

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 972 154**

51 Int. Cl.:

B65D 65/46 (2006.01)

F42B 12/36 (2006.01)

F42B 12/76 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **24.02.2021** **PCT/FR2021/050320**

87 Fecha y número de publicación internacional: **02.09.2021** **WO21170953**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **24.02.2021** **E 21710552 (7)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **15.11.2023** **EP 4110706**

54 Título: **Dosis unitarias para la liberación de una formulación acuosa**

30 Prioridad:

27.02.2020 FR 2001964

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la
traducción de la patente:
11.06.2024

73 Titular/es:

**MELCHIOR MATERIAL AND LIFE SCIENCE
FRANCE (100.0%)**

**Allée le Corbusier Bâtiment Chemstart'up Pôle 2
64170 Lacq, FR**

72 Inventor/es:

**GUERRET, OLIVIER y
COURDESSES, BRICE**

74 Agente/Representante:

GONZÁLEZ PECES, Gustavo Adolfo

ES 2 972 154 T3

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín Europeo de Patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre Concesión de Patentes Europeas).

DESCRIPCIÓN

Dosis unitarias para la liberación de una formulación acuosa

- 5 El uso de materiales plásticos en aplicaciones exteriores conduce a una acumulación de detritus muy duradera. Las bolsas y botellas de plástico deben ser: reciclables industrialmente (lo que implica toda una logística de recogida y reciclaje); o biodegradables, preferiblemente en condiciones de compostaje natural.

- 10 Los plásticos también pueden ocultarse en formulaciones líquidas: por ejemplo, una pintura a base de aceite se compone generalmente de polímeros líquidos a temperatura ambiente como el polietilenglicol, ceras, poliésteres o poliuretanos o monómeros reticulables o disolventes como el glicol o el propilenglicol. Sin embargo, una vez seca la pintura, las moléculas de polímero se acumulan y pueden convertirse en contaminantes invisibles que tienen un gran impacto en la fauna y el medio ambiente debido a las micropartículas que generan.

- 15 Por ejemplo, las bolas de pintura utilizadas habitualmente en los juegos de "paint ball" consisten en una envoltura de gelatina perfectamente biodegradable que, para permanecer intacta, debe contener un relleno como una pintura perfectamente hidrófoba a base de polímeros líquidos. Tales bolas con una envoltura de gelatina también se describen en el documento WO02/060251 que divulga una dosis unitaria según el preámbulo de la reivindicación 1 para administrar un pesticida. Una desventaja de estas bolas es su estabilidad en contacto con la atmósfera, ya que la humedad del aire ablanda su envoltura, lo que crea el riesgo de que la bola explote en los propulsores.

- 20 Además, su comportamiento durante el almacenamiento y el transporte es problemático debido al reblandecimiento y la fragilización de la envoltura. Las bolas pueden pegarse y bloquear los propulsores. Otros, una vez debilitados, pueden explotar en el propulsor.

- 25 El problema de sustituir una formulación de relleno hidrófoba, como una pintura a base de aceite, por una formulación acuosa a base de agua y pigmentos se ha abordado en otras invenciones. La idea era sustituir la envoltura de gelatina por una de polímero. Algunos ejemplos son el poliestireno (EP0609298), polipropileno o polietileno (EP2490945). Las bolas fabricadas con estos polímeros son estancas y, por tanto, pueden contener formulaciones acuosas, pero los residuos de la envoltura siguen siendo un problema importante desde el punto de vista medioambiental. Cabe señalar que en estas patentes, los autores contemplan la posibilidad de incorporar polímeros biodegradables sin evaluar la dificultad de conseguirlo: su invención principal consiste en el procedimiento de ensamblaje de dos semiesferas por fusión o pegado. Que sepamos, ninguno de estos procedimientos se ha desarrollado aun industrialmente.

- 30 En el documento US5448951 donde los autores pretenden producir bolas de paint-ball mediante un procedimiento de moldeo por inyección de un material biodegradable a base de almidón. Teóricamente, este tipo de procedimiento daría lugar a bolas de grosor constante. Sin embargo, no se ha llevado a cabo ninguna aplicación industrial de este procedimiento, probablemente debido a la complejidad de rellenar bolas ya formadas. La estabilidad de almacenamiento de las bolas es similar a la de las bolas de gelatina, ya que el almidón, material hidrófilo, puede absorber parte de la humedad del aire.

- 35 Un segundo intento de fabricar bolas de paint-ball con material biodegradable se describe en el documento US2006/0005732A1 utilizando un procedimiento de moldeo por soplado, pero la dificultad de rellenar objetos esféricos hizo que la tecnología no pudiera desarrollarse industrialmente.

- 40 Una última forma de evitar el problema se ha descrito en las patentes US8342099, WO2014/016510A1, FR2921475A1 y FR2993864A1 y FR3018268A1 utilizando envolturas poliméricas oxodegradables mediante un procedimiento de termosoldado de 2 semiesferas precargadas. Sin embargo, estas soluciones no son satisfactorias por 3 razones: 1) los polímeros oxodegradables se descomponen bajo la acción de la luz y el oxígeno, pero acaban formando micropartículas duraderas y peligrosas para el medio ambiente; 2) cuando el polímero se utiliza para fabricar bolas, entra en contacto con el aire y la luz y comienza su procedimiento de degradación. Tras unos meses de almacenamiento, estas bolas pueden volverse lo suficientemente frágiles como para explotar en el propulsor; 3) el procedimiento de fabricación descrito en FR3018268A1 genera aproximadamente un 40% de residuos plásticos debido al corte de las formas en la película de partida. Sin embargo, como estos recortes han iniciado su procedimiento de degradación, no pueden reciclarse en nuevo material plástico.

Además, desde un punto de vista medioambiental, el hecho de que los polímeros oxodegradables contengan metales de transición hace que los residuos finales de estos polímeros sean muy perjudiciales a largo plazo.

- 50 Por último, para completar la presentación del contexto de la invención, cabe recordar que la patente FR3018268A1 describe el principio de una máquina cuyo funcionamiento consiste, en primer lugar, en hacer pasar una película de polímero a través de una máquina de termoformado para crear impresiones de semiesferas y, a continuación, cortar esta película en tiras paralelas para alimentar módulos de producción de bolas. En realidad, el módulo de producción se organiza en torno a una plataforma giratoria que realiza las siguientes tareas:

- Dos tiras de semiesferas alimentan la primera estación, que coloca 4 semiesferas en orificios circulares situados en un cuadrado.
- A continuación, las 4 semiesferas se llenan con la formulación de pintura mediante boquillas de alimentación conectadas a un alimentador principal.
- 5 • A continuación, los 2 hemisferios exteriores se voltean sobre los 2 hemisferios interiores mediante ventosas montadas en brazos articulados.
- La primera bola se suelda por ultrasonidos y la presión ejercida simultáneamente sobre la circunferencia la corta y libera la bola del esqueleto de película polimérica.
- La segunda bola se somete al mismo procedimiento.
- 10 • cada bola es expulsada hacia un recuperador

Se ha comprobado que el rendimiento de las bolas correctamente selladas mediante este procedimiento no supera el 50%. Cuando la formulación tiene un bajo coste, como una pintura al agua, esto puede ser tolerable, pero cuando la formulación contiene ingredientes activos microencapsulados con un alto valor añadido, esto extingue cualquier posibilidad de desarrollo industrial.

- 15 En ciertas realizaciones o aplicaciones, las bolas representan una forma de dosis unitaria, entre otras, destinadas al almacenamiento, transporte y entrega o incluso liberación de uno o más principios activos farmacéuticos o fitofarmacéuticos en un punto determinado, por ejemplo.

20 Cuando hablamos de dosis unitaria, nos referimos, al igual que en el ámbito farmacéutico cuando hablamos de forma galénica, a una composición que comprende una envoltura, que protege una formulación del exterior, que contiene una cantidad predeterminada de dicha formulación, con o sin principio activo, y que está destinada a ser administrada en un punto determinado en un momento deseado.

25 Tales formas de dosis unitarias deben, por lo tanto, preservar la formulación interna, ya sea pintura o una formulación que comprenda un principio activo. La construcción de estas formas de dosis unitarias debe permitir que sean manipuladas, almacenadas y transportadas de tal manera que se preserve la formulación así contenida, permitiendo al mismo tiempo una dispensación fácil o controlada y la liberación de la formulación contenida en el momento y lugar deseados.

30 Las formas de las dosis unitarias pueden ser esféricas, como es el caso de las bolas de paint-ball. Dicho esto, una forma esférica como ésta, aunque tiene ventajas porque puede utilizarse en un dispositivo de propulsión neumática, no es limitativa. También pueden preverse dosis unitarias de formas y geometrías diversas, como semiesféricas o cilíndricas. La forma vendrá dictada por el procedimiento de fabricación, que puede ser del tipo utilizado para las bolas de paint-ball antes mencionado, pero también por la aplicación: un proyectil se beneficiará de ser esférico, pero pueden utilizarse otras formas si las envolturas están destinadas a ser perforadas o rasgadas en un dispositivo ad hoc. Por ejemplo, una dosis unitaria también puede adoptar la forma de un cilindro lleno de una formulación adecuada y engarzado por soldadura en ambos extremos, por ejemplo.

35 La patente FR3018268A1 describe una etapa de termoformado a partir de una película, seguida de una etapa de relleno, soldadura y corte de la envoltura de las bolas.

Se ha comprobado que las bolas obtenidas mediante el procedimiento FR 3018268A1 presentaban una balística deficiente.

40 Por lo tanto, era necesario encontrar un nuevo material de envoltura, así como una geometría o conformación para obtener bolas biodegradables de buena calidad que no explotaran en el cañón y tuvieran una balística adecuada, permitiendo al mismo tiempo rendimientos que permitieran el desarrollo industrial.

45 El documento US 2005/137332 describe un material que comprende una mezcla de 60-80% en peso de al menos un polímero biodegradable flexible (A) que tiene una temperatura de transición vítrea inferior a 0°C y 40-20% en peso de al menos un polímero biodegradable rígido (B) que tiene una temperatura de transición vítrea superior a 10°C. Este material se destina principalmente al moldeo por inyección de artículos o a la extrusión o calandrado de películas o láminas. En este documento no se describe ninguna dosis unitaria que contenga una formulación acuosa.

Breve descripción de la invención

50 Para resolver todos estos problemas, el solicitante ha descubierto que es posible utilizar un material biodegradable novedoso para la fabricación de formas de dosis unitarias para contener, almacenar, conservar, transportar y dispensar una formulación acuosa; este es el primer objeto de la invención. Además de su naturaleza biodegradable, este material se caracteriza por un comportamiento elástico para soportar temperaturas de almacenamiento próximas a 0°C sin que las dosis unitarias se rompan, y por un comportamiento frágil para que las dosis unitarias puedan romperse fácilmente en el momento de su utilización, a temperatura ambiente, con el fin de liberar la formulación contenida. Esto significa que pueden explotar al entrar en contacto con el sustrato sobre el que se proyectan mediante un dispositivo de propulsión neumática, por ejemplo, a temperatura ambiente. Alternativamente, como el material es biodegradable,

55

una dosis unitaria de acuerdo con la invención puede colocarse en el lugar deseado, expuesta al aire y a la luz. La envoltura se descompondrá, liberando la formulación de relleno, que puede contener un principio activo que se liberará a continuación, en particular según una cinética de difusión controlada, en función de la composición de la formulación. Además, la dosis unitaria puede ser manipulada por un usuario que puede romper la envoltura, aplastándola o rasgándola, en el momento deseado, para liberar la formulación de relleno.

El material de la envoltura de las dosis unitarias de la invención contiene por tanto un polímero biodegradable con una temperatura de transición vítrea inferior a 0°C y un polímero termoplástico biodegradable con una temperatura de transición vítrea elevada, de naturaleza quebradiza. El material de la envoltura también puede incluir una carga mineral y aditivos para facilitar su procesamiento.

Sorprendentemente, en el caso de las dosis unitarias esféricas reivindicadas, bolas por ejemplo, la invención permite remediar los problemas de mala soldadura y fragilidad en el almacenamiento de las bolas obtenidas según un procedimiento del estado de la técnica como el descrito en el documento FR3018268A1. Este descubrimiento permite mejorar el rendimiento de las bolas estables en almacenamiento con buenas propiedades balísticas.

Descripción detallada de la invención

En aras de una lectura clara de la descripción de la invención, es importante recordar en primer lugar las siguientes definiciones:

- Polímero biodegradable: cadena de monómeros, derivada o no de la biomasa, que puede descomponerse mediante compostaje. Existen dos tipos de compostaje: el compostaje industrial, en el que la temperatura se mantiene artificialmente a más de 50°C y los microorganismos se seleccionan por su capacidad para degradar el polímero objetivo, y el compostaje natural.
- Polo: si consideramos que la soldadura de las bolas o esferas corresponde al ecuador, se define un polo para la bola o esfera como para la tierra.
- Compuesto: este término se refiere a una mezcla física de polímeros, cargas y aditivos. Los compuestos se obtienen generalmente en forma granulada mezclando todos los componentes bajo calor, seguido de extrusión y granulación.
- Ingrediente activo: molécula activa, como una feromona, un perfume o un insecticida, por ejemplo, contenida en la formulación acuosa y que puede estar encapsulada. La encapsulación puede lograrse en microcápsulas como, por ejemplo, las descritas en las patentes US8524260, US2010/278925A1, WO2009/007810A1, WO2014/096622A1, US6248364B1, WO2012/095444A2, WO99/56541.
- Dosis unitaria: en el contexto de la presente invención, esta expresión se refiere a un objeto unitario sólido o semisólido formado por una envoltura que encierra una cantidad específica predeterminada de una formulación acuosa más o menos fluida o líquida, dicha formulación puede contener al menos un principio activo, eventualmente encapsulado. Esta formulación también puede ser una pintura en fase acuosa.

Según una primera realización, la presente invención se refiere por tanto a una dosis unitaria para almacenar, transportar, dispensar o liberar una formulación acuosa, comprendiendo dicha dosis unitaria una envoltura que encierra dicha formulación acuosa, comprendiendo dicha envoltura un material que comprende una mezcla de dos polímeros biodegradables A y B, tales como :

- el polímero biodegradable A es un polímero termoplástico con una temperatura de transición vítrea inferior a 0°C y
- el polímero biodegradable B es un polímero termoplástico con una temperatura de transición vítrea superior a 50°C, siendo dicha dosis unitaria en forma de esfera que comprende dos polos y una zona ecuatorial,
- la zona ecuatorial, donde se fusionan los dos hemisferios, y
- la envoltura tiene al menos una línea circunferencial de debilitamiento, o incluso dos líneas circunferenciales de debilitamiento en particular, situadas entre la zona ecuatorial y uno o ambos polos.

La envoltura de la dosis unitaria de la invención comprende así una línea de atenuación circunferencial situada entre la zona ecuatorial y uno de los polos. Ventajosamente, la envoltura de la dosis unitaria según la invención comprende dos líneas circunferenciales de atenuación, cada una situada entre la zona ecuatorial y uno de los polos.

Según una realización, la envoltura puede comprender más de dos líneas de debilitamiento circunferenciales y estas líneas de debilitamiento están situadas entre la zona ecuatorial y uno de los polos o entre la zona ecuatorial y los dos polos. De modo que un hemisferio de la dosis de forma esférica puede comprender una o más líneas de debilitamiento circunferenciales situadas como se ha descrito anteriormente. Ventajosamente, los dos hemisferios pueden incluir cada uno una o más líneas circunferenciales de debilitamiento.

Según una segunda realización, la invención se refiere a una dosis unitaria caracterizada porque :

- el polímero A se selecciona del grupo que comprende la policaprolactona, los poliésteres de succinato, los poliésteres de ácido adípico, sus copolímeros y sus mezclas;
- el polímero B se selecciona del grupo de los polilactidas.

5 Según otra realización de la invención, el poliéster de succinato se selecciona del grupo que comprende poli(butilen adipato), poli(butilen succinato), copoli (butilen succinato adipato) y mezclas de los mismos.

En una realización de la invención, la dosis unitaria según la invención se caracteriza porque:

- La cantidad de polímero A, en % en peso de la envoltura, está comprendida entre el 50 y el 95%, particularmente entre el 60 y el 95%, más particularmente entre el 70 y el 95%;
- La cantidad de polímero B, en % en peso de la envoltura, está comprendida entre el 5 y el 50%, particularmente entre el 5 y el 30%, y aún más particularmente entre el 5 y el 20%.

Un método de evaluación de las propiedades mecánicas de los materiales consiste en estudiar su reacción en reómetros que miden el módulo de Coulomb complejo, cuya componente real G' corresponde al comportamiento elástico, mientras que su componente imaginaria G'' corresponde a la componente viscosa del módulo.

15 Según una realización particular, el módulo elástico G' del material, a una frecuencia de 1 Hz y una deformación impuesta de 0,1%, y a 40°C, es inferior a 100 MPa, particularmente inferior a 70 MPa, inferior a 50 MPa, particularmente inferior a 30 MPa, particularmente aún inferior a 20 MPa, o incluso inferior a 10 MPa.

Por lo tanto, el módulo G' del material de la envoltura puede estar comprendido entre 5 y 100 MPa, entre 10 y 90 MPa, entre 20 y 70 MPa, o incluso entre 20 y 65 MPa.

20 En una realización, la invención también se refiere a una dosis unitaria como la definida anteriormente, caracterizada porque la envoltura comprende una carga mineral en una cantidad comprendida entre el 0 y el 10% en peso de la envoltura.

25 La carga mineral comprende sustancias de origen generalmente natural que son insolubles en la formulación acuosa de la dosis unitaria de la invención. Esta carga mineral puede seleccionarse del grupo formado por carbonatos de calcio (naturales o precipitados) y/o carbonatos de magnesio, sulfato de bario, sílices, silicatos, aluminosilicatos como el talco o el caolín y sus mezclas.

La presente descripción describe una dosis unitaria según una de las realizaciones precedentes, caracterizada porque tiene forma esférica, semiesférica, cilíndrica, semicilíndrica, cónica, troncocónica, oblonga, cúbica, paralelepípedica u ovoide.

30 La dosis según la invención es particularmente adecuada para su uso en un dispositivo de propulsión del tipo pistola o fusil de paint-ball o tirachinas.

Para aplicaciones lúdicas, la dosis unitaria esférica, similar a una bola de paint-ball, contiene una formulación acuosa del tipo de pintura a base de agua utilizada habitualmente en tales aplicaciones.

Alternativamente, la formulación acuosa contenida en la dosis unitaria según la invención puede ser una formulación que contenga un principio activo, en particular un principio activo encapsulado.

35 Según una modalidad particular, la formulación acuosa contenida en la dosis unitaria según la invención puede ser una formulación acuosa de pintura. Entre los ejemplos de formulaciones acuosas de pintura se incluyen las formulaciones acuosas de pintura sin látex que comprenden un espesante de origen natural o sintético, combinado con una carga mineral y un pigmento. Un espesante natural puede seleccionarse del grupo formado por derivados de la celulosa, gomas, gelatina y mezclas de los mismos. En particular, puede ser hidroxixelulosa o sus derivados, goma guar, goma arábiga, gelatina comestible o mezclas de las mismas. Puede seleccionarse un espesante sintético del grupo formado por emulsiones hinchables en medio alcalino (alkali swellable emulsion, o ASE y HASE en inglés) o espesantes de uretano del tipo HEUR (por hydrophobic ethoxylated urethanes).

Ventajosamente, cada línea de debilitamiento circunferencial comprende, o consiste, en una reducción del espesor de la envoltura.

45 Una línea de debilidad, en el contexto de la presente invención, es una zona de la envoltura de la dosis unitaria de la invención que presenta una debilidad estructural y que determina así una zona de ruptura predeterminada cuando se somete a un esfuerzo mecánico.

Dicha tensión mecánica puede ser un impacto cuando la dosis unitaria se propulsa a gran velocidad mediante un dispositivo de propulsión neumática del tipo de las pistolas de paint-ball.

50 También puede aplicarse una tensión mecánica mediante presión con un dedo u otro objeto romo o puntiagudo, o incluso con una herramienta adecuada, provocando la ruptura de la envoltura y la liberación acuosa.

- Una línea de debilitamiento puede ser una reducción del espesor de la envoltura, un estriado continuo o discontinuo en la superficie interna o externa de la envoltura. Este ranurado puede ser periférico o en un lado de la dosis unitaria. Una línea de debilitamiento también puede ser una o más zonas de debilitamiento, basadas en el principio de que la envoltura conserva su integridad para preservar la formulación acuosa durante el transporte y el almacenamiento, pero
- 5 tiene una propensión localizada a rasgarse bajo tensión mecánica.
- Aún más particularmente, según la invención, cuando cada línea circunferencial de atenuación comprende, o consiste, en una reducción del espesor de la envoltura de la dosis unitaria según la invención, la reducción del espesor de la envoltura es tal que el espesor de la envoltura es del orden del 20 al 60%, en particular del 30 al 50%, de aquel en la zona ecuatorial y del 60 al 80%, en particular del 65 al 75%, de aquel en los polos.
- 10 Como se ha explicado, esto implica una reducción del espesor de la envoltura en una zona circunferencial situada entre el ecuador, o zona de soldadura ecuatorial, y cada polo.
- Típicamente, el espesor de la envoltura en la zona de soldadura ecuatorial está comprendido entre 250 y 1000 μm , particularmente entre 300 y 800 μm , y aún más particularmente entre 400 y 600 μm .
- 15 Típicamente, el espesor de la envoltura en los polos está comprendido entre 100 y 600 μm , particularmente entre 200 y 500 μm , y aún más particularmente entre 250 y 350 μm .
- Según una realización, la relación en peso de la envoltura/formulación acuosa de relleno está comprendida entre 1:20 y 1:200.
- 20 Según una realización particular, la invención se refiere a una dosis unitaria según una de las realizaciones precedentes, caracterizada porque la formulación acuosa comprende un principio activo seleccionado entre compuestos semioquímicos, compuestos insecticidas, compuestos fungicidas, moléculas odorantes y mezclas de los mismos. Las moléculas olorosas pueden ser moléculas de marcaje olfativo, como las feromonas animales.
- Ventajosamente, la dosis unitaria según la invención se caracteriza porque el principio activo semioquímico se selecciona entre feromonas de insectos o de mamíferos, en particular feromonas de insectos. Ventajosamente, la feromona se selecciona del grupo de las feromonas de insectos de cadena grasa, en particular una feromona sexual
- 25 de la polilla procesionaria del pino, la polilla procesionaria del roble, la polilla del boj, la polilla bombyx y la polilla del bacalao.
- La viscosidad de la formulación se selecciona de modo que la formulación sea suficientemente fluida para ser dosificable en las semiesferas y suficientemente elástica para que las semiesferas puedan girarse unas sobre otras sin verter la formulación.
- 30 En particular, la formulación acuosa de una dosis unitaria según la invención es del tipo emulsión "aceite en agua" en la que la fase acuosa comprende un agente gelificante y la fase grasa comprende una matriz constituida por una mezcla de aceite y/o cera y principio activo, en particular una feromona.
- Dicha formulación se describe en detalle en la solicitud EP3352568.
- 35 En particular, la relación en peso entre el aceite y/o la cera y el principio activo, en particular una feromona, en la fase grasa está comprendida entre 70/30 y 99,5/0,5, más particularmente entre 80/20 y 98/2.
- El relleno de las dosis unitarias según la invención comprende o consiste en una formulación acuosa que permite liberar lentamente el principio o principios activos, en particular la feromona o feromonas. Esta formulación acuosa comprende, o consiste, en una emulsión de tipo aceite en agua que comprende del 20 al 70% en peso de fase acuosa y del 80 al 30% en peso de una fase grasa dispersa que comprende, o consiste, en una matriz a base de cera natural biodegradable y/o aceite natural en la que se incorpora(n) el(los) principio(s) activo(s), en particular feromonas destinadas a controlar el comportamiento de plagas, como los insectos.
- 40 La estabilidad de la emulsión en fase acuosa está garantizada por la presencia de un agente gelificante o modificador reológico soluble en agua. El agente gelificante, o modificador reológico, ayuda a aumentar la viscosidad de la fase acuosa de relleno para que no se disperse cuando el proyectil estalle al impactar. La naturaleza del gelificante hidrosoluble no es crítica en sí misma, siempre que sea compatible con la viscosidad deseada y con el principio activo, en particular la feromona, contenido en la fase grasa. El agente gelificante soluble en agua o modificador reológico puede seleccionarse entre polisacáridos o del grupo que comprende éteres de celulosa, poliuretanos o copolímeros de tipo HASE.
- 45 Ejemplos de éteres de celulosa son metilcelulosa, hidroximetilcelulosa, hidroxietilcelulosa, hidroxipropilcelulosa, hidroxietilmetilcelulosa, hidroxipropilmetilcelulosa y carboximetilcelulosa.
- 50 Se recuerdan los polímeros de tipo HASE: (hydrophobically modified alkali swellable emulsion) son copolímeros de ácido (met)acrílico y de acrilato de alquilo producidos por polimerización radical en emulsión, que tienen la propiedad

de volverse hidrosolubles y de modificar la reología del agua cuando se neutralizan con una base como el hidróxido de sodio o el amoníaco, pero cuya composición incluye también macromonómeros hidrófobos.

Finalmente, es también un modo de realización de la presente invención proporcionar un uso de una dosis unitaria según uno de los modos de realización precedentes, para la protección de una parcela contra una plaga que comprende el suministro de una dosis unitaria según la invención en la que el fluido acuoso comprende al menos un compuesto activo con respecto a dicha plaga y el posicionamiento de la dosis unitaria en un punto de la parcela para asegurar la difusión del compuesto activo.

El uso de una dosis unitaria según la invención también se caracteriza porque la difusión del compuesto activo se consigue mediante la biodegradación de la envoltura de la dosis unitaria.

El uso de una dosis unitaria según la invención también se caracteriza porque el compuesto activo se difunde abriendo la envoltura de la dosis unitaria simultáneamente o antes de su colocación.

Alternativamente, e igual de ventajosamente, puede utilizarse una dosis unitaria de acuerdo con la presente invención, caracterizada porque el compuesto activo se difunde proyectando la dosis unitaria sobre un soporte sólido para romper la envoltura de la dosis unitaria. Esta rotura se produce por el impacto a alta velocidad de la dosis unitaria contra un obstáculo duro, como el tronco de un árbol o una rama.

Además, dada la biodegradabilidad de los materiales de la envoltura, una dosis unitaria de acuerdo con la invención puede colocarse en cualquier punto de una parcela a proteger. Como resultado, el tiempo, el oxígeno y la luz producen sus efectos, la envoltura se degradará rápidamente y liberará la formulación acuosa contenida, que podrá liberar el ingrediente o ingredientes activos, si los hubiera.

La proyección de dosis unitarias según la invención permite crear tantos puntos de difusión de un principio activo, como una feromona por ejemplo, en una parcela agrícola o forestal, como un bosque o una zona arbolada o cultivada, como impactos haya. Una alta densidad de impactos combinada con la liberación controlada del ingrediente activo, como una feromona por ejemplo, por cada difusor crea una nube de ingrediente activo, en particular una feromona. La liberación de la feromona impide que el ciclo reproductivo del insecto se desarrolle correctamente. Esta perturbación contribuye a reducir la población de plagas y, por tanto, a proteger los árboles y los cultivos de los daños que causan.

Sorprendentemente, el solicitante ha desarrollado un procedimiento que permite obtener dosis unitarias esféricas perfectamente estancas según la invención con un alto rendimiento. Este procedimiento se caracteriza por una etapa de termoformado de las semiesferas para obtener una distribución ventajosa del material plástico. El solicitante ha comprobado que resulta especialmente ventajoso un espesor de la envoltura en la zona comprendida entre cada polo y la zona ecuatorial comprendido entre el 20% y el 60%, en particular entre el 30% y el 50%, del espesor en la zona ecuatorial y entre el 60% y el 80%, en particular entre el 65% y el 75%, del espesor en el polo. Así, el espesor de la pared de las esferas varía de modo que el espesor de la zona de soldadura ecuatorial se sitúa entre 300 y 800 micras, el espesor en los polos se sitúa entre el 40% y el 70% del espesor de dicha zona de soldadura ecuatorial, y el espesor entre la zona de soldadura ecuatorial y el polo, es decir, la zona circunferencial de debilitamiento, se sitúa entre el 20 y el 60% del espesor de la zona de soldadura ecuatorial.

Un segundo paso consiste en soldar los 2 hemisferios utilizando una técnica de soldadura conocida por el experto, por ejemplo utilizando un yunque y un sonotrodo como se describe en el documento FR3018268A1.

Las propiedades reológicas de los nuevos materiales biodegradables de la envoltura de las dosis unitarias según la invención permiten, durante la etapa de termoformado, lograr la distribución del material según los criterios definidos anteriormente.

Además, siguiendo este nuevo procedimiento, el nuevo material de la invención mejora significativamente la calidad de la soldadura debido a su componente elástico que fluye en cuanto aumenta la temperatura, optimizando así el contacto entre las superficies a soldar.

Además, la presencia de un polímero con una baja temperatura de transición vítrea se traduce en una mayor resistencia al alargamiento, lo que permite cortar la bola de la espina dorsal del polímero sin riesgo de desgarrar la soldadura.

Gracias a todas estas innovaciones, el usuario de bolas de pintura tiene menos probabilidades de ver explotar las bolas en el propulsor y verá cómo los trozos de plástico vinculados a la aplicación de la bola en la naturaleza se degradan de forma natural.

Una última ventaja de las bolas fabricadas mediante este procedimiento es la forma en que se rompen al impactar. La naturaleza dúctil del material evita las explosiones generadoras de niebla y permite depositar formulaciones acuosas de forma casi cuantitativa sobre los sustratos objetivo.

Para ilustrar mejor la invención, el solicitante ha elaborado los siguientes ejemplos

Ejemplos

Materiales:

Principios activos contenidos en formulaciones acuosas de microcápsulas:

5 Los principios activos contenidos en las bolas de paint-ball, fabricadas según el procedimiento de la invención, están formulados según los principios de la invención de la patente WO2016131883A1.

10 Se presentan en forma de suspensión acuosa de micropartículas que contienen el principio activo. Las micropartículas consisten en una envoltura sólida basada en un copolímero acrílico, que rodea un núcleo compuesto por una mezcla de aceite, cera y principio activo. Una vez evaporada el agua, la suspensión acuosa de micropartículas se deposita sobre un soporte (haciendo estallar la bola en la copa de los árboles, por ejemplo) en forma de película capaz de difundir el principio activo de manera controlada en el tiempo.

Se han probado varios tipos de ingredientes activos en el contexto de la presente invención:

- feromonas que son: compradas a fabricantes industriales, o fabricadas por M2i Development mediante procedimientos conocidos. En el caso de los productos sintetizados por M2i, su caracterización se valida mediante un análisis comparativo con una muestra de referencia utilizando cromatografía en fase gaseosa.
- 15 • insecticidas o fungicidas de biocontrol, que se compran a fabricantes industriales. Por ejemplo, el spinosad, sustancia microbiana de origen natural autorizada para el biocontrol, procedente de Corteva.
- moléculas olorosas utilizadas para el marcaje olfativo.

Polímeros biodegradables utilizados para las envolturas de las bolas:

Aprovisionamiento:

20 Se han producido varias mezclas o compuestos basados en polímeros biodegradables.

Los siguientes polímeros :

- Polilactida de alto peso molecular (PLA)
- Polibutileno co(Succinato/Adipato) (PBSA)
- Succinato de polibutileno (PBS)

25 y sus mezclas se adquirieron a diversos fabricantes como Végéplast®, Natureplast®, Résinex®, en forma de gránulos extrudibles.

Biodegradabilidad de las mezclas :

30 La biodegradabilidad, en un compostador industrial o de forma natural, de los compuestos de base que forman la mezcla está certificada por los diferentes productores, según diferentes normas (por ejemplo EN 13432) en función del origen de los productos o de la localización de los fabricantes en cuestión.

La biodegradabilidad de los compuestos se está estudiando actualmente, pero debería derivarse naturalmente de la biodegradabilidad de los compuestos de base, aunque se sabe que puede modificarse potencialmente en función de las mezclas realizadas (positiva o negativamente).

35 La adición de aditivos (cargas minerales o vegetales, auxiliares de conformación, etc.) también puede variar el tiempo medio de destrucción por biodegradación, en particular por hidrólisis (Floriane Freyermouth. Estudio y modificación de las propiedades del poli(succinato de butileno), un poliéster de origen biológico y biodegradable. Materiales. INSA Lyon, 2014. Francés. NNT : 2014ISAL0009. tel-01135306). Pero desde el punto de vista químico, estas mezclas de polímeros biodegradables, a diferencia de los polímeros oxodegradables, no suelen descomponerse en partículas nocivas para el medio ambiente.

40 Análisis reológico de polímeros :

Para orientar la elección de las mezclas de polímeros biodegradables que se utilizarán en el procedimiento según la invención, se caracterizan sus propiedades mecánicas en función de la temperatura mediante análisis mecánico dinámico (AMD).

45 Las mediciones de análisis DMA (Dynamical Mechanical Analysis) se realizan en un instrumento MCR301 de Anton Par de la empresa Canoé@.

Se utiliza una geometría de plano paralelo con un diámetro de 25 mm y una separación de 1 mm para analizar la muestra desde el estado viscoso al estado sólido. La muestra a caracterizar (en estado sólido) se moldea directamente en el sistema a 220°C

Las curvas DMA de enfriamiento del polímero se obtienen aplicando a la muestra una carga dinámica oscilatoria de frecuencia 1Hz, con una rampa de temperatura de $-2^{\circ}\text{C}/\text{min}$, una frecuencia de 1Hz y una deformación impuesta de 0,1% (valor que garantiza la deformación lineal del material, es decir que la deformación del material es proporcional a la carga). A continuación, la muestra así cargada se enfría de 200°C a 30°C .

5 Se pueden observar varias zonas en las curvas DMA obtenidas:

1. A altas temperaturas, una primera zona característica del estado fundido caracteriza la viscosidad del producto a estas temperaturas, y está directamente vinculada a la capacidad de transformación del polímero; para cada mezcla, se deduce un módulo viscoso a partir de esta primera parte de la curva.

10 2. Aparece entonces una zona de cohesión creciente, para la que se determina la temperatura a la que se alcanza el criterio de Dahlquist ($G'=105\text{ Pa}$). Esta temperatura se conoce como temperatura de cohesión T_p .

3. Por último, se determina el nivel del módulo de cizallamiento complejo G^* a temperatura ambiente ($<50^{\circ}\text{C}$), que refleja la resistencia mecánica del producto.

Extrusión-Calandrado :

15 Los gránulos de polímero fueron extruidos y calandrados en una línea de extrusión Khune de tipo K105, co-extrusión K60 con calandras horizontales y matriz Carraro. Capacidad total 800 kg/h (para las pruebas se utilizó únicamente la extrusora).

Una vez optimizados los parámetros de temperatura y velocidad, los compuestos se extruyen y calandran de forma correcta y reproducible. A continuación, es posible ajustar el grosor de la película obtenida. Los espesores de las películas extruidas se aproximan a $450\mu\text{m}$, con un máximo de $500\mu\text{m}$.

20 Termoformado de nuevas mezclas y formación de semiesferas:

Se utiliza una máquina de termoformado para formar las tiras de semiesferas utilizadas en los módulos de relleno-soldadura-corte.

La máquina de termoformado es un prototipo de máquina de termoformado equipada con :

- dos hornos, uno inferior y otro superior, un molde negativo con sistema de vacío,
- 25 • punzonado mecánico basado en el principio de una abrazadera lateral montada en resorte,
- corte continuo con cuchillas circulares.

Por último, para el conformado, los parámetros modificables son las temperaturas de los hornos y el índice de tiempo de calentamiento.

30 Para la distribución del material, es posible ajustar la carrera de los punzones y/o utilizar el tiempo de retardo de succión.

Ejemplo 1 (no de la invención) : Ilustración de los problemas de baja rentabilidad y degradación durante el almacenamiento de bolas de paint-ball a base de polímeros oxodegradables:

35 Se han fabricado bolas que contienen formulaciones acuosas de microcápsulas según el procedimiento descrito en el documento FR3018268A1. La envoltura de estas bolas estaba hecha de polipropileno oxodegradable. Al final de la producción, estas bolas se almacenaron en bolsas de aluminio selladas, protegidas de la luz en una cámara frigorífica ($T^{\circ}\approx 8^{\circ}\text{C}$).

El porcentaje de bolas de buena calidad en relación con la cantidad teórica de bolas esperada fue de aproximadamente 30.

40 Justo después de finalizar la producción, se realizaron pruebas balísticas con estas bolas, en particular para comprobar el porcentaje de bolas que explotaban en el cañón. El porcentaje de bolas que explotaban en el cañón se midió en torno al 20%.

45 Dos años más tarde, se realizó la misma prueba balística con una muestra de 100 bolas. el 50% de estas bolas explotaron en el cañón, lo que demuestra un claro deterioro de las propiedades mecánicas del polímero oxodegradable a pesar de las precauciones tomadas para su almacenamiento. Además, muchas de las bolas habían perdido su contenido, lo que significa que no eran completamente estancas.

Ejemplo 2: Selección de materiales para un nuevo polímero biodegradable

Puesto que se trataba de sustituir una película de polipropileno oxodegradable, se realizaron curvas reológicas DMA, inicialmente sobre el polipropileno oxodegradable utilizado como referencia y después sobre los nuevos materiales biodegradables.

5 La curva DMA para el polipropileno oxodegradable muestra que este producto tiene un punto de cohesión en torno a 132°C. El módulo de cizallamiento complejo es de unos 20 MPa y la meseta viscosa es del orden de $3 \cdot 10^{-2}$ MPa.

Por lo tanto, elegimos probar los siguientes polímeros en proporciones variables en una extrusora de doble tornillo equipada con un granulador:

- 10
- Poliacido de alto peso molecular (PLA)
 - Polibutileno co(Succinato/Adipato) (PBSA)
 - Succinato de polibutileno (PBS)

Para mejorar la miscibilidad de los polímeros y modular la rigidez de los materiales obtenidos, se añadió entre 0 y 10% de carga mineral (talco) a algunos de estos compuestos.

Para algunas mezclas, se han utilizado combinaciones de aditivos desmoldeantes de tipo erucamida y bromamida.

Las características reológicas obtenidas son las siguientes:

15 [Tabla 1]

Nº de nuevo material	No de la invención	1	2	3	4	5
Compuesto 2	PP oxo	PLA (10%)	PLA (15%)	PLA (15%)	PLA (20%)	PLA (50%)
Compuesto 1	/	PBSA (88%)	PBSA (82,5%)	PBS (82,5%)	PBSA (77%)	PBS (50%)
Carga mineral	/	Talco (1%)	Talco (1,5%)	Talco (1,5%)	Talco (2%)	Talco (0%)
Tg del compuesto 1	-5	-45	-45	-32	-32	-45
Tg del compuesto 2	/	63	63	63	63	63
Temperatura de aumento de la cohesión	132	63	63	98	63	93
Módulo de cizallamiento complejo G* (MPa)	40	20	30	10	80	35
Módulo viscoso tras la decohesión (140°C) (kPa)	20	20	10	30	20	2

Esta tabla ilustra que los nuevos materiales según la invención tienen todos :

- 20
- una temperatura de transición vítrea muy inferior a 0°C, lo que confiere al producto un cierto carácter elastomérico aunque las temperaturas de almacenamiento sean próximas a 0°C.
 - Su módulo de cizallamiento complejo G* es superior o igual a 10 MPa, lo que confiere a la bola una rigidez suficiente para resistir el almacenamiento mecánico y la fractura por impacto.

Ejemplo 3: Ejemplo de fabricación de semiesferas por termoformado para el nuevo material nº 5

El equipo descrito anteriormente se utiliza para termoformar el material nº5 que contiene un 50% de PLA y un 50% de PBS.

25 Después de la extrusión-calandrado, como se ha descrito anteriormente, las anchuras obtenidas son en forma de tiras con una anchura de 500 mm +/- 5 y un espesor de 450µ. El material es flexible, suave y de color blanco ligeramente nacarado.

El termoformado de las semiesferas se realizó en la máquina de termoformado descrita anteriormente.

Los ajustes de temperatura (°C) utilizados son los siguientes:

[Tabla 2]

	Hornos inferiores	Hornos superiores	Herramienta inferior	Herramienta superior	Ambiente
Muestra nº5	175	175	33	35	26

- 5 Los parámetros de ajuste de la máquina de termoformado son :

[Tabla 3]

	Tiempo de mantenimiento en s	Retraso de aspiración en ms	Duración del ciclo en s
Muestra nº5	3	400	4,5
Muestra nº5	3	200	4,5

Ejemplo 4: ejemplo de ajuste de los módulos de soldadura para controlar la formación de las bolas con el nuevo material biodegradable nº 5

- 10 Una vez termoformadas las semiesferas, se rellenan con la formulación que contiene el principio activo seleccionado, a continuación se lleva a cabo la etapa de soldadura y finalmente se corta el producto según el procedimiento descrito en la presente invención.

Para el nuevo polímero nº5, los ajustes que permiten obtener bolas de muy buena calidad (sin fugas, buena balística) son los siguientes:

- 15 **Tabla de parámetros de soldadura**

[Tabla 4]

Polímero	Energía	Fuerza
Muestra nº 5	120 julios	19,63 daN

Ejemplo 5: Fabricación de bolas repelentes

- 20 Este ejemplo ilustra la fabricación de bolas de paint-ball que contienen una formulación en la que el principio activo es el alfa-pineno, conocido por el experto en la materia como repelente contra ciertos insectos (procesionaria del pino, por ejemplo).

Una formulación que contiene 0,41% en peso de alfa-pineno se prepara como se ha indicado anteriormente. La mezcla de polímeros n.º 5 se utiliza para formar la envoltura de las bolas.

- 25 A partir de 139 kg de formulación a base de alfa-pineno, se fabrican bolas que contienen una media de 2,35 g de formulación cada una. El número de bolas de buena calidad obtenidas fue de 45656, frente al objetivo teórico de número de bolas de 59148. Se obtiene así un rendimiento de feromonas del 77%, frente a menos del 50% con el procedimiento anterior (véase el ejemplo 1 fuera de la invención). Además, las pruebas balísticas con una pistola de bolas de paint-ball demostraron que ninguna bola explotaba en el cañón justo después de la fabricación de dichas bolas y que las trayectorias de las bolas eran correctas.

- 30 Estas bolas se almacenaron en bolsas de aluminio selladas a T=8°C. Al cabo de un año, se realizó una nueva prueba balística con una pistola de paint-ball. Una vez más, y contrariamente a los resultados obtenidos con el procedimiento de la patente FR3018268A1 ninguna bola explotó en el cañón.

Ejemplo 6: Fabricación de bolas con otros principios activos.

- 35 Se utiliza un procedimiento idéntico al del ejemplo 5 para la fabricación de proyectiles tipo bola que contienen la feromona de la procesionaria del pino, la feromona de la polilla del bacalao, un insecticida de piretro y un insecticida spinosad, a concentraciones en % en peso en la formulación de relleno de 4%, 4%, 0,6% y 0,6%, respectivamente.

Los proyectiles obtenidos son estables cuando se almacenan, no explotan en el cañón y tienen una balística mucho mejor, lo que significa que pueden dispararse con mayor precisión. Los rendimientos de número de bolas de buena calidad en relación con el número teórico de bolas obtenidas para estas diferentes campañas de producción superaron el 90%.

REIVINDICACIONES

1. Dosis unitaria para almacenar, transportar, dispensar o liberar una formulación acuosa, comprendiendo dicha dosis unitaria una envoltura que encierra dicha formulación acuosa, y que se presenta en forma esférica que comprende dos polos y una zona ecuatorial, correspondiendo la zona ecuatorial a una soldadura de dos hemisferios, **caracterizada porque** dicha envoltura comprende un material que comprende una mezcla de dos polímeros biodegradables A y B, tales que:
 - el polímero biodegradable A es un polímero termoplástico con una temperatura de transición vítrea inferior a 0°C y
 - el polímero biodegradable B es un polímero termoplástico con una temperatura de transición vítrea superior a 50°C, y
 - la envoltura tiene al menos una línea circunferencial de debilitamiento, o incluso dos líneas circunferenciales de debilitamiento en particular, situadas entre la zona ecuatorial y uno o ambos polos.
2. Dosis unitaria según la reivindicación 1, **caracterizada porque**:
 - el polímero A se selecciona del grupo que comprende policaprolactona, poliésteres de succinato y sus mezclas;
 - el polímero B se selecciona del grupo que comprende polilactidas.
3. Dosis unitaria según la reivindicación 2, **caracterizada porque** el poliéster de succinato se selecciona del grupo que comprende succinato de polibutileno, poli(butilen succinato), coPoly (butilén succinato adipato) y mezclas de los mismos.
4. Dosis unitaria según una de las reivindicaciones precedentes, **caracterizada porque** :
 - La cantidad de polímero A, en % en peso de la envoltura, está comprendida entre el 50 y el 95%, particularmente entre el 60 y el 95%, más particularmente entre el 70 y el 95%;
 - La cantidad de polímero B, en % en peso de la envoltura, está comprendida entre el 5 y el 50%, particularmente entre el 5 y el 30%, y aún más particularmente entre el 5 y el 20%.
5. Dosis unitaria según una de las reivindicaciones precedentes, **caracterizada porque** el módulo de Young del material de la envoltura es superior a 5 MPa, particularmente superior a 10 MPa, más particularmente superior a 20 MPa.
6. Dosis unitaria según una de las reivindicaciones precedentes, **caracterizada porque** la envoltura comprende una carga mineral en una cantidad comprendida entre el 0 y el 10% en peso de la envoltura.
7. Dosis unitaria según una de las reivindicaciones precedentes, **caracterizada porque** cada línea de debilitamiento circunferencial comprende una reducción del espesor de la envoltura.
8. Dosis unitaria según la reivindicación 7, **caracterizada porque** la reducción del espesor de la envoltura es tal que el espesor de la envoltura es del orden del 20 al 60% del espesor en la zona ecuatorial y del 60 al 80% del espesor en los polos.
9. Dosis unitaria según una de las reivindicaciones precedentes, **caracterizada porque** la formulación acuosa comprende un principio activo seleccionado entre compuestos semioquímicos, compuestos insecticidas, compuestos fungicidas, moléculas odorantes y mezclas de los mismos.
10. Dosis unitaria según la reivindicación 9, **caracterizada porque** el principio activo semioquímico se selecciona entre feromonas de insectos o mamíferos, en particular feromonas de insectos.
11. Uso de una dosis unitaria según una de las reivindicaciones precedentes para la protección de una parcela contra una plaga que comprende el suministro de una dosis unitaria según una de las reivindicaciones precedentes en la que el fluido acuoso comprende al menos un compuesto activo contra dicha plaga y la colocación de la dosis unitaria en un punto de la parcela para asegurar la difusión del compuesto activo.
12. Uso según la reivindicación 11, **caracterizado porque** la difusión del compuesto activo se consigue por biodegradación de la envoltura de la dosis unitaria.
13. Uso según la reivindicación 11, **caracterizado porque** la difusión del compuesto activo se consigue por la realización de una abertura de la envoltura de la dosis unitaria simultáneamente o antes de su colocación.
14. Uso según la reivindicación 11, **caracterizado porque** la difusión del compuesto activo se consigue proyectando la dosis unitaria sobre un soporte sólido para asegurar la ruptura de la envoltura de la dosis unitaria.