

República Federativa do Brasil
Ministério do Desenvolvimento, Indústria
e do Comércio Exterior
Instituto Nacional da Propriedade Industrial.

(21) **PI 0721206-2 A2**

(22) Data de Depósito: 13/02/2007
(43) Data da Publicação: 15/01/2013
(RPI 2193)



(51) *Int.Cl.:*
A01N 25/34
A01N 53/00
A01P 7/00
A01P 17/00

(54) **Título:** PROCESSO PARA FORNECER UM MATERIAL INSETICIDA NÃO VIVO, E, MATERIAL INSETICIDA NÃO VIVO

(73) **Titular(es):** Vestergaard Frandsen SA

(72) **Inventor(es):** Mikkel Vestergaard Frandsen

(74) **Procurador(es):** Momsen, Leonardos & Cia.

(86) **Pedido Internacional:** PCT DK2007000071 de 13/02/2007

(87) **Publicação Internacional:** WO 2008/098572de 21/08/2008

(57) **Resumo:** PROCESSO PARA FORNECER UM MATERIAL INSETICIDA NÃO VIVO, E, MATERIAL INSETICIDA NÃO VIVO. É fornecido um material inseticida não vivo, por exemplo, um tecido ou rede, com uma matriz polimérica em que pelo menos um sinergista seja migravelmente incorporado antes de um revestimento com uma película contendo pelo menos um inseticida.

“PROCESSO PARA FORNECER UM MATERIAL INSETICIDA NÃO VIVO, E, MATERIAL INSETICIDA NÃO VIVO”

CAMPO DA INVENÇÃO

A presente invenção refere-se a um processo para fornecer um material inseticida não vivo, por exemplo, um tecido ou uma rede, com uma matriz polimérica em que pelo menos um sinergista seja migravelmente incorporado. A invenção, da mesma forma, refere-se a um tal material não vivo.

FUNDAMENTOS DA INVENÇÃO

Vários insetos diferentes causam problemas substanciais como vetores e transmissores de doenças infecciosas que afetam os seres humanos, e esforços extraordinários são investidos no controle destes insetos. Os esforços têm sido concentrados sobre o controle dos insetos que pertencem à ordem Díptera (cobrindo mosquitos, pernilongos, mosca negra, moscas tsé-tsé e outras moscas mordentes), Hemíptera (cobrindo percevejos) e Siphonaptera (cobrindo pulgas). Os métodos para o controle destes insetos incluem o tratamento de superfícies internas e externas de paredes, pulverização aérea, assim como impregnação de cortinas e mosquiteiros. A impregnação de cortinas e mosquiteiros possui a vantagem de que a área superficial a ser tratada é muito reduzida comparada com uma pulverização superficial de uma residência. A impregnação do mosquiteiro reduz o incômodo durante o sono e tem se mostrado eficaz mesmo se a rede estiver ligeiramente rasgada devido ao uso.

O efeito de uma rede ou tecido impregnado com um piretróide é parcialmente baseado na propriedade inseticida rápida destes inseticidas, mas também no efeito repelente inerente na maioria destes inseticidas. Testes têm mostrado que um mosquiteiro impregnado reduz o número de mosquitos que entram no ambiente em até 75 %. Desse modo, a rede também fornece alguma proteção para outras pessoas que dormem no mesmo ambiente ainda

que não sejam abrangidas pela rede.

Experiências de campo em grande escala com redes mostraram que eles podem reduzir a taxa de infecção por malária quando medida direta ou indiretamente como mortalidade total de crianças. Conseqüentemente, a rede tem sido selecionada como uma área prioritária para a campanha contra a malária e outras doenças natas de mosquitos pela WHO, a World Health Organization.

Em algumas áreas os mosquitos são resistentes aos piretróides. Um destes tipos de resistência, chamada resistência arrasadora ou KDR, também fornece resistência ao efeito repelente. Isto permite os mosquitos ficarem tranquilos durante um tempo mais longo sobre a rede e assim acumular uma dosagem letal do inseticida, mas também fornece aos mosquitos a possibilidade de picar antes da secagem. Uma outra forma de resistência é a resistência metabólica, onde o inseto possui enzimas que se contrapõem ao efeito inseticida. Neste caso, um sinergista, por exemplo, butóxido de piperonila (PBO), pode ser adicionado à rede com grande vantagem.

O uso de sinergistas nos revestimentos em conexão com as redes ou tecidos de mosquito é divulgado no Pedido de Patente Chinês CN1099825 de Ye Qian, no Pedido de Patente Internacional WO 90/14006 de Mooney et al., WO 06128870 de Karl et al, e WO 06128867 de Koradin et al, nos Pedidos de Patente Japonesa JP 02-062804, JP 04-185766, JP 06-346373 e JP 07-316003 de Fujita et al., Patente U.S. nº 5.503.918 de Samson, e Pedido de Patente U.S. nº US20070009563A1 de Hataipitisuk. A incorporação de um sinergista em uma matriz polimérica juntamente com um inseticida é divulgada no Pedido de Patente U.S. nº US20060288955 de Albright et al. E no Pedido de Patente Internacional WO 00/40084 de Kellerby e Fletcher.

Os materiais preferidos gerais e mundiais para mosquiteiros

são algodão e poliéster. As redes de poliéster foram escolhidas pela WHO como o material favorito para mosquiteiros devido à sua melhor resistência, seu tato semelhante ao algodão e inflamabilidade. Oposto a isto, as redes de náilon são inflamáveis, e as redes de polietileno, como a rede Sumitomo® com nome comercial Olyset®, são rijas. A rede Olyset® se baseia em uma fibra de polietileno de mono-filamento em que o inseticida é incorporado durante a formação da fibra. Este método de incorporação do inseticida na fibra não é conhecido de ser aplicável para fibras de poliéster (Tereftalato de Polietileno, PET) devido à alta temperatura de fusão de 250°C para o poliéster, que é destrutiva com relação aos piretróides.

A WO 01/37662 de Skovmand divulga redes ou tecidos impregnados para matança de inseto ou carrapato ou repelente de um inseto ou carrapato que compreende um inseticida, preferivelmente um piretróide, e um componente de formação de película que reduz a lavagem e degradação do componente de inseticida da rede ou tecido mediante a formação de uma película resistente a água. O componente de formação de película compreende derivados de óleo de parafina ou cera, derivados de silício, óleos de silício ou derivados de cera, e derivados de polifluorocarboneto além de um fixador da cadeia principal polimérica. A rede ou tecido é impregnado pela adição de uma solução ou uma emulsão de água de um inseticida e/ou repelente e um componente de formação de película. O inseticida é dissolvido em um solvente orgânico no processo para a impregnação de um tecido ou rede.

A composição e o método de impregnação como divulgados na WO 01/37662 têm sido usados como uma receita de base para a rede de mosquito com o nome comercial Permanet® da Vestergaard Frandsen®. Esta rede apresenta hoje o padrão mais elevado de redes de mosquito resistentes a água e é a rede preferida nas atividades de assistência da WHO onde as redes de mosquito são envolvidas.

Assim, seria desejável fornecer um tecido ou rede de alto

padrão que seja eficiente contra a resistência de inseticida e que tenha o potencial de ser tão bem-sucedida quanto a PermaNet® quanto a resistência de lavagem.

DESCRIÇÃO DA INVENÇÃO

5 É, portanto, o objetivo da invenção fornecer um material inseticida não vivo melhorado, especialmente tecido ou rede, com uma impregnação de inseticida e um sinergista.

 Este objetivo é alcançado com um material inseticida não vivo, por exemplo, um tecido ou rede, com uma matriz polimérica em que pelo
10 menos um sinergista é migravelmente incorporado. A superfície da matriz é revestida com um revestimento contendo pelo menos um inseticida. O objetivo também é alcançado com um processo para fornecer um material inseticida não vivo, por exemplo, um tecido ou rede, com uma matriz polimérica em que pelo menos um sinergista é migravelmente incorporado
15 antes de um revestimento com um revestimento contendo pelo menos um inseticida.

 Mediante a incorporação do sinergista na matriz polimérica com a capacidade de migrar para a superfície da matriz, um produto é fornecido que deixa em aberto um elevado número de escolhas para a
20 composição inseticida final com a qual a matriz é revestida. Por exemplo, pode ser revestida com uma película polimérica resistente a lavagem como é usada para PermaNet®.

 Em princípio, um ou mais inseticidas podem ser incorporados na matriz polimérica assim como outros sinergistas. Neste caso, é importante
25 levar em conta a velocidade de migração do sinergista ou sinergistas na matriz e a velocidade de migração do outro inseticida ou inseticidas. Por exemplo, isto pode ser regulado por uma escolha apropriada de seletivamente promotores de migração e inibidores de migração.

 Para o sinergista ser eficaz, tem de ser assegurado que o

sinergista seja capaz de migrar da mesma forma a partir superfície da matriz até a superfície do revestimento. Os promotores de migração e/ou inibidores de migração apropriados também podem ser utilizados neste caso.

Uma combinação preferida é uma matriz polimérica com sinergista, por exemplo, PBO, incorporada no material da matriz, mas sem inseticidas na matriz, e com um revestimento inseticida, por exemplo, contendo deltametrina em pelo menos parte da superfície da matriz polimérica. Essencial, nesta conexão, é que a matriz é fornecida livre de inseticida, mas com sinergista em um estado inicial. Portanto, em uma outra forma de realização, a matriz do material não vivo é livre de inseticida pelo menos até o processo de revestimento. Contudo, a matriz é livre de inseticidas incorporados em um estado inicial, o inseticida pode migrar para dentro da matriz polimérica a partir do revestimento após uma subsequente etapa de revestimento, que está ainda dentro do escopo da invenção. Portanto, em uma outra forma de realização, a matriz possui um estado sóido livre de inseticida inicial, onde contém pelo menos um sinergista, e em que possui um estado sólido final, onde contém um revestimento inseticida.

Em uma forma de realização, a matriz pode conter um ou mais sinergistas, por exemplo, PBO, mas nenhum inseticida, enquanto o revestimento não compreende um sinergista, mas compreende um ou mais inseticidas, por exemplo, deltametrina.

Em uma forma de realização prática, a matriz polimérica é formada mediante a extrusão do polímero termoplástico fundido através de um bocal de extrusão. O sinergista é adicionado ao polímero de extrusão através de um canal no fluxo ou a montante do bocal de extrusão. Isto pode em certas combinações ser crítico, especialmente, se a matriz for produzida de poliéster, um material preferido para tecidos e redes. Isto é assim, porque a temperatura de fusão do poliéster está ao redor de 250°C, que está muito acima da temperatura, onde um sinergista como PBO permanece intacto. No

entanto, o grau de decomposição do sinergista, por exemplo, PBO, não é apenas dependente da temperatura, mas também dependente do tempo pelo qual o PBO é exposto à temperatura, na medida em que o processo de decomposição se comporta de modo gradual. Tendo percebido isto, foi reconhecido, também, e experimentalmente verificado que um sinergista, como PBO, pode resistir uma alta temperatura, por exemplo, 180°C ou mais elevada, acima da temperatura de decomposição normalmente avaliada, se o tempo para a exposição para esta temperatura for mantido curto.

Assim, de modo a minimizar o tempo de exposição, um princípio especial de um bocal de extrusão foi inventado. Este princípio é um bocal com um canal através do qual o sinergista é adicionado no polímero fundido durante o processo de extrusão, em que o canal é fornecido em uma distância curta a montante da saída do bocal. Neste contexto, o termo “distância curta” deve ser entendido como uma distância que resulta em um aumento de temperatura no sinergista e um lapso de tempo nesta temperatura que deixa uma quantidade ainda suficiente de sinergista intacto na matriz extrusada. Por exemplo, a distância pode ser selecionada para produzir um aumento máximo de temperatura no sinergista e um tempo máximo de exposição do sinergista a este aumento de temperatura, em que a temperatura máxima e o tempo máximo são limitados por níveis superiores pré-definidos.

Quanto esta “quantidade suficiente” permanece, depende do sinergista e do nível aceitável de decomposição. Em certos casos, uma decomposição de 99 % pode ser aceitável, se o 1 % de sinergista remanescente estiver ainda dentro da faixa de quantidades eficazes para contrapor-se à resistência ao inseticida durante um longo prazo. Em outros casos, uma taxa de decomposição de menos do que 90 % pode ser aceitável. Assim, a invenção fornece um método para a incorporação de sinergistas em polímeros termoplásticos, apesar do fato de que a temperatura de fusão do polímero está muito acima da temperatura de decomposição do sinergista.

Nas experiências, surpreendentemente tem se examinado que para o poliéster, mais do que 50 % do sinergista permanece intacto apesar de uma temperatura de extrusão de mais do que 250°C.

5 Em uma forma de realização preferida, o canal é fornecido no lado de uma extrusão, por exemplo, dentro de alguns mm ou cm da saída do bocal. Isto implica que o sinergista é primeiro submetido à temperatura do polímero quando ele entra no bocal. Por exemplo, o bocal pode ser circundado por um tubo de fornecimento de sinergista formado pelo qual se injeta sinergista no polímero fundido substancialmente sobre a orla inteira da corrente polimérica através do bocal.

10 Isto deixa ainda a possibilidade de esfriamento do sinergista antes da injeção, tal que o aumento de temperatura do sinergista devido à absorção do calor do polímero acelera o endurecimento e esfriamento do polímero. Além disso, o polímero extrusado pode ser ativamente esfriado em uma distância curta a jusante do bocal de extrusão, por exemplo, por um jato de ar frio.

O processo, onde a matriz é revestida, pode ser obtido pelo método com divulgado na WO 01/37662 no que diz respeito à impregnação de um tecido ou rede de modo a conceder propriedades de matança e/ou repelência de insetos, compreendendo:

20 a) a preparação de uma solução ou uma emulsão de água de um inseticida e/ou repelente e um componente de formação de película que reduz a lavagem e degradação do componente de inseticida do material não vivo mediante a formação de uma película resistente a água e opcionalmente a óleo sobre a superfície do material não vivo, por exemplo, ao redor das fibras, e aplicação da solução ou emulsão ao material não vivo, ou

25 b) a preparação de uma primeira solução ou emulsão de água de um inseticida e/ou repelente e a preparação de uma segunda solução ou emulsão de água de um componente de formação de película que reduz a

lavagem e degradação do componente de inseticida do material não vivo mediante a formação de uma película resistente a água e opcionalmente a óleo sobre a superfície do material não vivo, por exemplo, ao redor das fibras, e aplicação da solução ou emulsão de água do inseticida e/ou repelente sobre o material não vivo e depois a aplicação da solução ou emulsão do componente de formação de película ao material não vivo,

em que dito componente de formação de película compreende um fixador de cadeia principal polimérico e um ou mais componentes selecionados de óleos de parafina ou ceras, silícios, óleos ou ceras de silício, e polifluorocarbonetos, ou derivados destes.

Em uma outra forma de realização, o componente de formação de película compreende uma mistura de componentes selecionado de óleos de parafina ou ceras, silícios e óleos ou ceras de silício, e polifluorocarboneto ou derivados destes, preferivelmente uma mistura de um polifluorocarboneto e um óleo de parafina ou uma mistura de polifluoroalquila e um polissiloxano. Por exemplo, o óleo ou cera de silício é um polissiloxano.

Em uma outra forma de realização, o polifluorocarboneto, óleo ou cera de parafina, silício, óleo ou cera de silício, ou derivados destes é/são ligados à cadeia principal polimérica. Por exemplo, o fixador de cadeia principal polimérica é uma resina, poliuretano ou poliacrila.

Em uma forma de realização preferida, o componente de formação de película compreende um fixador de cadeia principal polimérica que polimeriza em uma película com as cadeias laterais de polifluorocarboneto na cadeia principal polimérica em um processo de secagem ou em um processo de cura ou em um processo de secagem e cura do material não vivo.

A solução ou emulsão combinada, onde a composição inseticida é incorporada no agente resistente a lavagem antes da aplicação ao material não vivo, pode ser usada como uma composição para a impregnação

ou com parte de uma composição para impregnação, em tanto quanto pode ser misturada com outros componentes. Tais componentes podem ser outros inseticidas, sinergistas, agentes de proteção a UV, conservantes, detergentes, cargas, modificadores de impacto, agentes anti-turvação, agentes de sopro, clarificadores, agentes de nucleação, agentes de acoplamento, agentes intensificadores da condutividade para impedir a eletricidade estática, estabilizantes tais como anti-oxidantes, descontaminantes radicais de carbono e oxigênio e agentes de decomposição de peróxido e outros mais, retardadores de chama, agentes de liberação de molde, abrillantadores óticos, agentes dispersantes, agentes anti-bloqueio, agentes anti-migração, promotores de migração, agentes formadores de espuma, agentes anti-manchas, agentes anti-incrustação, espessantes, outras biocidas, agentes umectantes, plastificantes, agentes aderentes ou anti-aderentes, fragrância, pigmentos e matéria corante e outros líquidos incluindo água ou solventes orgânicos.

A composição de impregnação também pode ser parcialmente absorvida em um tecido absorvente, que pode prolongar a atividade inseticida e melhorar a resistência de lavagem. No caso das fibras sendo fios de múltiplos filamentos, o inseticida pode ser capturado entre os filamentos, levando a uma resistência de lavagem mais elevada deste inseticida capturado. O método de acordo com a invenção é aplicável por imersão manual, no entanto, tem provado ser especialmente adequado para a produção industrial.

A componente de proteção de acordo com a invenção refere-se a um componente único ou uma mistura de componentes que fornece resistência a água ou a água e óleo. Um ou vários detergentes podem ser adicionados para aumentar a capacidade umectante do agente no tecido, para estabilizar as emulsões usadas, ou aumentar a fixação. Um agente de reticulação ou um catalisador pode ser usado pra aumentar a fixação. A componente pesticida e a componente de proteção podem ser adicionadas

sucessivamente (processo a) ou em um processo (processo b). Um acabamento e cura melhorados podem ser obtidos por finalmente passar uma superfície aquecida tal como um ferro ou um rolo aquecido ou aquecimento com ar quente.

5 A cadeia principal polimérica é debatida com maiores detalhes na WO 01/37662.

Os revestimentos inseticidas alternativos aplicáveis em conexão com a invenção são divulgados na WO 2006/0922094 por Liu et al. no que diz respeito a um revestimento de rede/tecido contendo um pesticida, um adesivo aquoso, como um látex de poliuretano ou látex de poliacrilato transportado por água, e um agente de reticulação, como um agente de reticulação polimérico de epóxi. Várias formulações diferentes – também aplicáveis em conexão com a invenção – são divulgadas na WO 2006/092094, que, mais especificamente, divulgou um líquido de acabamento que repele e mata mosquito/inseto, cuja formulação (com base no percentual de massa) compreende:

pesticida e/ou repelente,	0,5 % a 40,00 %;
adesivo	5,00 % a 40,00 %;
agente de reticulação	0,025 % a 1,50 %; e

20 o restante é água, todos os componentes somaram até 100 %.

O pesticida da WO 2006/092094 é um pesticida aquoso com um conteúdo efetivo de 1 a 50 %, e dito pesticida aquoso é preparado a partir de uma ou duas das seguintes substâncias: deltametrina, ciflutrina, cialotrina, cis-cipermetrina, permetrina e etofenpox.

25 O repelente na WO 2006/092094 é um repelente aquoso com uma quantidade efetiva de 1 a 50 %, e dito repelente aquoso é preparado de uma ou duas das seguintes substâncias: dietanolamina (DEET), ftalato de dimetila e permetrina.

A forma de dosagem aquosa de dito pesticida e repelente na

WO 2006/092094 inclui uma ou duas das seguintes formas de dosagem: pó umectável, pó dispersável em água, suspensão dispersável em água, tablete dispersável em água, emulsão em água, suspensão de microcápsula, e grânulo dispersável em água.

5 O adesivo na WO 2006/092094 é um adesivo aquoso com um teor de sólidos de 40 a 50 %, que contém uma ou duas das seguintes substâncias: látex de polibutadieno, látex de poliuretano transportado por água, látex de ácido poliacrílico, látex de poliacrilato ou látex de acetato de vinila.

10 O agente de reticulação na WO 2006/092094 contém uma ou duas das seguintes substâncias: agente de reticulação polimérica de epóxi, agente de reticulação primário de resina de hexaidroximetil melamina eterificada por metila, agente de reticulação de aziridina multifuncional, vários agentes de reticulação de hidroximetila, um agente de reticulação
15 consistindo de hidroxietila e grupos de epóxi, e um agente de reticulação de acetato de policondensado de cloropropano de epóxi e hexanodiamina.

Preferivelmente, o inseticida em conexão com a invenção é um piretróide, preferivelmente deltametrina ou permetrina, mas outros piretróides podem ser aplicados igualmente, como divulgado como uma lista na
20 WO01/37662. No entanto, a invenção se aplica também em conexão com carbanatos ou organofosfatos na composição para impregnação. Uma lista mais extensa de possíveis inseticidas é encontrada na WO 01/37662 e na WO 06/128870, também contendo exemplos de repelentes.

Além disso, o termo inseticida se aplica também às
25 combinações de inseticida na composição para a impregnação de acordo com a invenção. Por exemplo, um piretróide pode ser combinado com carbamatos ou organofosfatos de modo a combater insetos resistentes igualmente. Da mesma forma, dois ou mais inseticidas podem ser aplicados em várias partes da rede ou tecido, por exemplo, mediante técnicas de impressão ou

pulverização, e não misturados e utilizados homogeneamente, que pode ser benéficamente no que diz respeito às razões toxicológicas e de registro. Aonde as redes forem usada em campanhas de massa, o inseticida alternativo ou suplementar também pode ser um inseticida com um efeito esterilizante, desta maneira para esterilizar os mosquitos e evitar a próxima geração de mosquitos. Tais inseticidas podem ser do grupo de benzoil uréia ou triazinas.

Outras possíveis combinações incluem metaflumizona com divulgado na WO 06/127407, N-arilidrazina como divulgado na WO 06128870 ou derivados de 1-feniltiazol como divulgado na WO 06128867, por exemplo, combinados com um piretróide.

Além disso, ou alternativamente, os inseticidas podem ser combinados com sinergistas no revestimento, por exemplo, butóxido de piperonila, sulfóxido, Tropital, Bucarpolato, etion, profenofos, ou dimetoato, Piperonil Ciloneno, TPP, maleato de di-etila, NIA-16388 (NIA), S-421, MGK-264 (bicicloepitenodicarboximida), S,S,-tributil fosforotritoato (DEF), dicarboxiamimda de N-octilbicicloepeno, Sesamin, Sesamolin, ou Sesamex.

Uma outra alternativa para um revestimento em conexão com a invenção é divulgada na US 2007009563, em que a fórmula de solução de acordo com as várias formas de realização da presente invenção compreende 4 partes como se segue: 1. Inseticida do grupo de piretróide tal como deltametrina, esfenvalerato, etofenprox, bifentrina, permetrina, ecialotrina que são rapidamente ativos e possuem um ponto de ebulição elevado. 2. Um intensificador estabilizante de filamento, por exemplo, um composto de perfluoroacrilato, resina, adesivo e poliacrilato. 3. Espessantes tais como amido, goma e dióxido de titânio. 4. Solventes, por exemplo, água.

Material não vivo

No que segue, vários exemplos de material não vivo no contexto da invenção são fornecidos: um material têxtil ou material plástico selecionado do grupo consistindo de fios, fibras, tecido, artigos de malha, não

tecidos, material de rede, folhas, lonas e composições de revestimento. O material de rede, por exemplo, pode ser preparado por trabalho de tricô circular ou trabalho de tricô de urdidura, ou por peças costuradas de uma rede para obter as redes desejadas. O material têxtil ou material plástico pode ser
5 produzido de uma variedade de fibras naturais e sintéticas, também como combinações têxteis na forma de tecido ou de não tecido, como artigos de malha, fios ou fibras. Os materiais de fibras sintéticas são, por exemplo, poliamidas, poliésteres, nitrilas de poliacrila, poliolefinas, por exemplo, polipropileno ou polietileno, Teflon, Poliamidas, poliolefinas e poliésteres,
10 por exemplo, tereftalato de polietileno, são preferidos.

A aplicação de material têxtil ou material plástico inclui roupa de cama, colchões, travesseiros, edredons, almofadas, cortinas, revestimentos de parede, tapetes e vidraças, armário e anteparos de porta, geotêxteis, barracas, primeira sola de sapatos, peças de roupa, tais como meias curtas,
15 calças, camisas, uniformes, mantas de cavalo, mosquiteiros, coberturas em agricultura e vinicultura; tecidos ou redes para embalagens, sacos de embalagem; recipientes para comida, sementes e alimentos; papel; materiais de construção, móveis, couro, artigos de vinil, arames e cabos elétricos.

Mais preferíveis são os tecidos ou redes produzidos de
20 poliéster, por que as redes de poliéster possuem um tato semelhante ao algodão e baixa inflamabilidade. Estas também são as razões do porquê estas redes são preferidas pela WHO. A este respeito, é enfatizado que a invenção é uma forma de realização direcionada para aplicação em conexão com uma rede de poliéster impregnada com deltametrina de 36 filamentos de 75, 100
25 ou 150 danier, como Permanet 2.0.

Outras aplicações especiais em conexão com a invenção são como,

- construção de cerca, tal como divulgado na WO 03003827,
- manta de inseticida, tal como divulgado na WO 03055307.

- cobertura de proteção para recipientes de armazenagem de alimento e água, tal como divulgado na WO 03090532,

- dossel de limpeza de ar, tal como divulgado na WO 2006024304,

5 - lonas, tais como divulgado na WO 03/063587.

Insetos

O objetivo da invenção é controlar e/ou combater uma variedade de pestes, tais como carrapatos, baratas, percevejos, ácaros, pulgas, piolho, sanguessugas, moscas domésticas, mosquitos, cupins, formigas,
10 traças, aranhas, gafanhotos, grilos, lepisma, e outros insetos voadores e rastejantes.

O processo de aplicação

A aplicação da composição de impregnação de inseticida pode ser executada por acolchoamento, lavagem por imersão, pulverização,
15 técnicas de impressão, por exemplo, impressão por transferência ou análogos de impressão por jato de tinta.

BREVE DESCRIÇÃO DOS DESENHOS

A invenção será explicada com maiores detalhes com referência aos desenhos, onde

20 a FIG. 1 ilustra uma matriz polimérica com sinergista na matriz e um revestimento com inseticida,

a FIG. 2 ilustra uma matriz revestida na forma de uma fibra,

a FIG. 3 é uma ilustração do processo de extrusão,

25 a FIG. 4 é um gráfico mais detalhado de um outro exemplo de um bocal de extrusão,

a FIG. 5 ilustra uma matriz na forma de uma fibra revestida com uma película fragmentar.

DESCRIÇÃO DETALHADA / FORMA DE REALIZAÇÃO PREFERIDA

A FIG. 1a ilustra um objeto não vivo 1 com sinergista 2 na

matriz 3 – ilustrados estilisticamente como pontos 2, embora o sinergista 2 possa ser homogeneamente distribuído na matriz. A matriz 3 é revestida com uma película contendo um inseticida 5 – ilustrado estilisticamente por triângulos 4, embora o inseticida possa ser distribuído homogeneamente no revestimento de película. Quando a matriz 3 for revestida com tal película 4, o sinergista 2 está em migração através da película 4 para a superfície 6 do objeto não vivo 1, que é ilustrado na FIG. 1b. Da mesma forma, o inseticida 5 está em migração para a superfície 6, tal que a superfície 6 contém inseticida 5' assim como o sinergista 2' para a absorção pelos insetos. Além disso, como ilustrado na FIG. 1b, se a matriz for migrável para o inseticida 5, o inseticida 5" pode migrar da película 4 para dentro da matriz 3.

A FIG. 2 ilustra uma matriz 3 na forma de uma fibra revestida com uma película 4. O desenho apenas ilustra o princípio e não é para representar em escala. O revestimento da matriz, tal como uma fibra, pode estar na forma de uma película contínua, como ilustrado na FIG. 2, ou o revestimento pode estar na forma de fragmentos, como ilustrado na FIG. 5. Tais fragmentos podem estar na forma de uma película, se um componente de formação de película for usado. Um tal revestimento fragmentar pode ser obtido mediante as técnicas de pulverização, por exemplo.

No que segue, o produto e o processo de extrusão são descritos com maiores detalhes. A FIG. 3 ilustra uma extrusora com caixa 8 dentro da qual um pistão 9 é expedido na direção de um bocal de extrusão 10, através do qual a matriz polimérica fundida 4 é empurrada para extrusão de modo a produzir o produto extrusado 11, por exemplo, uma fibra polimérica. Em uma distância curta a montante do bocal 10, um tubo 12 é conectado à caixa 8 para alimentação de sinergista 2 a partir de um tanque 13. O sinergista entra no polímero fundido 4 e é exposto à alta temperatura do polímero fundido durante o tempo duradouro de entrar na caixa 8 até que o polímero extrusado seja esfriado.

Deve ser mencionado, neste ponto, que o princípio de extrusão com o pistão pode facilmente ser substituído com um parafuso de extrusão ou outros meio pelo qual o poliéster fundido possa ser extrusado. Como uma alternativa, além disso, o tubo 12 pode ser parte do próprio bocal, apenas requerendo que o PBO entre no polímero fundido e seja nele distribuído. Nesta conexão, não é essencial que uma distribuição homogênea seja alcançada contanto que o PBO entre na matriz e seja acumulado na matriz de tal modo que um efeito duradouro seja alcançado pela migração através da matriz e da película na superfície do material não vivo.

Um princípio alternativo do bocal é ilustrado na FIG. 4. Neste caso, o sinergista é adicionado ao polímero fundido em um tubo de provisão em forma de anel 14 ao redor do bocal de extrusão 10, onde o sinergista 2 é adicionado ao polímero 4 na periferia 15 da corrente polimérica 4 do tubo e através de vários orifícios de injeção no bocal 2. Isto pode resultar em uma distribuição não homogênea do sinergista 2 na fibra extrusada 11. Devido à migração do sinergista 2, esta distribuição não homogênea pode mudar com o tempo em uma distribuição mais homogênea devido a uma migração governada gradiente do sinergista. Em certos casos, uma concentração relativamente elevada pode ser obtida por este método perto da superfície do produto final, por exemplo, uma fibra. Isto pode ser aceitável, se apenas a migração gradual da matriz através de película circundante leve a uma liberação duradoura do sinergista. Uma distribuição não homogênea do sinergista na matriz, como indicado na FIG. 4 pela distribuição irregular de pontos, com a maior parte do sinergista na parte externa do produto extrusado, pode ser uma vantagem devido ao fato de que a parte externa 16 do artigo extrusado 11 é esfriado primeiro após a extrusão, que implica uma exposição mais curta do sinergista para a temperatura elevada na parte externa 16 da matriz do que na parte central 17 da matriz. Assim, uma parte relativamente mais elevada do sinergista permanece intacta na parte externa da matriz. Além

disso, pode existir um perfil de temperatura do polímero fundido dentro do bocal, tal que a parte externa 18 do fluxo polimérico 19 possui uma temperatura mais baixa do que a parte central 20 do polímero 4. Da mesma forma, este fato reduz uma decomposição do sinergista devido à alta temperatura. De modo a retardar o aquecimento do sinergista tanto quanto possível, o tubo em forma de anel 14 pode ser termicamente isolado da parede 12 do bocal 2 mediante o isolamento do material 21.

O tempo entre a adição do sinergista e até que o polímero extrusado tenha esfriado para uma temperatura que não seja crítica para o sinergista é um fator crucial para a decomposição do sinergista assim como a temperatura. Se a temperatura estiver abaixo da temperatura crítica para decomposição do sinergista, este tempo não é crítico absolutamente. Se a temperatura estiver ao redor da temperatura de decomposição crítica do sinergista, cuidado deve ser tomado para que a exposição à temperatura seja mantida relativamente baixa. Se a temperatura estiver muito acima da temperatura crítica do sinergista, o tempo para o qual o sinergista é exposto à temperatura deve ser mantido muito curto. Durante as experiências em uma extrusora, foi possível verificar que era possível incorporar tanto quanto 70 % de PBO intacto em uma fibra de poliéster mediante extrusão. Quando a temperatura do poliéster fundido estiver 290°C, que está muito acima da que é suposta de ser uma temperatura de decomposição crítica de PBO, o resultado é estarrecedor. Foi proposto incorporar PBO em uma matriz de polietileno (polietileno), quando a temperatura de fusão do polietileno de 120°C for bastante baixa. No entanto, na temperatura acima da temperatura de fusão de 250°C de poliéster (Tereftalato de Polietileno, PET), que está muito acima do ponto de ebulição de 155°C do PBO, acredita-se que o PBO não é capaz de permanecer intacto. Esta contradição entre a teoria e a prática não é apenas uma vantagem para a incorporação de sinergista no poliéster, mas também uma vantagem para a incorporação de sinergista no polietileno, em tanto

quanto o polietileno, freqüentemente, é extrusado em temperaturas muito acima dos 120°C mencionados acima. Por exemplo, experiências foram executadas, onde o polietileno foi extrusado em temperaturas acima de 250°C. Assim, as experiências de acordo com a invenção têm verificado que é possível incorporar sinergistas intactos, especialmente PBO, em uma matriz polimérica acima de 160°C, por exemplo, em temperaturas acima de 180°C ou mesmo acima de 200°C.

De modo a manter o tempo curto para a exposição em alta temperatura do PBO, o polímero extrusado pode ser ativamente esfriado, por exemplo, por jatos de ar frio, ou mediante extrusão em um líquido de resfriamento.

Como debatido acima, o método de acordo com a invenção pode ser usado para a fabricação de uma grande variedade de objetos. No entanto, a aplicação preferida é para a produção de fibras inseticidas para tecidos ou, especialmente, redes inseticidas. No que segue, etapas de um processo de fabricação para redes inseticidas são descritas.

O trabalho de tricô, limpeza, coloração, costura e embalagem de redes

Fio de fibra de poliéster texturizado traçado (DTY Polietileno Tereftalato, PET) é liberado de rolos de um provedor, onde as fibras consistem de 36 filamentos de poliéster. As fibras liberadas são tricotadas em redes contínuas. Antes das redes serem opcionalmente coloridas, costuradas nas dimensões exatas e acondicionadas, elas são submetidas ao processo de impregnação.

O processo de impregnação

No processo de duas etapas a), a solução do inseticida no solvente, preferivelmente um piretróide, especialmente deltametrina, é misturada com álcool ou glicol (álcool etílico, propileno glicol, etc.) e o tecido ou rede passa através de um banho com líquido inseticida, ou o líquido inseticida é aplicado ao tecido ou rede por pulverização, impressão ou outras

técnicas. Especialmente adequado para a produção industrial, para reduzir a quantidade de solventes usados no processo, o tecido ou rede passa por dois rolos ou um rolo contra uma superfície fixa para espremer tanto quanto possível o fluido. A concentração do piretróide na solução é calculada sobre a quantidade de solução remanescente no tecido ou sobre a rede após este processo. O tecido ou rede é depois secado, por exemplo, mediante a passagem de corrente de ar ou em um forno. O tecido e especialmente a rede podem ser mantidos fixos sob este processo para não alterar a forma ou para aplicar uma certa forma à rede. A temperatura usada no processo de secagem deve estar abaixo de 220°C, e preferivelmente abaixo de 100°C na própria composição. Após a secagem, o tecido ou rede passa por um segundo banho, estação de pulverização, estação de impressão, ou coisa parecida, onde uma solução ou emulsão do agente resistente a lavagem é adicionada. Um agente de ligação cruzada ou catalisador pode ser adicionado. Esta emulsão com polifluorocarboneto forma uma película contínua durante a evaporação da água.

No processo de uma etapa b), que é o método preferido, a solução do inseticida no solvente é misturada com álcool ou glicol (álcool etílico, propileno glicol, etc.). Esta mistura é depois misturada sob agitação com uma solução orgânica ou uma emulsão aquosa do agente de proteção de lavagem, opcionalmente com a adição de agente catalítico ou de ligação cruzada e um acidificante. Detergentes podem ser adicionados para estabilizar a solução orgânica do pesticida na emulsão aquosa e amenizar a umectação. Após a umectação completa, o tecido ou rede pode passar por uma prensa, por exemplo, compreendendo dois rolos, para reduzir a quantidade de composição absorvida. Alternativamente, a composição excedente pode ser removida mediante a centrifugação. O tecido ou rede é finalmente secado, como descrito acima, ou secado mediante a passagem por uma superfície quente, tal como sobre um tolo quente. Alternativamente, o tecido pode ser parcial ou

totalmente secado por ar, por exemplo, sob vácuo, e depois passado entre um ou dois rolos aquecidos ou um rolo e uma superfície aquecida. Para a rede, a temperatura durante o processo de secagem deve ser selecionada tal que o inseticida não seja decomposto. Esta secagem final em processo elevado também serve para acelerar a orientação das moléculas do agente de proteção de lavagem para formar uma película repelente de lavagem homogênea. Este processo é freqüentemente chamado como a “cura”.

O processo de impregnação para uma rede de mosquito

Em uma forma de realização preferida, especialmente usada para redes de mosquito, deltametrina é dissolvida/dispersa em um solvente, por exemplo, acetona e etanol. O componente de formação de película é dissolvido/disperso em água juntamente com um estabilizante/emulsificante, onde também um acidificante é utilizado. A mistura final com o inseticida e o agente de formação de película é aplicada na rede por bucha, onde a rede se movimenta sobre os rolos em uma velocidade controlada. Para uma rede como PermaNet®, o peso adquirido inicial é selecionado de modo que após a secagem, o teor de deltametrina final é 55 mg/m² líquido. A rede é secada e submetida a um processo de cura em temperaturas abaixo da temperatura onde o inseticida se decompõe em uma taxa crítica. Decisivo neste caso não é necessariamente a temperatura do meio de aquecimento, por exemplo, o rolo ou aquecedor de ar quente, mas a temperatura no esfriamento, quando a última determina a decomposição do inseticida. Assim, a temperatura do aquecedor pode ser mais elevada do que a temperatura de decomposição do inseticida, especialmente já que o revestimento não é secado, visto que a evaporação dos solventes/água teria um efeito de esfriamento sobre a película inseticida.

REIVINDICAÇÕES

1. Processo para fornecer um material inseticida não vivo, por exemplo, um tecido ou uma rede, com uma matriz polimérica em que pelo menos um sinergista é migravelmente incorporado, caracterizado pelo fato de que compreende o revestimento da superfície da matriz com uma película contendo pelo menos um inseticida, e em que o sinergista é migravelmente incorporado na matriz antes do revestimento.

2. Processo de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de que a matriz do material não vivo está livre de inseticida pelo menos até a etapa de revestimento.

3. Processo de acordo com a reivindicação 1 ou 2, caracterizado pelo fato de que o revestimento é executado com um material de revestimento livre de sinergista.

4. Processo de acordo com qualquer reivindicação precedente, caracterizado pelo fato de que o sinergista é misturado dentro da matriz polimérica em um estado de fase líquida do polímero.

5. Processo de acordo com qualquer reivindicação precedente, caracterizado pelo fato de que o polímero da matriz é um polímero termoplástico.

6. Processo de acordo com qualquer reivindicação precedente, caracterizado pelo fato de que a matriz polimérica é formada por extrusão do polímero termoplástico fundido através de um bocal de extrusão, em que o sinergista é adicionado ao polímero fundido através de um canal no bocal de extrusão ou a montante do bocal de extrusão, o canal sendo fornecido em uma distância curta a montante da saída do bocal, a distância entre o canal e a saída do bocal sendo selecionada para resultar em uma quantidade ainda suficiente de sinergista intacto na matriz extrusada.

7. Processo de acordo com a reivindicação 3, caracterizado pelo fato de que a quantidade suficiente é de pelo menos 1 % do sinergista.

8. Processo de acordo com a reivindicação 3, caracterizado

pelo fato de que a quantidade suficiente é de pelo menos 10 % do sinergista.

9. Processo de acordo com a reivindicação 3, 4 ou 5, caracterizado pelo fato de que o canal é fornecido no lado do bocal.

5 10. Processo de acordo com qualquer reivindicação precedente, caracterizado pelo fato de que o sinergista é adicionado ao polímero na periferia de uma corrente polimérica através do bocal.

10 11. Processo de acordo com qualquer reivindicação precedente, caracterizado pelo fato de que o sinergista é adicionado ao polímero fundido através de um tubo de provisão em forma de anel ao redor do bocal de extrusão através de vários orifícios de injeção no bocal.

12. Processo de acordo com qualquer reivindicação precedente, caracterizado pelo fato de que o tubo em forma de anel (13) é termicamente isolado de uma parede do bocal pelo material de isolamento.

15 13. Processo de acordo com qualquer reivindicação precedente, caracterizado pelo fato de que o polímero é extrusado em uma temperatura de extrusão de mais do que 160°C.

14. Processo de acordo com qualquer reivindicação precedente, caracterizado pelo fato de que o polímero é poliéster.

20 15. Processo de acordo com qualquer reivindicação precedente, caracterizado pelo fato de que a película compreende um inseticida do grupo de piretróide, um intensificador estabilizante de filamento do grupo de perfluoroacrilato, resina, adesivo e poliacrilato, um espessante do grupo de amido, goma e dióxido de titânio e água como um solvente.

25 16. Processo de acordo com qualquer reivindicação precedente, caracterizado pelo fato de que o revestimento do material não vivo, compreende:

a) a preparação de uma solução ou uma emulsão de água de um inseticida e/ou um repelente e um componente de formação de película que reduz a lavagem e degradação do componente de inseticida do material não vivo mediante a formação de uma película resistente a água e

opcionalmente a óleo sobre a superfície do material não vivo, por exemplo, ao redor das fibras, e aplicação da solução ou emulsão ao material não vivo, ou

b) a preparação de uma primeira solução ou emulsão de água de um inseticida e/ou um repelente e a preparação de uma segunda solução ou emulsão de água de um componente de formação de película que reduz a lavagem e degradação do componente de inseticida do material não vivo mediante a formação de uma película resistente a água e opcionalmente a óleo sobre a superfície do material não vivo, por exemplo, ao redor das fibras, e aplicação da solução ou emulsão de água do inseticida e/ou repelente sobre o material não vivo e depois a aplicação da solução ou emulsão do componente de formação de película ao material não vivo,

em que dito componente de formação de película compreende um fixador de cadeia principal polimérica e um ou mais componentes selecionados de óleos de parafina ou ceras, silícios, óleos ou ceras de silício, e polifluorocarbonetos, ou derivados destes.

17. Processo de acordo com a reivindicação 16, caracterizado pelo fato de que o componente de formação de película compreende uma mistura de componentes selecionados de óleos ou ceras de parafina, silícios e, óleos ou ceras de silício, e polifluorocarboneto, ou derivados destes.

18. Processo de acordo com a reivindicação 16 ou 17, caracterizado pelo fato de que o componente de formação de película compreende uma mistura de um polifluorocarboneto e um óleo parafínico ou uma mistura de polifluoroalquila e um polissiloxano.

19. Processo de acordo com qualquer uma das reivindicações de 16 a 18, caracterizado pelo fato de que o óleo ou cera de silício é um polissiloxano.

20. Processo de acordo com qualquer uma das reivindicações de 16 a 19, caracterizado pelo fato de que o fixador de cadeia principal polimérica é uma resina, poliuretano ou poliacrila.

21. Processo de acordo com qualquer uma das reivindicações de 16 a 20, caracterizado pelo fato de que o polifluorocarboneto, óleo ou cera de parafina, silício, óleo ou cera de silício, ou derivados destes é/são ligados a cadeia principal polimérica.

5 22. Processo de acordo com qualquer uma das reivindicações de 16 a 21, caracterizado pelo fato de que dito componente de formação de película está em polimerização dentro de uma película com cadeias laterais de polifluorocarboneto na cadeia principal polimérica em um processo de secagem ou em um processo de cura em um processo de secagem e cura do material não vivo.

10 23. Processo de acordo com qualquer uma das reivindicações de 16 a 22, caracterizado pelo fato de que o componente de formação de película é misturado com um emulsificante ou estabilizante ou ambos em solução aquosa antes da mistura com o solvente ou emulsão de inseticida.

15 24. Processo de acordo com qualquer reivindicação precedente, caracterizado pelo fato de que o inseticida é um piretróide.

20 25. Processo de acordo com qualquer reivindicação precedente, caracterizado pelo fato de que compreende um pesticida, adesivo aquoso e um agente de reticulação, em que o adesivo aquoso é um látex de polibutadieno, látex de poliuretano transportado por água, látex de ácido poliacrílico, látex de poliacrilato ou látex de acetato de vinila, e em que o agente de reticulação contém uma ou duas das seguintes substâncias: agente de reticulação polimérica de epóxi, agente de reticulação condensado primário de resina de hexaidroximetil melamina eterificada por metila, agente de reticulação de aziridina multifuncional, vários agentes de reticulação de hidroximetila, um agente de reticulação consistindo de hidroxietila e grupos de epóxi, e um agente de reticulação de acetato de policondensado de cloropropano de epóxi e hexanodiamina.

26. Material inseticida não vivo, por exemplo, um tecido ou uma rede, com uma matriz polimérica em que pelo menos um sinergista é

migravelmente incorporado, caracterizado pelo fato de que a superfície da matriz é revestida com uma película contendo pelo menos um inseticida.

27. Material não vivo de acordo com a reivindicação 26, caracterizado pelo fato de que a matriz é livre de inseticidas incorporados.

28. Material não vivo de acordo com a reivindicação 27, caracterizado pelo fato de que a matriz possui um estado sólido livre de inseticida inicial, onde contém pelo menos um sinergista, e em que possui um estado sólido final, onde contém um revestimento inseticida.

29. Material não vivo de acordo com qualquer uma das reivindicações de 16 a 28, caracterizado pelo fato de que o sinergista é incorporado na matriz polimérica como parte de uma mistura.

30. Material não vivo de acordo com qualquer uma das reivindicações de 26 a 29, caracterizado pelo fato de que o polímero da matriz é um polímero termoplástico.

31. Material não vivo de acordo com a reivindicação 30, caracterizado pelo fato de que a película compreende um componente de formação de película que reduz a lavagem e degradação do inseticida da rede ou tecido mediante a formação de uma película resistente a água e opcionalmente a óleo, a película sendo um escudo molecular sobre ou ao redor da matriz que integra o inseticida na película, em que o componente de formação de película compreende um fixador da cadeia principal polimérica e um ou mais componentes selecionados de óleos ou ceras de parafina, silícios, óleos ou ceras de silício, e polifluorocarbonetos, ou derivados destes.

32. Material não vivo de acordo com a reivindicação 31, caracterizado pelo fato de que o componente de formação de película compreende uma mistura de componentes selecionados de óleos ou ceras de parafina, silícios, e óleos ou ceras de silício, e polifluorocarboneto, ou derivados destes.

33. Material não vivo de acordo com as reivindicações 31 ou

32, caracterizado pelo fato de que dito componente de formação de película compreende uma mistura de polifluorocarbonetos e um óleo parafínico ou uma mistura de uma polifluoroalquila e um polissiloxano.

5 34. Material não vivo de acordo com qualquer uma das reivindicações de 31 a 33, caracterizado pelo fato de que o óleo ou cera de silício é um polissiloxano.

35. Material não vivo de acordo com qualquer uma das reivindicações de 31 a 34, caracterizado pelo fato de que o fixador da cadeia principal polimérica é uma resina, poliuretano ou poliacrila.

10 36. Material não vivo de acordo com qualquer uma das reivindicações de 31 a 35, caracterizado pelo fato de que o polifluorocarboneto, óleo ou cera de parafina, silício, óleo ou cera de silício, ou derivados destes é/são ligados à cadeia principal polimérica.

15 37. Material não vivo de acordo com qualquer uma das reivindicações de 26 a 36, caracterizado pelo fato de que o inseticida é um piretróide.

38. Material não vivo de acordo com a reivindicação 37, caracterizado pelo fato de que o inseticida é deltametrina.

20 39. Material não vivo de acordo com qualquer uma das reivindicações de 26 a 38, caracterizado pelo fato de que o sinergista é PBO.

40. Material não vivo de acordo com qualquer uma das reivindicações precedentes de 26 a 39, caracterizado pelo fato de que a matriz é um tecido.

25 41. Material não vivo de acordo com qualquer uma das reivindicações precedentes de 26 a 40, caracterizado pelo fato de que a matriz é uma rede.

42. Material não vivo de acordo com qualquer uma das reivindicações precedentes de 26 a 40, caracterizado pelo fato de que a matriz é um mosquiteiro.

FIG. 1a

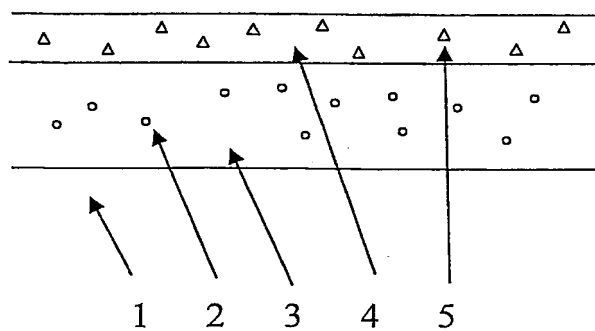


FIG. 1b

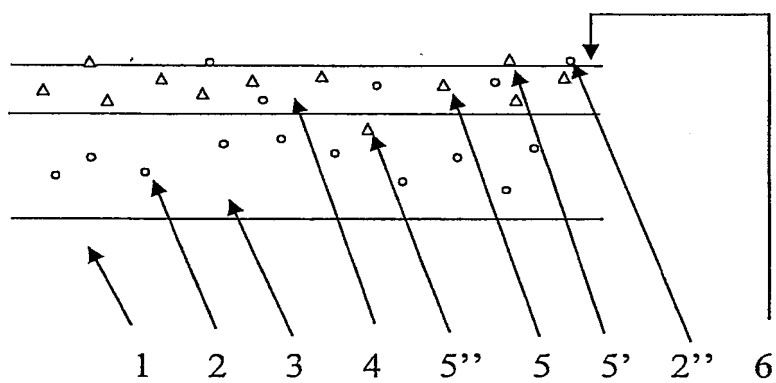


FIG. 2

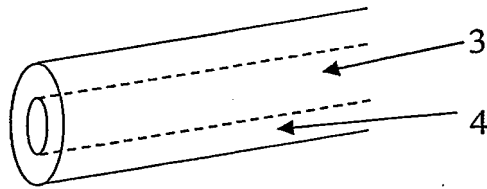


FIG. 3

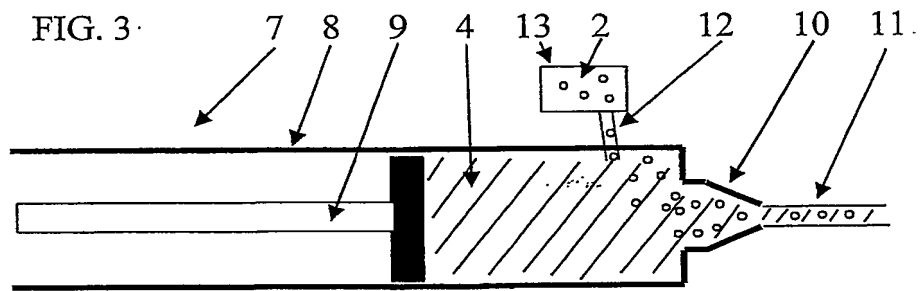


FIG. 4

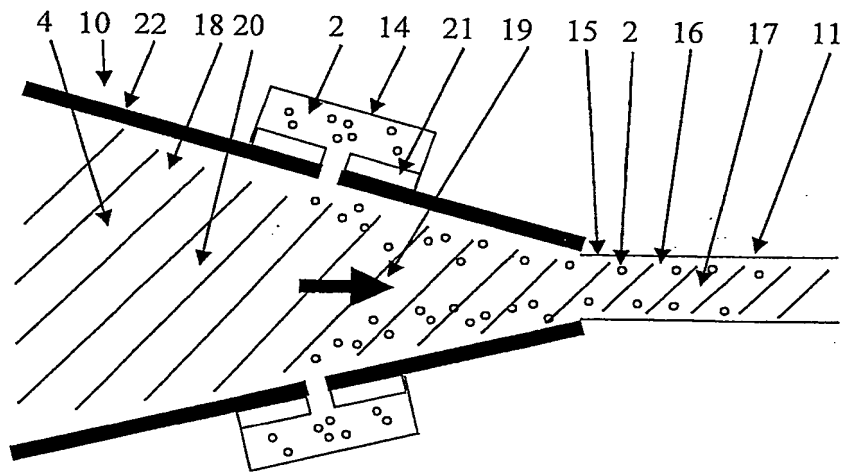
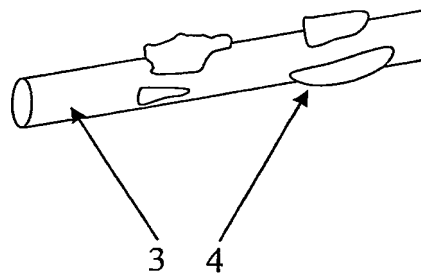


FIG. 5



RESUMO

“PROCESSO PARA FORNECER UM MATERIAL INSETICIDA NÃO VIVO, E, MATERIAL INSETICIDA NÃO VIVO”

5 É fornecido um material inseticida não vivo, por exemplo, um tecido ou rede, com uma matriz polimérica em que pelo menos um sinergista seja migravelmente incorporado antes de um revestimento com uma película contendo pelo menos um inseticida.