

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

(21) **PI 0721564-9 A2**

(22) Data de Depósito: 10/04/2007
(43) Data da Publicação: 15/01/2013
(RPI 2193)



(51) *Int.Cl.:*
A01N 25/34

(54) Título: PROCESSO PARA A IMPREGNAÇÃO DE UM MATERIAL NÃO VIVO, POR EXEMPLO, UM TECIDO OU UMA REDE DE MODO A CONFERIR PROPRIEDADES DE EXTERMÍNIO E/OU REPELÊNCIA DE INSETOS

(73) Titular(es): Vestergaard Frandsen SA

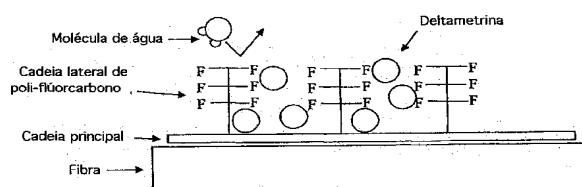
(72) Inventor(es): Finn Kjargaard, Mikkel Vestergaard Frandsen

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

(86) Pedido Internacional: PCT DK2007000179 de 10/04/2007

(87) Publicação Internacional: WO 2008/122287 de 16/10/2008

(57) Resumo: PROCESSO PARA A IMPREGNAÇÃO DE UM MATERIAL NÃO VIVO, POR EXEMPLO, UM TECIDO OU UMA REDE DE MODO A CONFERIR PROPRIEDADES DE EXTERMÍNIO E/OU REPELÊNCIA DE INSETOS. A presente invenção refere-se a um processo - como descrito no pedido de patente internacional WO 01/37662 - para a impregnação de um material não vivo como, por exemplo, um tecido ou uma rede, para o dotar de propriedades inseticidas e/ou repelentes. O processo compreende a preparação de uma solução de um inseticida e de um componente formador de película da reduzindo a eliminação por lavagem e a degradação do inseticida, em que este componente formador de película compreende um fixador de cadeia principal polimérica que polimeriza numa película com cadeias laterais de polifluorcarbono na cadeia principal polimérica mediante um processo de secagem e cura do material não vivo. Constatou-se o risco de precipitação do inseticida na solução inseticida é reduzido se o inseticida for dissolvido num solvente combinado com álcool ou glicol com um teor de água inferior a 5%, e/ou se o inseticida for dissolvido num solvente e misturado numa emulsão ou solução de fase aquosa a uma temperatura inferior a 30 °C.



“PROCESSO PARA A IMPREGNAÇÃO DE UM MATERIAL NÃO VIVO, POR EXEMPLO, UM TECIDO OU UMA REDE DE MODO A CONFERIR PROPRIEDADES DE EXTERMÍNIO E/OU REPELÊNCIA DE INSETOS”

CAMPO DA INVENÇÃO

5 A presente invenção refere-se a um processo – relacionado com o pedido de patente internacional WO 01/37662 – para impregnar um material não vivo como, por exemplo, um tecido ou uma rede, para conferir propriedades de extermínio e/ou repelência de insetos. O processo envolve a preparação de uma solução de um inseticida e de um componente formador de película reduzindo a eliminação por lavagem e a degradação do inseticida, e em que o dito componente formador de película compreende um fixador de cadeia principal polimérica que polimeriza numa película com cadeias laterais de ceras ou óleos de parafina, silícios, ceras ou óleos de silício, polifluorcarbono ou seus derivados.

15 ANTECEDENTES DA INVENÇÃO

Vários insetos diferentes causam problemas consideráveis como vetores e transmissores de doenças infecciosas que afetam os seres humanos, e se têm investido esforços importantes para o seu controle. Estes esforços têm-se concentrado no controle dos insetos pertencentes à ordem *Diptera* (que compreende mosquitos, moscas da fruta, moscas negras, moscas tsé-tsé e outras moscas picadoras-sugadoras), à ordem *Hemiptera* (abrangendo os percevejos) e à ordem *Siphonaptera* (que compreende as pulgas). Os métodos para controlar estes insetos incluem o tratamento da superfície interior e da superfície exterior das paredes, a pulverização aérea, assim como a impregnação das cortinas e das redes mosquiteiras. A impregnação das cortinas e das redes mosquiteiras tem a vantagem de que a extensão da superfície a tratar é muito reduzida quando comparada com a pulverização das superfícies de uma casa. A impregnação da rede mosquiteira diminui o incomodo durante o sono e provou ser eficaz mesmo se a rede

estiver ligeiramente rasgada devido ao uso.

O efeito de uma rede ou de um tecido impregnados com um piretróide é em parte baseado nas rápidas propriedades inseticidas destes produtos, mas também no efeito repelente inerente à maior parte destes inseticidas. Os testes mostraram que uma rede mosquiteira impregnada reduz até 75% o número de mosquitos que entram no quarto. Deste modo, a rede provê também alguma proteção a outras pessoas que estão a dormir na mesma habitação, mesmo que não estejam cobertas pela rede.

As experiências de campo em grande escala com redes mostraram que podem reduzir a taxa de infecção por malária quando medida direta ou indiretamente como mortalidade infantil bruta. Consequentemente, as redes foram escolhidas pela OMS (Organização Mundial de Saúde) como uma área prioritária na luta contra a malária e contra outras doenças causadas pelos mosquitos.

Nalgumas regiões, os mosquitos são resistentes aos piretróides. Um destes tipos de resistência, denominado *knock down* ou KDR, provê também resistência ao efeito repelente. Isto permite que os mosquitos permaneçam durante mais tempo na rede, acumulando assim uma dose letal de inseticida, mas também lhes oferece a possibilidade de picarem antes de morrerem. Em regiões onde estes mosquitos são predominantes, pode ser muita vantajosa a adição de um repelente à rede.

As vantagens das redes, das cortinas e dos tecidos impregnados diminuem com a lavagem, devido a que esta provoca a eliminação das impregnações e tem como consequência uma redução do seu efeito. O tecido ou a rede devem então ser reimpregnados de acordo com o grau de lavagem, mas na prática foi mostrado que isto era muito difícil de organizar, especialmente nas remotas aldeias africanas. Consequentemente, um método de impregnação que proveja resistência à lavagem prolonga o período de proteção da rede e promove a sua utilização. De acordo com as

normas internacionais, uma rede deverá resistir a pelo menos, 20 ciclos de lavagem e libertar ainda quantidades suficientes de inseticida.

Os materiais preferidos e utilizados em todo o mundo para o fabrico de redes mosquiteiras são o algodão e o poliéster. As redes de poliéster foram as escolhidas pela OMS como o material preferido para as
5 redes mosquiteiras devido à sua melhor resistência, ao seu toque parecido ao do algodão e à combustibilidade reduzida. Pelo contrário, as redes de nylon são inflamáveis, e as de polietileno, como a rede Sumitomo® com a marca registrada Olyset®, são rígidas. A rede Olyset® é baseada numa fibra de
10 polietileno monomérico em que o inseticida é incorporado durante a formação da fibra. É sabido que este método de incorporação do inseticida na fibra não pode ser aplicado nas fibras de poliéster devido à elevada temperatura de fusão (quase 200°C para o poliéster) que destrói os piretróides.

O pedido de patente internacional WO 01/37662 de Skovmand
15 descreve redes ou tecidos impregnados para matar e/ou repelir insetos ou carraças que compreendem um inseticida, preferencialmente um piretróide, e um componente formador de película que quando da lavagem reduza a eliminação e a degradação do inseticida da rede ou do tecido com a formação de uma película impermeável. O componente formador de película
20 compreende derivados de cera ou óleo de parafina, derivados de silício, derivados de cera e óleos de silício, e derivados de polifluorcarbono, adicionais ao fixador da cadeia principal polimérica. A rede ou o tecido são impregnados adicionando uma solução ou uma emulsão aquosa de um inseticida e/ou repelente e um componente formador de película. O inseticida
25 é dissolvido num solvente orgânico no processo de impregnação do tecido ou rede.

A composição e o método de impregnação descritos no pedido de patente internacional WO 01/37662 têm sido utilizados como fórmula de base para a rede mosquiteira com a denominação comercial Permanet® da

Vestergaard Frandsen®. Embora na altura do depósito do pedido de patente internacional WO 01/37662 a resistência à lavagem já fosse revolucionária, eram ainda necessários aperfeiçoamentos no processo de produção. Durante as experiências que foram efetuadas para aperfeiçoar a fórmula de produção, um dos problemas a ultrapassar era a instabilidade do inseticida durante o processo de mistura. O elevado risco de cristalização do inseticida utilizado, especialmente da deltametrina, é um fator limitativo do número de lavagens que as redes são capazes de aguentar antes de o nível de atividade inseticida ser inferior ao limiar estabelecido na norma internacional da OMS largamente usada.

DESCRIÇÃO DA INVENÇÃO

É, portanto, o objeto da invenção o de prover um método melhorado com um risco reduzido de precipitação do inseticida durante o processo de produção.

Este objetivo é atingido através de um processo de impregnação de um tecido, ou rede, para o dotar de propriedades inseticidas e/ou repelentes que compreendem:

a) preparar uma solução ou emulsão em água de um inseticida e/ou um repelente e de um componente formador de película reduzindo a a eliminação por lavagem e a degradação do componente inseticida do material não vivo, formando uma película resistente a água e, opcionalmente, resistente a óleo sobre a superfície do material não vivo, por exemplo, em torno das fibras, e aplicar da solução ou emulsão ao material não vivo, ou

b) preparar uma primeira solução ou emulsão em água de um inseticida e/ou um repelente e preparar uma segunda solução ou emulsão em água de um componente formador de película reduzindo a eliminação por lavagem e a degradação do componente inseticida do material não vivo, formando uma película resistente à água e, opcionalmente, resistente ao óleo

na superfície do material não vivo, por exemplo, em torno das fibras, e a aplicação da solução ou emulsão aquosa do inseticida e/ou repelente no material não vivo e posteriormente a aplicação da solução ou emulsão do componente formador de película no material não vivo, em que o dito

5 componente formador de película compreende um fixador de cadeia polimérica e um ou mais componentes selecionados de ceras e óleos de parafina, silícios, ceras ou óleos de silício, e polifluorcarbonos, ou seus derivados, e em que

10 i) o inseticida é dissolvido num solvente combinado com álcool ou glicol, o álcool ou glicol com um teor de água inferior a 5%, ou

ii) o inseticida é dissolvido num solvente e misturado com água ou misturado com uma emulsão ou solução de fase aquosa com uma temperatura inferior a 30°C e, opcionalmente, o solvente é combinado com álcool ou glicol antes da mistura, ou

15 i) e ii).

Como foi verificado durante as experiências, ambas as fases i) e ii) influem na precipitação do inseticida na solução combinada. Isto é particularmente verdadeiro no caso dos piretróides, em que o inseticida preferido é a deltametrina ou a permetrina. Deste modo, a aplicação da fase i)

20 assim como da fase ii) é uma melhoria em relação à técnica anterior, sendo no entanto obtidos melhores resultados com uma combinação de i) e ii).

O teor de água inferior a 5% é um fator importante que foi descoberto através do método de tentativa-erro, devido a que na técnica anterior não havia nenhuma indicação de que este nível tinha de ser reduzido

25 para que o número de ciclos de lavagem aumentasse. Nos processos atuais, habitualmente é utilizado um teor de água de 3% ou inferior.

A precipitação do inseticida depende do tipo do inseticida e da temperatura. Para a deltametrina, uma temperatura da emulsão ou solução de fase aquosa abaixo dos 24°C. é vantajosa, sendo ainda mais vantajoso que

esteja abaixo dos 20°C. Os melhores resultados foram obtidos com temperaturas que rondam os 17°C. No entanto, não foram observadas melhorias significativas com uma temperatura muito inferior, por exemplo, de 5°C, motivo pelo qual o intervalo de temperatura entre 24°C e 15°C ou, de preferência, entre 20°C e 15°C, é considerado como o melhor para os piretróides, especialmente para a deltametrina. A precipitação da deltametrina a 17°C, quando comparada com uma temperatura superior a 30°C (habitual em fábricas tropicais) dá-se muito mais lentamente, sendo os cristais precipitados muito mais pequenos. Isto significa que o agente de impregnação final pode ser utilizado por um período de tempo mais alargado durante o processo de produção, se este for resfriado. Enquanto que o tempo entre a mistura e a impregnação a mais de 30°C, por exemplo 35°C, é de aproximadamente uma hora, o tempo correspondente a 17°C é de aproximadamente um dia.

Muitas vezes, não é possível evitar a precipitação total dos cristais. O objetivo é reduzir a velocidade desta precipitação e o tamanho dos cristais. Normalmente, os cristais grandes do inseticida são indesejáveis, porque eles são rapidamente eliminados da rede ou do tecido devido aos efeitos mecânicos produzidos quando a rede é tocada, movida, etc...

Neste contexto, devemos salientar que as redes mosquiteiras nos países tropicais são produzidas em edifícios sem ar condicionado a uma temperatura superior a 30°C.

Assim, para que seja obtida uma temperatura de 24°C ou inferior, tem de se dar um arrefecimento ativo do líquido. Adicionalmente, no caso de que a mistura dos ingredientes envolva um processo exotérmico, ou de que seja necessário o aquecimento para que seja obtida uma solução ou emulsão satisfatória, posteriormente também será necessário um arrefecimento suplementar para fazer descer a temperatura abaixo da temperatura ambiente.

Numa forma de adicional de realizar a invenção, o componente formador de película compreende uma mistura de componentes selecionados de ceras ou óleos de parafina, silícios, ceras ou óleos de silício e polifluorcarbono ou seus derivados, preferencialmente uma mistura de polifluorcarbono e óleo de parafina ou uma mistura de um polifluoralquila e de um polissiloxano. Por exemplo, o óleo ou a cera de silício são polissiloxanos.

Numa forma adicional de realizar a invenção, o polifluorcarbono, a cera ou óleo de parafina, o silício, a cera ou óleo de silício, ou os seus derivados são presos à cadeia principal polimérica. Por exemplo, o fixador da cadeia principal polimérica é uma resina, poliuretano ou poliacrila.

Numa forma preferida de realizar a invenção, o componente formador de película compreende um fixador da cadeia principal polimérica que polimeriza numa película com cadeias laterais de polifluorcarbono na cadeia principal polimérica mediante um processo de secagem ou um processo de cura ou mediante um processo de secagem e cura do material não vivo.

A solução ou emulsão combinada, em que o preparado de inseticida é incorporado no agente resistente à lavagem antes da aplicação no material não vivo, pode ser utilizada como um preparado ou como parte de um preparado de impregnação, na medida em que pode ser misturado com outros componentes. Estes componentes podem ser outros inseticidas, sinergistas, agentes de proteção UV, conservantes, detergentes, materiais de enchimento, modificadores de impacto, agentes anti-embaciamento, agentes de expansão, clarificadores, agentes de nucleação, agentes de acoplamento, agentes de aumento da condutividade para evitar a eletricidade estática, estabilizadores como, por exemplo, antioxidantes, neutralizantes de radicais de carbono e oxigênio e agentes de decomposição de peróxido e outros,

retardadores de chama, agentes de desmoldagem, branqueadores ópticos, agentes de dispersão, agentes antibloqueio, agentes anti-migração, agentes de formação de espuma, agentes anti-sujidade, espessantes, outros agentes biocidas, agentes de umidificação, , agentes adesivos ou anti-adesivos
5 plastificantes, aroma, pigmentos e corantes e outros líquidos incluindo solventes aquosos ou orgânicos.

A composição de impregnação pode ser ainda parcialmente absorvida por um tecido absorvente, o que pode prolongar a atividade inseticida e melhorar a resistência à lavagem. No caso de as fibras serem
10 compostas por um fio multifilamento, o inseticida pode ficar preso entre os filamentos, o que cria uma maior resistência à lavagem deste inseticida retido. O método, de acordo com a invenção, pode ser aplicado através da imersão manual, mas, no entanto, provou ser especialmente adequado para ser utilizado na Produção Industrial.

A composição protetora, de acordo com a invenção, refere-se a um único componente ou a uma mistura de componentes que proporcionam resistência à água ou à água e ao óleo. Um ou vários detergentes podem ser
15 adicionados para aumentar a umidade do agente ao tecido, para estabilizar as emulsões utilizadas ou para aumentar a fixação. Podem aumentar a fixação pode ser utilizado um agente de reticulação ou um catalisador. A composição
20 pesticida e a composição protetora podem ser adicionados sucessivamente (processo a) ou num único processo (processo b). Um acabamento melhorado e a cura podem ser obtidos passando uma superfície quente, por exemplo, um ferro de engomar ou um cilindro aquecido, ou mediante o aquecimento com
25 ar quente para finalizar o processo.

A cadeia principal polimérica é discutida em mais detalhe no pedido de patente internacional WO 01/37662A, cujo conteúdo é aqui incorporado na sua totalidade como referência.

Inseticidas e sinergistas

Preferencialmente, o inseticida é um piretróide, mais preferencialmente a deltametrina ou a permetrina, mas podem ainda ser utilizados outros piretróides, como o descrito como uma lista do pedido de patente internacional WO 01/37662. No entanto, a invenção também se aplica aos carbamatos ou organofosfatos como componentes da composição de impregnação. Nos pedidos de patente internacionais WO 01/37662 ou WO 06/128870, podemos encontrar uma lista mais extensa de inseticidas possíveis esta contém também exemplos de repelentes.

Adicionalmente, a expressão inseticida de acordo com a invenção é também aplicada às combinações de inseticida na composição para a impregnação. Por exemplo, um piretróide pode ser combinado com carbamatos ou com organofosfatos para combater também insetos resistentes. Além disso, dois ou mais inseticidas podem ser aplicados em várias partes da rede ou tecido sem serem misturados e utilizados homogeneamente, o que pode ser vantajoso por motivos toxicológicos e de registro. Quando as redes são utilizadas para campanhas maciças, o inseticida suplementar ou alternativo pode ainda ser um inseticida com efeito esterilizador para esterilizar os mosquitos e assim evitar a geração seguinte. Estes inseticidas podem, opcionalmente, ser do grupo uréia de benzoíla ou triazinas.

Outras combinações possíveis incluem:

- Um composto de fenilsemicarbazona, preferencialmente metaflumizona, como descrito nos pedidos de patente internacionais WO 07/017518; WO 071017502 cujo cessionário é a BASF e no pedido de patente internacional WO 06/127407 cujo cessionário é a Wyeth,

- Uma antranilamida como descrito no pedido de patente internacional WO 07/017433,

- N-aryl-hidrazina como descrito no pedido de patente internacional WO 06128870,

- Derivados de 1-feniltriazol como descrito no pedido de

patente internacional WO 06128867, por exemplo, combinados com um piretróide,

- Compostos de 1-(imidazolin-2-yl)amino-1,2-difeniletano como descrito no pedido de patente internacional WO 06/125748,
- 5 - Compostos de 1-(1,2-difeniletil)-3-(2-hidroxiethyl) Tiureia como descrito no pedido de patente internacional WO 06/125745,
- Malononitrilas como descrito no pedido de patente internacional WO 06/122949,
- Bifenil-N-(4-piridil)metilsulfonamidas como descrito nos
10 pedidos de patente internacionais WO 061097488 ou W006/097489,
- Compostos de amidrazona como descrito no pedido de patente internacional WO 061097279,
- Composto de hidrazida como descrito no pedido de patente internacional WO 06/058730,
- 15 - Composto de azina também como descrito no pedido de patente internacional WO 06/056462,
- 2-ciano-3-(halo)alcoxi-benzenossulfonamida como descrito no pedido de patente internacional WO 06/056433,
- Composto de pesticida orgânico nanoparticulado como
20 descrito no pedido de patente internacional WO 06/002984,
- Derivados de N-aril-hidrazina como descrito no pedidos de patente internacionais WO 05/053402 ou WO 05/053403,
- Compostos de 5-(2-arilacetanido) isotiazol como descrito nos pedidos de patente internacionais WO 05/040162 ou WO 05/040143;
- 25 - Derivado do flúor-alqueno como descrito no pedido de patente internacional WO 04/013112.

Adicional ou alternativamente, os inseticidas podem ser combinados com sinergistas como, por exemplo, butóxido de piperonila sulfóxido, Tropital, Bucarpolato, ethion, profenofos ou dimetoato.

Material não vivo

A seguir são dados alguns exemplos de material não vivo no âmbito da invenção:

- 5 - um material têxtil ou plástico selecionado do grupo composto por fio, fibras, tecido, artigos de malha, não tecidos, material de rede, filmes, lonas e composições de revestimento. O material de rede pode ser preparado por qualquer método conhecido na arte como, por exemplo, numa máquina de tricô circular ou num tear de agulhas para malha de teia, ou cosendo partes de uma rede para obter as redes desejadas. O material têxtil ou plástico pode ser
10 produzido a partir de uma variedade de fibras naturais e sintéticas, assim como de misturas têxteis urdidas ou não urdidas, como artigos de malha, fios ou fibras. As fibras naturais podem ser, por exemplo, o algodão, a lã, a seda, a juta ou o cânhamo. As fibras sintéticas podem ser, por exemplo, as poliamidas, os poliésteres, os poliacrilonitrilas, as poliolefinas como, por exemplo, o polipropileno ou o polietileno, o Teflon, e as misturas de fibras como, por exemplo, as misturas de fibras sintéticas com fibras naturais. As poliamidas, as poliolefinas e os poliésteres como, por exemplo, o tereftalato de polietileno, são preferidos;
- 15 - substratos não têxteis como, por exemplo, composições de revestimento, couros, adaptações sintéticas de couro, tecidos aveludados, laminados, filmes e material de embalagem;
- e também materiais de madeira como, por exemplo, casas, árvores, cercas de madeira, travessas e também papel;
- 20 - grades protetoras de janelas e armários feitos com os metais adequados.

As aplicações do material têxtil ou plástico incluem a roupa de cama, colchões, almofadas, edredons, travesseiros, cortinas, revestimentos de parede e de janelas, carpetes, resguardos para armários e portas, geotêxteis, tendas, palmilhas para calçado, vestuário como, por exemplo, meias, calças,

camisas, uniformes, mantas para cavalos, redes para dormir, coberturas para agricultura e vinicultura; tecidos ou redes para embalagens, sacos de embrulho; recipientes para alimentos, sementes e rações; papel; materiais de construção, mobiliário, couros, artigos de vinil, fios e cabos elétricos.

5 As redes mais preferidas são as de poliéster porque têm um toque parecido ao do algodão e baixa combustibilidade. Estas também são as razões por que estas redes são as preferidas pela OMS. Quanto a isto, é de sublinhar que a invenção é uma forma de realização que tem como objetivo uma aplicação relacionada com uma rede de poliéster impregnada com
10 deltametrina com 36 filamentos de 75, 100 ou 150 denier como a Permanet 2.0.

 Outras aplicações especiais relacionadas com a invenção são:

- cercas para mosquitos como descrito no pedido de patente internacional WO 03003827,
- 15 - manta pesticida como descrito no pedido de patente internacional WO 03055307;
- cobertura para alimentos e recipientes de armazenagem de água como descrito no pedido de patente internacional WO 03090532,
- coberta de depuração de ar como descrito no pedido de
20 patente internacional WO 2006024304.

Solvente

 De forma adequada, o inseticida é dissolvido num solvente apropriado como, por exemplo, a acetona, o hexano, o heptano, a ligroína e o éter de petróleo; em solventes de hidrocarboneto aromático como, por
25 exemplo, o benzeno, o tolueno e o xileno; em solventes de hidrocarboneto halogenado como, por exemplo, o clorofórmio, o tetracloreto de carbono, o dicloroetano, o clorobenzeno e o diclorobenzeno; em solventes de éter como, por exemplo, o éter dietílico, o éter diisopropílico, o dioxano, o tetraidrofurano e o éter dimetílico de etilenoglicol; em solventes de éster

como, por exemplo, o acetato de etilo e o acetato de butila; em compostos nitrados como, por exemplo, o nítroetano e o nitrobenzeno; em dimetilformamida; e misturas destes.

Insetos

5 O objetivo da invenção é o de controlar e/ou de combater uma variedade de pragas como, por exemplo, as carraças, baratas, percevejos, ácaros, pulgas, piolhos, sanguessugas, moscas, mosquitos, térmitas, formigas, traças, arranhas, gafanhotos, grilos, traça-dos-livros, e outros insetos voadores e rastejantes.

10 O processo de aplicação

A aplicação do preparado inseticida de impregnação pode ser realizada por enchimento, imersão, pulverização, técnicas de estampagem como, por exemplo, estampagem por transferência ou análoga à estampagem por jacto de tinta.

15 O processo de cura

Depois da aplicação da composição líquida no material não vivo, um processo de secagem, seguido de um processo de cura a temperaturas mais elevadas do que a temperatura ambiente é realizado. Em alternativa, o processo de secagem e o de cura são realizados ao mesmo tempo numa única fase. O tempo e a temperatura para o processo de cura dependem do material não vivo e do inseticida. Para uma temperatura elevada igual a por exemplo, 120°C, alguns inseticidas desintegram-se mais fácil e rapidamente do que outros. Por exemplo, a deltametrina desintegra-se bastante rapidamente a temperaturas elevadas ou por exemplo transforma-se em R-isômeros, a temperaturas de 110°C ou superiores, e não deve ser exposta durante um período de tempo significativo a temperaturas elevadas. No entanto, isto exclui que a composição de impregnação durante o processo de secagem é exposta a rolos aquecidos com uma temperatura muito superior, por exemplo, de 170°C ou até mais alta, por exemplo, de 180°C ou inclusive

20

25

de 200°C, desde que a própria temperatura da composição não atinja estes valores durante um período de tempo significativamente longo. Assim que o material impregnado não vivo esteja molhado, a evaporação do fluido pode manter a temperatura o suficientemente baixa para evitar uma desintegração ou sublimação significativas do inseticida.

5 Como um exemplo para o processo de cura, foi descoberto que a deltametrina se mantém intacta em larga medida, se a temperatura de cura estiver entre 70°C e 90°C, de preferência dentro do intervalo aberto entre 70°C e 90 °C, como por exemplo entre 71°C e 89°C, de preferência entre 10 75°C e 85°C, mais preferencialmente entre 75°C e 80°C e ainda mais preferencialmente no intervalo relativamente mais pequeno entre 75°C e 79°C. Nas experiências bem sucedidas, os tempos para uma cura normal davam-se no intervalo entre 5 segundos e 2 minutos. No entanto, parece que depois se dava à temperatura ambiente uma cura adicional. Contudo, desde 15 que rede não esteja seca, pode ser aplicada uma temperatura de secagem ligeiramente mais elevada, de 90°C, seguida de um processo de cura dentro do intervalo acima mencionado.

Muitas vezes, os tecidos ou redes impregnados são produzidos em países tropicais, em que a temperatura é o suficientemente elevada para se 20 obtenha uma secagem rápida da composição de impregnação. No entanto, é preferível secar o material a uma temperatura elevada. Experimentalmente, foi descoberto que um processo de secagem a uma temperatura entre 70°C e 90°C, de preferência próxima dos 90°C, é adequado para uma velocidade de produção elevada. Além de que, foi descoberto uma melhor aderência do 25 aglutinante do que com a secagem a uma temperatura baixa de, por exemplo, 30°C. Nas experiências bem sucedidas, os tempos de secagem habituais estiveram entre 5 segundos e 2 minutos.

DESCRIÇÃO BREVE DOS DESENHOS

A invenção será explicada com mais detalhadamente em

relação aos desenhos, em que:

A figura 1 é uma ilustração simplificada de uma cadeia principal polimérica hidrófuga,

A figura 2 ilustra a inclusão do inseticida na cadeia principal e

5 A figura 3 ilustra uma cadeia principal com inseticida antes do alinhamento.

DESCRIÇÃO DETALHADA / FORMA PREFERIDA DE REALIZAR A INVENÇÃO

10 À continuação, é descrito um exemplo de um processo para a produção de uma rede ou tecido, preferencialmente uma rede mosquiteira.

O Tricô, a limpeza, a tingidura, a costura e o embalamento

15 O fio de fibra de poliéster de textura fina (DTY) é entregue em rolos por um fornecedor, sendo estas fibras constituídas por 36 filamentos de poliéster. As fibras entregues são tricotadas em redes contínuas e esticadas para que seja obtida o tamanho correto, seguido de um processo de ajustamento por calor com várias temperaturas compreendidas entre 170°C e 225°C, em que, a rede é esticada ao mesmo tempo para a tornar mais estável e rígida.

20 Antes de que as redes sejam opcionalmente tingidas, cosidas nos tamanhos corretos e embaladas, elas são submetidas ao processo de impregnação.

O processo de impregnação

25 No processo de duas fases a), a solução do inseticida é misturada com álcool ou glicol (álcool etílico, propilenoglicol, etc.) e o tecido ou a rede passa por um banho com o líquido inseticida, ou este é aplicado no tecido ou rede mediante pulverização, estampagem ou outras técnicas. Especialmente indicado para a Produção Industrial, e para reduzir a quantidade de solventes utilizados no processo, o tecido ou a rede passa por dois rolos ou por um rolo contra uma superfície fixa para comprimir o fluido

tanto quanto possível. A concentração do piretróide na solução é calculada com base na quantidade de solução remanescente no tecido ou na rede após este processo. O tecido ou a rede é seguidamente seca, por exemplo, com a passagem de um fluxo de ar ou num forno. Durante este processo, o tecido e, especialmente, a rede podem ser mantidos fixos para não se deformarem. A temperatura utilizada no processo de secagem deve ser inferior a 220°C, e, preferencialmente, inferior a 100°C na própria composição. Após a secagem, o tecido ou a rede passa por um segundo banho, por um posto de pulverização, de estampagem, ou outro, em que é adicionada uma solução ou emulsão do agente resistente à lavagem. Pode ser adicionado um agente de reticulação ou um catalisador. Esta emulsão com polifluorcarbono forma uma película contínua durante a evaporação da água.

No processo de uma única fase b), que é o método preferido, a solução de inseticida é misturada com álcool ou glicol (álcool etílico, propilenoglicol, etc.). Esta mistura é seguidamente misturado com agitação com uma solução orgânica ou com uma emulsão aquosa do agente protetor da lavagem, opcionalmente com a adição do agente de reticulação ou do catalisador e de um acidificante. Podem ser adicionados detergentes para estabilizar a solução orgânica do pesticida na emulsão aquosa e para facilitar o umedecimento. Depois de completamente molhado, o tecido ou a rede pode passar a uma prensa que compreende, por exemplo, dois rolos, para reduzir a quantidade de composição absorvida. Alternativamente, o excesso da composição pode ser removido através de centrifugação. O tecido ou a rede é finalmente seco, como o acima descrito, ou seco com a passagem de uma superfície aquecida como, por exemplo, um rolo aquecido. Alternativamente, o tecido pode ser parcial ou totalmente seco, ao ar, por exemplo, sob vácuo, e seguidamente passado entre um ou dois rolos aquecidos ou entre um rolo e uma superfície aquecida. Para a rede, a temperatura do processo de secagem tem de ser escolhida de forma a que o inseticida não se decomponha. Esta

secagem final a velocidade elevada serve também para acelerar a orientação das moléculas do agente protetor da lavagem para formar uma película hidrófuga homogênea. Habitualmente, este processo é designado por "cura".

O processo de impregnação para uma rede mosquiteira

5 Numa forma preferida de realizar a invenção, especialmente utilizada nas redes mosquiteiras, a deltametrina é dissolvida/dispersa em acetona e etanol, em que o etanol tem um teor de água inferior a 5% e é utilizado como estabilizador, por exemplo entre 5% e 3%, aproximadamente 3% ou inferior a 3%, por exemplo entre 3% e 1%, ou até mesmo inferior a
10 1%.

O componente formador de película é dissolvido/disperso em água quente juntamente com um estabilizador/emulsionante, sendo também utilizado um acidificante. A mistura quente é resfriada a uma temperatura inferior a 20°C, de preferência a aproximadamente 17°C ou inferior a 17°C,
15 antes de a solução/emulsão de deltametrina ser acrescentada à mistura resfriada.

A mistura final com o inseticida e com o agente capaz de formar a película é aplicada na rede através de enchimento, passando por rolos a uma velocidade controlada. Para uma rede como a PermaNet®, o peso
20 inicial de recolha é selecionado para que, depois da secagem, o teor final de deltametrina seja 55 mg/m² de rede.

O processo de cura

O efeito do processo de cura é descrito a seguir através de um modelo muito simplificado, que, no entanto, pode ajudar a compreender o
25 funcionamento de uma cadeia principal polimérica em relação aos inseticidas.

Na figura 1 é apresentado um esboço simplificado de uma cadeia principal polimérica numa fibra. A cadeia principal tem cadeias laterais com polifluorcarbonos que, como uma película com um elevado número destas cadeias poliméricas, agem como um revestimento repelente da

água e, opcionalmente, repelente do óleo.

Como o ilustrado na figura 2, o inseticida pode ficar preso entre estas cadeias secundárias. Isto significa que o inseticida está protegido da água ou do óleo existente na superfície desde que fique dentro da cadeia principal. A este respeito, é importante que o inseticida fique preso de forma que se possa soltar entre as cadeias laterais. Por outras palavras, o inseticida deve ter uma mobilidade de forma a que possa migrar para a superfície da película, fora da cadeia principal para que seja absorvido pelos insetos. A migração pode ser, pelo menos, parcialmente controlada pelo gradiente de concentração do inseticida, mas também podem ser aplicados promotores ou inibidores da migração ativa para que seja encontrada a velocidade ótima de migração, de forma a que haja sempre uma dose suficientemente alta de inseticida na superfície externa da fibra durante um longo período de tempo.

Se as cadeias laterais da cadeia principal polimérica estiverem desalinhasadas, como o ilustrado na figura 3, parte do inseticida pode ficar preso nas estruturas muito fechadas, o que resulta numa velocidade de migração reduzida. Outras cadeias laterais podem formar uma estrutura muito aberta, o que conduz a uma proteção insuficiente contra a água e o óleo. Pensamos que o processo de cura realinha as cadeias laterais para que sejam atingidas as condições ótimas.

Com a PermaNet®, habitualmente foi utilizada a deltametrina, e foi descoberto que, esta se mantém intacta em grande medida, se a temperatura de cura estiver entre 70°C e 90°C, mais propriamente dentro do intervalo aberto entre 70°C e 90°C, por exemplo 71°C – 89°C, de preferência entre 75°C e 85°C, mais preferencialmente entre 75°C e 80°C e ainda mais preferencialmente no intervalo relativamente pequeno compreendido entre 75°C e 79°C. Nas experiências bem sucedidas, o tempo para uma cura normal era de 5 segundos a 2 minutos. No entanto, parece que depois se dava uma cura adicional à temperatura ambiente.

No entanto, desde que rede não esteja seca, pode ser aplicada uma temperatura de secagem ligeiramente mais alta, de 90°C, seguida de um processo de cura dentro do intervalo acima mencionado. Muitas vezes, os tecidos ou as redes impregnados são produzidos em países tropicais, em que a temperatura é o suficientemente alta para que seja obtida uma secagem rápida da composição de impregnação. No entanto, é preferível secar o material a uma temperatura elevada. Experimentalmente, foi descoberto que um processo de secagem a uma temperatura de 70°C a 90°C, de preferência aproximada aos 90°C conduz a um teor mais elevado de inseticida, especialmente no caso da deltametrina, quando comparado com uma secagem a 30°C. Nas experiências bem sucedidas, os tempos de secagem habituais estiveram entre 5 segundos e 2 minutos.

Outros exemplos não limitativos

Para ilustrar adicionalmente a invenção, à continuação são descritos alguns exemplos não limitativos.

No método a), de acordo com a invenção, em que é produzida uma única formulação para a impregnação, um exemplo ilustrativo do processo pode resumidamente ser descrito da seguinte forma:

- a deltametrina é dissolvida ou dispersa em acetona combinada com etanol, tendo o etanol um teor de água inferior a 5%,
- opcionalmente, a solução ou a dispersão da deltametrina pode ser misturada com água com uma temperatura inferior a 30°C,
- o componente formador de película é dissolvido ou disperso em água,
- a solução de deltametrina é agitada na solução ou dispersão aquosa, opcionalmente, com uma temperatura inferior a 30°C, para formar o líquido de impregnação, - e o tecido ou a rede é tratado com o líquido de impregnação e seco ou polimerizado a uma temperatura elevada.

Outro exemplo do método a), de acordo coma a invenção, é:

- a deltametrina é dissolvida ou dispersa em acetona combinada com etanol, tendo estes, opcionalmente, um teor de água inferior a 5%,

5 - opcionalmente, a solução ou a dispersão da deltametrina pode ser misturada com água com uma temperatura inferior a 30°C,

- o componente formador de película é dissolvido ou disperso em água,

10 - a solução da deltametrina é agitada na solução ou dispersão aquosa com uma temperatura inferior 30°C para formar o líquido de impregnação,

- e o tecido ou a rede é tratado com o líquido de impregnação e seco ou polimerizado a uma temperatura elevada.

Um exemplo não limitativo e descrito de forma resumida do método b), de acordo com a invenção, é:

15 - o piretróide ou o carbamato é dissolvido ou disperso em acetona combinada com glicol, tendo este um teor de água inferior a 5%,

- opcionalmente, a solução ou a dispersão do piretróide ou carbamato pode ser misturada com água com uma temperatura inferior a 30°C,

20 - o tecido é tratado com a solução ou com dispersão do piretróide ou carbamato,

- opcionalmente, o tecido é seco,

- o componente formador de película é dissolvido ou disperso em água,

25 - e o tecido ou a rede é tratado com a solução ou a dispersão aquosa do componente formador de película e seco ou polimerizado a uma temperatura elevada, em que a solução ou a dispersão do componente formador de película é aplicada depois da solução ou dispersão do piretróide ou carbamato.

REIVINDICAÇÕES

1. Processo para a impregnação de um material não vivo, por exemplo, um tecido ou uma rede, de modo a conferir propriedades de extermínio e/ou repelência de insetos, que compreende:

5 a) preparar uma solução ou emulsão em água de um inseticida e/ou repelente e um componente formador de película reduzindo a eliminação por lavagem e degradação do componente inseticida a partir do material não vivo, formando uma película resistente a água e, opcionalmente, a óleo sobre a superfície do material não vivo, por exemplo, em torno das
10 fibras, e aplicar a solução ou emulsão ao material não vivo, ou

b) preparar uma primeira solução ou emulsão em água de um inseticida e/ou um repelente e preparar uma segunda solução ou emulsão em água de um componente formador de película reduzindo a eliminação por lavagem e a degradação do componente inseticida a partir do material não
15 vivo, formando uma película resistente a água e, opcionalmente, a óleo sobre a superfície do material não vivo, por exemplo em torno das fibras, e aplicar a solução ou emulsão em água do inseticida e/ou repelente ao material não vivo, e em seguida aplicar a solução ou emulsão do componente formador de película ao material não vivo,

20 em que o dito componente formador de película compreende um fixador de cadeia principal polimérica e um ou mais componentes selecionados dentre ceras e óleos de parafina, silícios, ceras e óleos de silício e polifluorcarbonos, ou seus derivados, caracterizado pelo fato de que:

25 i) o inseticida é dissolvido num solvente combinado com álcool ou glicol, o álcool ou glicol tem um teor de água inferior a 5%;

ou

ii) o inseticida é dissolvido num solvente e misturado com água ou misturado numa emulsão ou solução em fase aquosa tendo uma temperatura inferior a 30°C, sendo o solvente, opcionalmente, combinado

com álcool ou glicol antes da mistura, ou

ambos i) e ii).

5 2. Processo de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de que a temperatura da solução ou emulsão em fase aquosa é inferior ou igual a 20°C.

3. Processo de acordo com a reivindicação 1 ou 2, caracterizado pelo fato de que o álcool, ou o glicol, tem um teor de água inferior ou igual a 3%.

10 4. Processo de acordo com qualquer reivindicação precedente, caracterizado pelo fato de que o componente formador de película é misturado com um emulsionante ou estabilizador, ou com ambos, numa solução em água antes da mistura com o solvente ou emulsão de inseticida.

15 5. Processo de acordo com qualquer reivindicação precedente, caracterizado pelo fato de que o componente formador de película é misturado com um emulsionante ou com um estabilizador, ou com ambos, numa solução em água a uma temperatura elevada e posteriormente resfriado a menos de 30°C antes de mistura com a solução ou emulsão de inseticida.

20 6. Processo de acordo com qualquer reivindicação precedente, caracterizado pelo fato de que o componente formador de película é misturado com um emulsionante ou estabilizador, ou com ambos, em uma solução em água a temperatura elevada e posteriormente resfriado a menos de 20°C antes de mistura com a solução ou emulsão de inseticida.

25 7. Processo de acordo com qualquer reivindicação precedente, caracterizado pelo fato de que o material não vivo é secado a uma temperatura da ordem de 90°C.

8. Processo de acordo com qualquer reivindicação precedente, caracterizado pelo fato de que o material não vivo é polimerizado a uma temperatura compreendida entre 70°C e 90°C.

9. Processo de acordo com a reivindicação 8, caracterizado

pelo fato de que a temperatura de cura fica compreendida entre 75°C e 79°C.

10. Processo de acordo com quaisquer uma das reivindicações anteriores, caracterizado pelo fato de que o inseticida é um piretróide.

5 11. Processo de acordo com a reivindicação 10, caracterizado pelo fato de que o inseticida é deltametrina.

12. Processo de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de que compreende:

- tricotar um fio de poliéster de 36 fibras numa rede;

10 - estira a rede em condições úmidas a fim de obter a dimensão correta, seguido de um processo de fixação por calor a temperaturas entre 170°C e 210°C para tornar a rede mais estável e mais rígida;

- impregnar a rede;

- secar a rede a uma temperatura da ordem de 90°C e

- polimerizar a rede a uma temperatura de entre 75°C e 79°C.

15 13. Processo de acordo com qualquer reivindicação precedente, caracterizado pelo fato de que o componente formador de película compreende uma mistura de componentes selecionados dentre ceras ou óleos de parafina, silícios, ceras ou óleos de silício e polifluorcarbonos, ou seus derivados.

20 14. Processo de acordo com qualquer reivindicação precedente 13, caracterizado pelo fato de que o dito componente formador de película compreende uma mistura de um polifluorcarbono e de um óleo de parafina ou uma mistura de uma polifluoralquila e de um polissiloxano.

25 15. Processo de acordo com qualquer reivindicação precedente, caracterizado pelo fato de que a cera ou o óleo de silício é um polissiloxano.

16. Processo de acordo com qualquer reivindicação precedente, caracterizado pelo fato de que o fixador da cadeia principal polimérica é uma resina, poliuretano ou poliacrila.

17. Processo de acordo com qualquer reivindicação precedente, caracterizado pelo fato de que o polifluorcarbono, a cera ou o óleo de parafina, o silício, a cera ou o óleo de silício, ou os seus derivados é/são afixado(s) à cadeia principal polimérica.

5

18. Processo de acordo com qualquer reivindicação precedente, caracterizado pelo fato de que o dito componente formador de película está se polimerizando em uma película com cadeias laterais de polifluorcarbono sobre a 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.

10

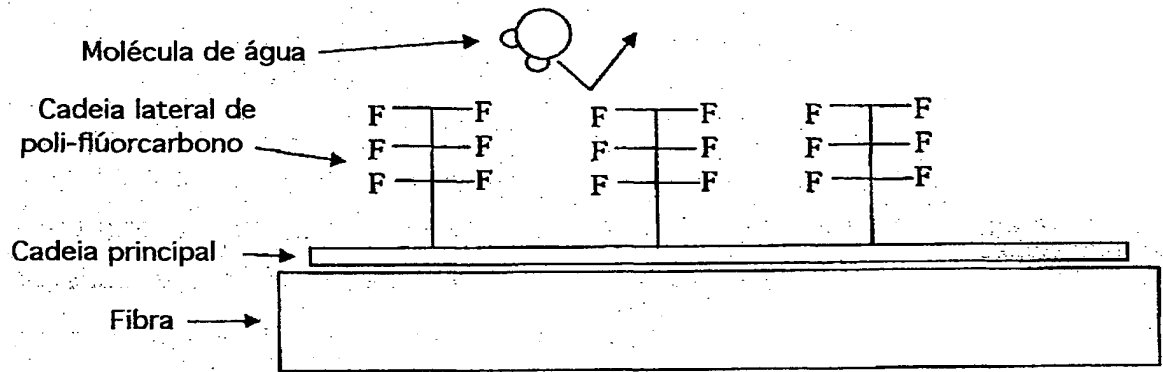


FIGURA 1

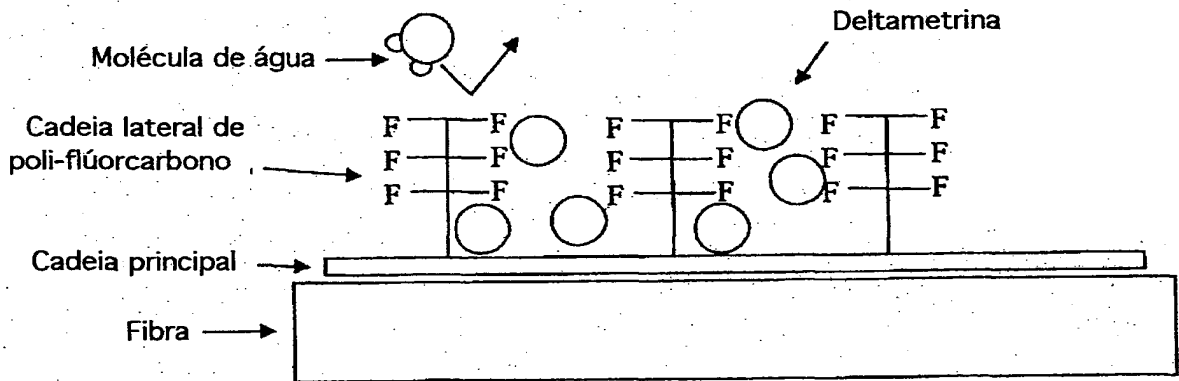


FIGURA 2

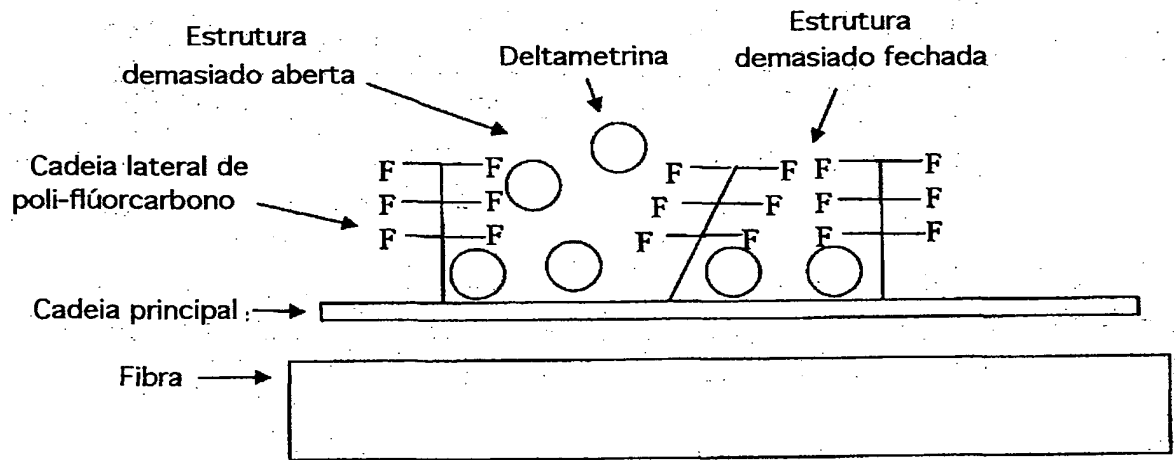


FIGURA 3

RESUMO

“PROCESSO PARA A IMPREGNAÇÃO DE UM MATERIAL NÃO VIVO, POR EXEMPLO, UM TECIDO OU UMA REDE DE MODO A CONFERIR PROPRIEDADES DE EXTERMÍNIO E/OU REPELÊNCIA DE INSETOS”

5 A presente invenção refere-se a um processo - como descrito no pedido de patente internacional WO 01/37662 - para a impregnação de um material não vivo como, por exemplo, um tecido ou uma rede, para o dotar de propriedades inseticidas e/ou repelentes. O processo compreende a preparação de uma solução de um inseticida e de um componente formador de película da
10 reduzindo a eliminação por lavagem e a degradação do inseticida, em que este componente formador de película compreende um fixador de cadeia principal polimérica que polimeriza numa película com cadeias laterais de polifluorcarbono na cadeia principal polimérica mediante um processo de secagem e cura do material não, vivo. Constatou-se o risco de precipitação do
15 inseticida na solução inseticida é reduzido se o inseticida for dissolvido num solvente combinado com álcool ou glicol com um teor de água inferior a 5%, e/ou se o inseticida for dissolvido num solvente e misturado numa emulsão ou solução de fase aquosa a uma temperatura inferior a 30°C.