto é composto por nanopartículas de um óxido metálico, de preferência óxido de silício (sílica).

Descrição pormenorizada da invenção

As nanopartículas de sílica da presente invenção incorporam produtos hidrofílicos ou solúveis/miscíveis em água, formados por um processo modificado de sol-gel (Stober et al) em que o precursor da sílica é um silicato.

Uma aplicação desta patente é a funcionalização antimicrobiana, incorporando produtos hidrofílicos com actividade antimicrobianas tais como peróxido de hidrogénio e perácidos. Estes produtos têm a vantagem sobre outros produtos antimicrobianos por não causarem habituação nem resistência de bactérias.

Na presente invenção, os produtos são incorporados durante o processo de síntese das nanopartículas e posteriormente são fixos ao material têxtil com um fixador ou ligante. Não é possível incorporar produtos funcionais hidrofóbicos sem quaisquer grupos com eletrões disponíveis para estabelecer ligações de hidrogénio com as partículas hidrofílicas de sílica e esperar que estes produtos tenham uma boa durabilidade ou uma boa resistência à lavagem. Na patente WO 2004060378 não é especificado se os produtos são hidrofóbicos ou hidrofílicos.

Na presente invenção os produtos são todos hidrofílicos ou contêm grupos que podem estabelecer ligações de hidrogénio com a sílica e/ou sendo produtos solúveis em

água, tais como sais, possam ser depositados nos poros e na superfície da sílica durante o processo de formação de nanopartículas por sol-gel. As nanopartículas ficam em dispersão aquosa após a evaporação do solvente, e podem ser aplicadas nesta forma em superfícies têxteis e outras superfícies de outros materiais, nomeadamente papel.

Preferencialmente adiciona-se dispersantes e espessantes para melhorar as propriedades da dispersão. No caso de se pretenderem obter nanopartículas secas para aplicação em meios não-aquosos, a substância activa solúvel deposita-se nesta fase de secagem das partículas.

Outros produtos funcionais identificados como sendo úteis para prender em nanopartículas de sílica, são os que eliminam ou repelem insetos, sendo que aquele que reúne as condições para ser incorporado nas nanopartículas é o IR3535 da Merck (3-(N-n-butil-N-acetilamino)propionato de etilo).

Verificou-se que ao adicionar produtos hidrofílicos durante o processo e misturando o produto logo no início com um precursor de sílica inorgânico como o ortosilicato de sódio, os produtos ficam presos no interior das nanopartículas através de ligações de hidrogénio. De tal forma que o peróxido de hidrogénio num teste de libertação em água a 60°C só é eliminado completamente ao fim de 30 minutos, o que no entanto não é suficiente para aplicações têxteis uma vez que a lavagem doméstica é mais

longa que 30 minutos e todo o peróxido acabaria por se perder.

Embora as nanopartículas em materiais têxteis apresentem uma maior durabilidade, talvez por estarem no interior das fibras e fixas por um ligante acrílico, não aguentam mesmo assim mais de 10 lavagens em máquina após uma impregnação no tecido têxtil (Gomes, Nano and Green conference, NY 2009).

Ao aplicar o produto a superfícies como materiais têxteis com um fixador de silano e posteriormente à incorporação do produto se lavar o material têxtil em condições alcalinas, apercebemo-nos do aumento na durabilidade do produto nas nanopartículas.

Como forma de reter o produto nos poros das nanopartículas para efeitos de durabilidade quando aplicadas a superfícies, aplicamos um silano hidrolisável, tal como trimetoxisilano, que forma um filme ao polimerizar em redor das nanopartículas, prendendo o produto no seu interior que consiste num processo subsequente de encapsulamento da própria nanopartícula através da formação de um filme de silano em seu redor.

A presente invenção consiste em nanopartículas de sílica, ou de outro óxido de metal poroso tal como a alumina, que contêm produtos hidrofílicos ou solúveis/miscíveis em água com propriedade repelentes de insetos ou

antimicrobianos, e que na forma de sol-gel ou na forma de dispersão aquosa, são aplicadas pelos processos de impregnação em materiais têxteis convencionais que normalmente se aplicam nesses materiais.

Esta termofixação com silanos dá-se a temperaturas acima dos 120°C num processo de termofixação, após impregnação do tecido, ou malha, com uma dispersão das nanopartículas, e sua passagem pelos rolos espremedores da máquina (râmola). As nanopartículas são posteriormente envolvidas por um filme de silano através duma reacção de polimerização por condensação, durante uma lavagem alcalina do material.

A polimerização é acelerada pela libertação da água durante uma termofixação posterior em máquina de secar de tambor ("tumbler") e secagem ou em estufa/râmola. Outros produtos à base de silano podem ser usados, em que o radical CH_3 do grupo metoxi é substituído por outro radical (etilo, propilo, butilo).

A substância hidrofílica ou solúvel/miscível em água que estava incorporada nas nanopartículas, fica desta forma retida por um filme de silano que se forma em seu redor e que simultaneamente as prende às fibras. As nanopartículas contendo a substância hidrofílica ou solúvel/miscível em água ficam assim retidas na fibra e com uma resistência à lavagem muito elevada. Noutra vertente desta patente, escolhem-se produtos com grupos funcionais que

possibilitem a reacção com o silano, para uma durabilidade acrescida.

Num modo preferencial foi utilizado o peróxido de hidrogénio e observou-se uma resistência de mais de 50 lavagens, após a aplicação das nanopartículas contendo o ácido peracético serem aplicadas com trimetoxisilano-glicidilo num material têxtil celulósico (algodão) a uma temperatura entre 100°C e 150°C. Enquanto que quando as nanopartículas são inseridas em água o peróxido de hidrogénio liberta-se em 30 minutos e quando aplicadas em materiais têxteis com um ligante normalmente utilizado em processos têxteis, o ligante acrílico, não resistia a mais de 10 lavagens.

O trimetoxisilano tem a propriedade de hidrolisar em água, polimerizando de seguida a pH ácido e/ou aquecendo para provocar a libertação de água, e desta forma aderir a outras superfícies, fixando as partículas através da formação de um filme que envolve as nanopartículas de sílica, fixando-as desta forma a essas superfícies.

Na presente invenção as nanopartículas de sílica são preparadas através dum processo sol-gel, sendo o sol-gel uma matriz de óxido metálico, tais como o dióxido de titânio, o óxido de zinco e óxido de silício, que se forma espontaneamente em meio aquoso na presença de um surfactante (tensioativo), por hidrólise de um grupo substituinte de um precursor, tal como o TEOS, tetraetilo-ortosilicato,

ou o silicato de sódio, e posterior polimerização por catálise ácida para formar a matriz de óxido de silício.

Acrescenta-se que o processo de preparação de sol-gel é normalmente feita em meio aquoso, por isso se o precursor for hidrofílico, como o silicato, a incorporação do produto é por dissolução direta em água, se for hidrofóbico ou imiscível em água, como o TEOS, este deve ser previamente misturado em etanol para ser miscível em água.

Tomando como exemplo o sol-gel de óxido de silício, a primeira fase da formação do sol-gel é a hidrólise, normalmente a hidrólise ácida, do precursor de sílica para formação de hidróxido de silício. Com a continuada adição de um ácido ou de um sal ácido, como o cloreto de amónio, dá-se a polimerização por condensação do A formação de sol-gel dá-se hidróxido de silício, para formar uma matriz polimérica de óxido de silício. A matriz polimérica pode envolver outros produtos hidrofílicos no seu interior, através de ligações de hidrogénio. Assim utiliza-se o sol-gel com produtos funcionais, desde que sejam hidrofílicos, tais como retardantes de chama, anti-microbianos entre outros. A partir do sol-gel precipitam-se as nanopartículas de sílica, que têm a vantagem sobre outros óxidos metálicos de serem porosas e poderem incorporar o produto funcional que foi introduzido no sol-gel.

As nanopartículas de sílica são produzidas por um

processo sol-gel de Stober, em que o sol-gel é envolvido numa emulsão A/O ("W/O") em que o solvente é um solvente orgânico, como por exemplo o éter de petróleo ou o ciclohexano, e a solução aquosa contém o produto activo que se pretende introduzir nas nanopartículas. Esse produto pode ser um antimicrobiano, um insecticida ou repelente de insetos, vitaminas, enzimas, hidratantes, desde que sejam todos hidrofílicos ou solúveis em água. Através de esta variante de Stober, é possível conter os produtos incorporados no sol-gel em "micro-reatores", que são gotas aquosas de sol-gel dispersas no solvente orgânico, de forma a ser possível prender melhor o produto dentro das nanopartículas que se formam ao adicionar mais ácido ao sol-gel. Também é possível controlar melhor o tamanho das nanopartículas através de um controlo do tamanho das gotas ao modificar o surfactante e/ou o solvente, tal como é prática nas emulsões.

De um modo preferencial uma solução aquosa com o precursor de sílica, ortosilicato de sódio é adicionada ao solvente orgânico e com agitação forma-se a emulsão sol-gel. Seguidamente adiciona-se à emulsão de sol-gel a solução aquosa contendo o produto activo. Após agitação adiciona-se um sal ácido para formação das nanopartículas. O sol-gel poderá ser usado tal como se forma, ou poder-se-á evaporar o solvente e aplicar a dispersão aquosa de partículas resultante. Poder-se-á ainda filtrar as nanopartículas e secá-las para serem aplicadas nesta forma.

Os produtos ativos que são introduzidos nas nanopartículas da presente invenção, são os antimicrobianos peróxidos de hidrogénio e o ácido peracético, dois produtos hidrofílicos, miscíveis em água e com grupos hidroxilo que formam ligações de hidrogénio com a sílica e o repelente de insetos, 3-(N-n-butil-N-acetilamino)propionato de etilo que existe com o nome comercial IR3535 (Merck).

Embora este produto não seja hidrofílico e só é parcialmente miscível em água, é o suficiente para ser introduzido nas gotas de sol-gel da emulsão, e é um éster e tem a mesma fórmula que a alanina, um aminoácido, o que significa que é um exemplo de duas famílias de produtos hidrofílicos e miscíveis em água, que de acordo com a presente invenção são apropriados para serem incorporados nas nanopartículas de sílica, por terem capacidade de ligação à sílica através de ligações de hidrogénio entre os grupo hidroxilo ou amino e a sílica. Se necessário para aumentar a miscibilidade deste produto adiciona-se etanol. Estas nanopartículas serão posteriormente fixas em fibras têxteis e encapsulados através da formação de um filme de silano em seu redor.

Objetos da invenção

Constitui um primeiro objeto da invenção um processo de obtenção de nanopartículas de sílica, que compreende os seguintes passos:

- a) dissolução de silicato de sódio ou ortosilicato de trietilo em água e adição de um solvente orgânico;
- b) adição de um agente tensoativo aniónico e agitação à temperatura ambiente;
- c) adição de um produto a encapsular, hidrofílico ou parcialmente miscível em água, seguida de agitação;
- d) adição de um ácido ou de um sal ácido continuando a agitação;
- e) evaporação do solvente orgânico, para obtenção das referidas nanopartículas de sílica.

Caso seja utilizado o ortosilicato de trietilo do passo a), que não é miscível em água, este deverá ser previamente misturado, por exemplo, com etanol.

No passo a) poderão ser utilizados utilizados como solventes orgânicos, por exemplo, éter de petróleo ou ciclo-hexano.

Num dos modelos de realização da invenção, utiliza-se um produto hidrofílico do passo c) que é um peróxido, tal como peróxido de hidrogénio, ou um perácido com a fórmula geral $R-COOH$, em que R é um grupo alquilo, por exemplo ácido peracético, ou é um hipoclorito.

Noutro modelo de realização da invenção, utiliza-se um produto parcialmente miscível em água do passo c) que é 3-(N-n-butil-N-acetilamino)propionato de etilo.

Preferencialmente, utiliza-se um sal ácido no passo c), que é o cloreto de amónio.

As nanopartículas obtidas no passo e) apresentam-se, habitualmente, sob a forma de sol-gel ou em dispersão aquosa.

O produto hidrofílico ou parcialmente miscível em água do passo c), ficar retido nos poros das nanopartículas obtidas no passo e) após evaporação.

Constitui um segundo objeto da presente invenção um processo de imobilização e encapsulamento das nanopartículas obtidas em qualquer das reivindicações 1 a 10, que compreende os seguintes passos:

- a) impregnação de um material têxtil com as referidas nanopartículas;
- b) passagem do material por rolos espremedores de uma máquina de râmola;
- c) reação de polimerização por condensação do silano hidrolisável da nanopartícula, durante um trata-

mento alcalino do material, de modo a permitir encapsulação das nanopartículas pela formação de um filme polimérico em redor das mesmas;

- d) Termofixação posterior em tambor ou em estufa/râmola.

De preferência, no passo a), o material têxtil é algodão.

Geralmente, no passo a), o processo de impregnação é em foulard.

Num modelo de realização especialmente preferido, o silano hidrolisável do passo c) é o (3-glicidiloxipropil)trimetoxissilano.

O tratamento alcalino do passo c) consiste, normalmente, em lavagem alcalina.

Parte experimental

Para a obtenção das nanopartículas dissolve-se 10 a 20 g de ortosilicato de sódio em 100 ml de água e adiciona-se a 200 ml de solvente. Adiciona-se 5 ml de Triton e agita-se a temperatura ambiente durante 1 hora. Adiciona-se 5 ml do produto hidrofílico a encapsular (peróxidos ou 3-(N-n-butil-N-acetilamino)propionato de etilo) e continua-se a agitação durante mais 30 minutos.

Adiciona-se de seguida 10 g cloreto de amónio continuando a agitação. Após 1 hora termina-se a agitação e evapora-se o solvente a uma temperatura de 60°C para obtenção de uma dispersão de nanopartículas de sílica.

Por este método, as partículas saem com um tamanho aproximadamente de 200 nm e a distribuição das dimensões é muito regular, não se desviando muito deste tamanho.

O sol-gel formado, pode ser utilizado desta forma na aplicação à superfície dos materiais, nomeadamente os materiais têxteis, durante um processo em que o solvente é evaporado na aplicação, ou o solvente será removido e preferencialmente reciclado após a formação do sol-gel e ser aplicado nesta forma de dispersão de nanopartículas. Quando da evaporação do solvente, incluindo a água, durante o processo de aplicação à superfície dos materiais têxteis e outros, os peróxidos que se encontram distribuídos entre o interior das nanopartículas e a fase aquosa do sol-gel, ficam presas nos poros das nanopartículas.

As nanopartículas da presente invenção não é reativa e a fixação aos substratos é com produtos que são bifuncionais (agentes de acoplamento), sendo recomendados silanos com a fórmula geral $(\text{CH}_3\text{O})_3\text{-Si-R-CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$, conhecida a reacção dos grupos hidrolisáveis como o trimetoxi-silano para com a sílica, e também glicidilo $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$, que após formar o anel epoxi em condições alcalinas reage com a

celulose, reação que é conhecida, ficando desta forma as nanopartículas ligadas à fibra têxtil, e ocorre também a reação entre os grupos reactivos de epoxi de GLYMO ((3-glicidiloxipropil)trimetoxissilano) com os grupos hidroxilo da fibra, servindo assim o trimetoxi etiloglicidilo de ligação, agente de acoplamento ("linker"), entre os dois materiais, sílica e celulose. Existe ainda a possibilidade de reação do epóxi a grupos amino de fibras de lã, seda e poliamida, fixando-se assim as nanopartículas a estas fibras.

Os produtos hidrofílicos a encapsular, tais como os peróxidos ou parcialmente miscíveis em água tais como 3-(N-n-butil-N-acetilamino)propionato de etilo com grupos de amino ou oxigénio, ficam retidos nas partículas de sílica através de ligações de hidrogénio o que aumenta a sua durabilidade em relação a outros produtos, tornando-o no produto funcionais (antimicrobianos e repelentes de insetos respetivamente), ideais para inserir em partículas de sílica porosas.

Para formação de um filme polimérico e desta forma prender o produto dentro das nanopartículas, polimeriza-se o silano através de uma ou mais lavagens alcalinas (ver em anexo fotos de microscópio eletrónico de fibras com nanopartículas antes e depois das lavagens alcalinas, onde se vê o filme após a hidrólise causada pela lavagem alcalina)

Exemplos

A presente invenção é em seguida ilustrada pelos seguintes exemplo não limitativos do âmbito de proteção do presente pedido de patente.

Processo de produção de nanopartículas

Exemplo 1

Dissolve-se 10 a 20 g de ortosilicato de sódio em 100 ml de água e adiciona-se a 200 ml de solvente. Adiciona-se 5 ml de Triton e agita-se a temperatura ambiente durante 1 hora. Adiciona-se 5 ml de peróxido de hidrogénio e continua-se a agitação durante mais 30 minutos. Adiciona-se de seguida 10 g cloreto de amónio continuando a agitação.

Após 1 hora termina-se a agitação e evapora-se o solvente a uma temperatura de 60°C para obtenção de uma dispersão de nanopartículas de sílica.

Exemplo 2

Dissolve-se 10 a 20g de ortosilicato de sódio em 100 ml de água e adiciona-se a 200 ml de solvente. Adiciona-se 5 ml de Triton e agita-se a temperatura ambiente durante 1 hora. Adiciona-se 5 ml de 3-(N-n-butil-

N-acetilamino)propionato de etilo (IR3535) e continua-se a agitação durante mais 30 minutos. Adiciona-se de seguida 10 g cloreto de amónio continuando a agitação. Após 1 hora termina-se a agitação e evapora-se o solvente a uma temperatura de 60°C para obtenção de uma dispersão de nanopartículas de sílica.

Exemplo 3

Dissolve-se 10 a 20g de ortosilicato de sódio em 100 ml de água e adiciona-se a 200 ml de solvente. Adiciona-se 5 ml de Triton e agita-se a temperatura ambiente durante 1 hora. Adiciona-se 5 ml de ácido peracético e continua-se a agitação durante mais 30 minutos. Adiciona-se de seguida 10 g cloreto de amónio continuando a agitação. Após 1 hora termina-se a agitação e evapora-se o solvente a uma temperatura de 60°C para obtenção de uma dispersão de nanopartículas de sílica.

Processo de aplicação em fibras celulósicas

Exemplo 4

A um tecido de algodão branqueado, aplica-se por um processo de impregnação em foulard, equipamento composto por um balseiro onde se introduz a receita de nanopartículas e por onde passa o tecido, e por dois rolos espremedores por onde passa um tecido de 100% algodão. A receita contém 40 g/l de dispersão de nanopartículas de sílica com

IR3535 (30% de sólidos), contém 10 g/l de GLYMO ((3-glicidiloxipropil)trimetoxissilano), 2 g/L de um dispersante e 10 a 20 g/l de carbonato de sódio.

Após a impregnação o tecido é submetido a uma termofixação numa râmola a uma temperatura entre os 100°C e os 190°C.

Processo de aplicação em artigos têxteis

Example 5

Os artigos têxteis (total 5 kg) feitos de diferentes fibras têxteis, celulósicas (algodão e viscose), lã, poliéster, poliamida e fibras acrílicas, colocados numa máquina de secagem com rotação do material (da mesma maneira que uma máquina de lavar) sendo a suspensão aplicada a pH ácido de modo a adarir às fibras. Em seguida é removida a água em excesso por rotação (centrífuga) e os artigos têxteis são em seguida colocados num tambor a uma temperatura ajustada para 130°C .

Processo de encapsulação das nanopartículas

Exemplo 6

Um tecido de 10 kg com as nanopartículas contendo as nanopartículas de sílica com o produto IR3535, produzido da forma descrita no exemplo 3, é submetido a uma lavagem

alcalina a 40°C numa solução de água a pH alcalino (entre 8 a 12), ajustado com carbonato de sódio, durante um período de 30 minutos. A lavagem é efetuada numa máquina lavagem industrial ou doméstica a uma razão de banho de 1: 5. Após a lavagem verifica-se (em microscópio eletrónico de varrimento SEM) a formação de um filme que cobre as nanopartículas presentes nas fibras a partir da hidrólise do silano que foi introduzido no processo descrito no exemplo 3.

Teste de resistência à lavagem

De acordo com a Figura 1 pode-se comprovar a durabilidade do produto às lavagens, pela medição da curva de refletância (440 nm) das amostras de tecido (100% algodão) após lavagens consecutivas em máquina de lavar. A quantidade inicial de produto aplicado foi de 2,65 g /kg de fibra.

Através de um processo colorimétrico com um branqueador ótico BA (FBA) poder-se-á verificar que o 3-(N-n-butil-N-acetilamino)propionato de metilo é resistente às lavagens, branqueador óptico, em que um FBA se liga ao 3-(N-n-butil-N-acetilamino)propionato de metilo, sendo activado e emitindo um branco mais intenso na presença do IR3535. O FBA utilizado foi o Blankophor (BASF). O produto só começa a diminuir após 30 lavagens e mesmo após 50 lavagens ainda é de mais de 60% do produto, como se pode verificar na tabela 1, sendo suficiente para repelir

mosquitos se se iniciar com uma concentração de 50 g/l de sol gel de 3-(N-n-butil-N-acetilamino)propionato de metilo. Constatou-se ainda que efeito repelente de insetos se manteve após 10 lavagens como se poderá verificar na tabela 1.

Teste antimosquito

Para determinar a presença do IR3535 nas fibras têxteis utilizou-se um método colorimétrico fazendo-o reagir com um produto que reflecte no comprimento de onda de 440nm.

Pode-se comprovar a durabilidade do produto às lavagens, pela medição da curva de reflectância (440 nm) das amostras de tecido (100% algodão) após lavagens consecutivas em máquina de lavar. A quantidade inicial de produto aplicado foi de 2,65 g /kg de fibra.

Teste de repelência

(WHO, 2006, Guidelines for testing mosquito adulticides for indoor residual spraying and treatment of mosquito nets, World Health Organization, Geneva, 2006)

Foi utilizado o método do túnel de dimensões 25x25x60 cm. O túnel está dividido em dois compartimentos. A separar os dois compartimentos do túnel está um tecido tratado com o produto antimosquito e deliberadamente perfurado com buracos de 1 cm. Neste método 100 mosquitos fêmeas da estirpe Anopheles são introduzidas num dos

compartimentos e no outro é introduzido uma cobaia (porco da índia). Os mosquitos são deixados durante duas horas e são contabilizados os mosquitos que passaram através dos buracos do tecido, contabilizados os que se alimentaram e os que foram inibidos de o fazer.

Como comparação podemos analisar um teste efectuado pelo mesmo método num outro produto activo, o DEET (microencapsulado), que teve um índice de repelência (IRE) antes de lavagens de 40% e um BFI de 65% (Pénnetier et al, Transactions of the Royal Society of Tropical Medicine and Hygiene (2008) 102, 259-262).

Tabela 1. Valores dos índices de repelência (IRE) e de redução de refeição sanguínea (BFI) ((Testes realizados no IHMT-Institute de Higiene e Medicina Tropical, Lisboa, Portugal))

Teste	Amostra	IRE %	BFI%
0 Lavagens	1	52,9	73,8
10 lavagens	2	25,9	62,7

Lisboa, 15 de setembro de 2014

REIVINDICAÇÕES

1. Processo de obtenção de nanopartículas de sílica, caracterizado por compreender os seguintes passos:

- a) dissolução de silicato de sódio ou ortosilicato de trietilo em água e adição de um solvente orgânico;
- b) adição de um agente tensoativo aniônico e agitação à temperatura ambiente;
- c) adição de um produto a encapsular, hidrofílico ou parcialmente miscível em água, seguida de agitação;
- d) adição de um ácido ou de um sal ácido continuando a agitação;
- e) evaporação do solvente orgânico, para obtenção das referidas nanopartículas de sílica.

2. Processo de acordo com a reivindicação 1, caracterizado por o solvente orgânico do passo a) ser éter de petróleo ou ciclo-hexano.

3. Processo de acordo com a reivindicação 1, caracterizado por o produto hidrofílico do passo c) ser um peróxido.

4. Processo de acordo com a reivindicação 3, caracterizado por o peróxido ser peróxido de hidrogénio ou um perácido com a fórmula geral $R-COOOH$, em que R é um grupo alquilo.

5. Processo de acordo com a reivindicação 4, caracterizado por o perácido ser ácido peracético.

6. Processo de acordo com a reivindicação 1, caracterizado por o produto hidrofílico do passo c) ser um hipoclorito.

7. Processo de acordo com a reivindicação 1 caracterizado por o produto parcialmente miscível em água do passo c) ser 3-(N-n-butil-N-acetilamino)propionato de etilo.

8. Processo de acordo com a reivindicação 1 caracterizado por o sal ácido do passo c) ser cloreto de amónio.

9. Processo de acordo com a reivindicação 1 caracterizado por as nanopartículas obtidas no passo e) se apresentarem sob a forma de sol-gel ou em dispersão aquosa.

10. Processo de acordo com a reivindicação 1 caracterizado por o produto hidrofílico ou parcialmente miscível em água do passo c), ficar retido nos poros das nanopartículas obtidas no passo e) após evaporação do solvente orgânico.

11. Processo de imobilização e encapsulamento das nanopartículas obtidas em qualquer das reivindicações 1 a 10, caracterizado por compreender os seguintes passos:

- a) impregnação de um material têxtil com as referidas nanopartículas;
- b) passagem do material por rolos espremedores de uma máquina de râmola;
- c) reação de polimerização por condensação do silano hidrolisável da nanopartícula, durante um tratamento alcalino do material, de modo a permitir encapsulação das nanopartículas pela formação de um filme polimérico em redor das mesmas;
- d) Termofixação posterior em tambor ou em estufa/râmola.

12. Processo de acordo com a reivindicação 11, caracterizado por no passo a), o material têxtil ser algodão.

13. Processo de acordo com a reivindicação 11, caracterizado por no passo a), o processo de impregnação ser em foulard.

14. Processo de acordo com a reivindicação 11,

caracterizado por o silano hidrolisável do passo c) ser o (3-glicidiloxipropil)trimetoxissilano.

15. Processo de acordo com a reivindicação 11, caracterizado por o tratamento alcalino do passo c) ser lavagem alcalina.

Lisboa, 15 de setembro de 2014

1/2

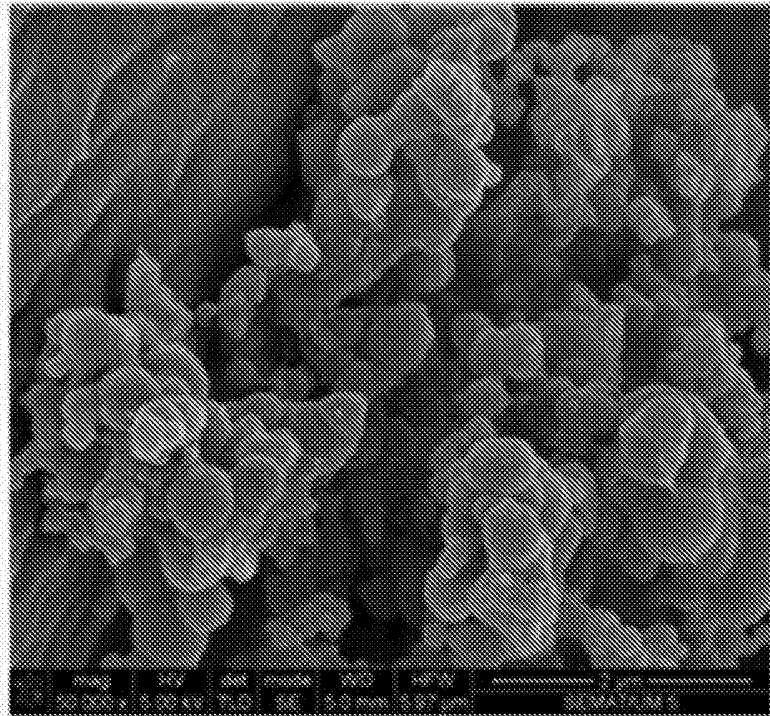


Figura 1

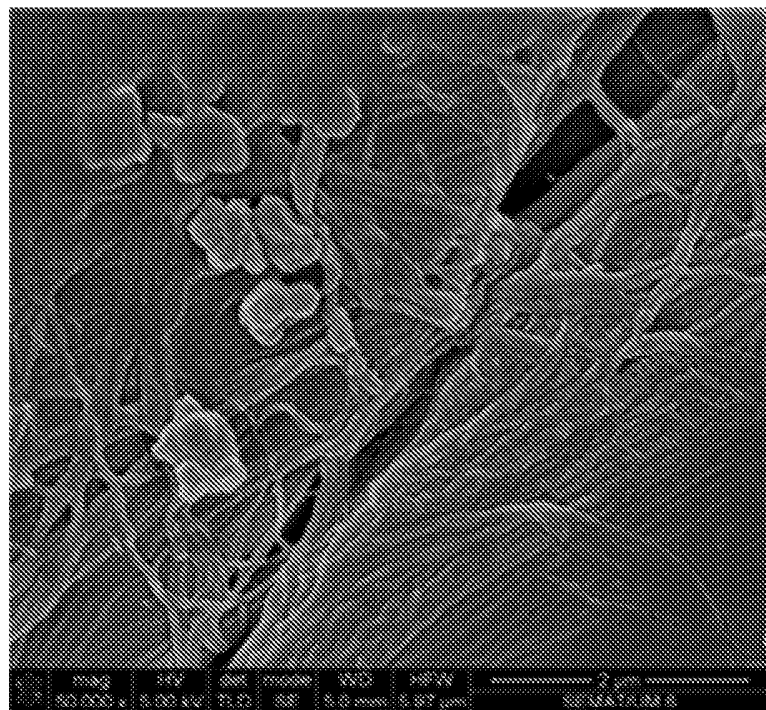


Figura 2

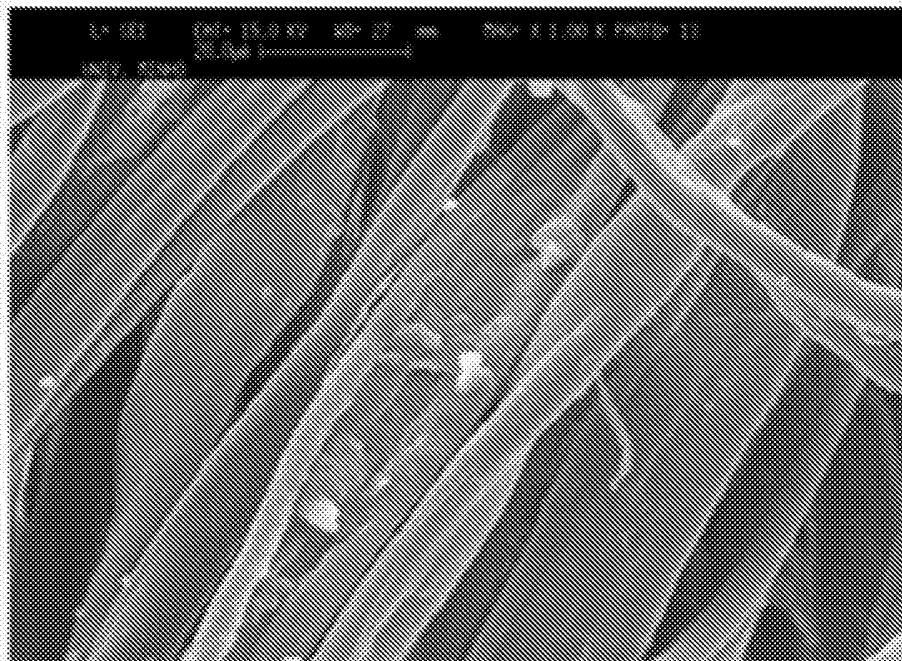


Figura 3

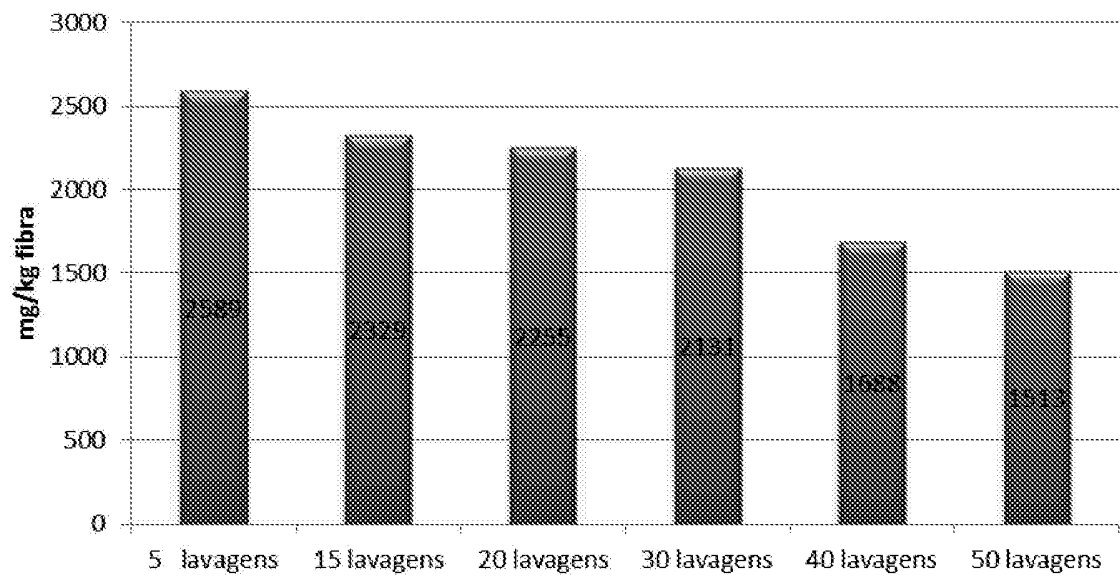


Figura 4