(12) SOLICITUD INTERNACIONAL PUBLICADA EN VIRTUD DEL TRATADO DE COOPERACIÓN EN MATERIA DE PATENTES (PCT)

(19) Organización Mundial de la Propiedad Intelectual
Oficina internacional

(43) Fecha de publicación internacional
29 de enero de 2015 (29.01.2015)

WIPO | PCT

(10) Número de Publicación Internacional
WO 2015/011309 A1

(51) Clasificación Internacional de Patentes:
C09D 5/14 (2006.01) *A01N 25/00* (2006.01)

(21) Número de la solicitud internacional:
PCT/ES2014/070026

(22) Fecha de presentación internacional:
17 de enero de 2014 (17.01.2014)

(25) Idioma de presentación: español

(26) Idioma de publicación: español

(30) Datos relativos a la prioridad:
P201331114 23 de julio de 2013 (23.07.2013) ES

(72) Inventor; e
(71) Solicitante : **MATEO HERRERO, María Pilar** [ES/ES]; Plaza de España, 5, E-46007 Valencia (ES).

(74) Mandatario: **UNGRIA LÓPEZ, Javier**; Avenida Ramón y Cajal, 78, E-28043 Madrid (ES).

(81) Estados designados *(a menos que se indique otra cosa, para toda clase de protección nacional admisible)*: AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JP, KE, KG, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

(84) Estados designados *(a menos que se indique otra cosa, para toda clase de protección regional admisible)*: ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), euroasiática (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), europea (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

[Continúa en la página siguiente]

(54) Title: BIOCIDE COMPOSITION FOR CONTROLLING INVASIVE SPECIES AND PESTS, COATING PRODUCTS AND USE THEREOF

(54) Título : COMPOSICIÓN BIOCIDA PARA EL CONTROL DE PLAGAS Y ESPECIES INVASORAS, PRODUCTOS DE REVESTIMIENTO Y SU USO



FIG. 2b

(57) Abstract: The invention relates to a biocide composition for controlling invasive species in natural ecosystems and ecosystems influenced by humans, said composition acting as an insecticide, acaricide, molluscicide, algicide, fungicide, arthropod repellent, inhibitor of the synthesis of chitin and/or regulator of the juvenile hormone of insects. The composition comprises: at least one biocide of the organic or inorganic synthetic biocide type or of the natural plant- or mineral-based biocide type, at a percentage between 0.1% and 75%; and water at a percentage between 10% and 70%; coated with polymer and/or mineral binders, surrounding same in the form of a microcapsule, the percentage of polymer in the composition being between 1% and 50% (percentages by weight in relation to the total weight of the composition); and fillers representing between 0.01% and 40% of the total weight of the composition. The invention also relates to the coating products that can be formed by said biocide compositions depending on the formulation.

(57) Resumen:

[Continúa en la página siguiente]

WO 2015/011309 A1

Publicada:

— *con informe de búsqueda internacional (Art. 21(3))*

Una composición biocida para el control de especies invasoras de ecosistemas naturales e intervenidos por el ser humano con acción insecticida, acaricida, molusquicida, algicida, fungicida, repelente de artrópodos, inhibidora de la síntesis de la quitina y/o reguladora de la hormona juvenil de insectos, que comprende: al menos un biocida del tipo biocida de síntesis de origen orgánico o inorgánico, biocida natural de origen vegeta lo mineral en un porcentaje comprendido entre 0,1%y 75%; y agua en un porcentaje comprendido entre 10% y 70%; recubiertos por ligantes de naturaleza poliméricay/omineral,que los envuelve en forma de microcápsula, dicho polímeroestando comprendido en la composición en un porcentaje comprendido entre 1%y 50%(porcentajes en peso del peso total de la composición); y cargas entre0,01% y 40% del peso total de la composición. Asimismo, la invención engloba los productos de revestimiento que pueden ser dichas composiciones biocidas dependiendo de su formulación.

DESCRIPCIÓN

COMPOSICIÓN BIOCIDA PARA EL CONTROL DE PLAGAS Y ESPECIES INVASORAS, PRODUCTOS DE REVESTIMIENTO Y SU USO

SECTOR DE LA TÉCNICA

La presente invención se encuadra dentro del sector Químico, específicamente en el área de la fabricación de insecticidas y repelentes de especies invasoras y plagas, a nivel medioambiental, agrícola, ganadero y doméstico, por lo que es de aplicación en el campo de la Salud pública, la Agricultura y la Salud animal o vegetal.

ESTADO DE LA TÉCNICA

Especies invasoras son aquellos animales, plantas u otros organismos transportados e introducidos, casi siempre por el ser humano, en lugares fuera de su área de distribución natural y que han conseguido establecerse y dispersarse en la nueva región, donde resultan dañinos. Ésta es la razón por la que estas especies sean tratadas de manera particular. Así, el Boletín Oficial del Estado del 12 de diciembre de 2011, SEC. I, página 132711 regula el Catálogo Español de Especies Exóticas Invasoras y del Listado de Especies Exóticas con Potencial Invasor en España.

El daño producido por estas especies afecta a diversos hábitats pero especialmente sensibles son los ecosistemas degradados o alterados como el agrícola o el urbano, pero también a otros como son los ecosistemas marino o fluvial. A nivel ecológico destaca la pérdida de diversidad autóctona y la degradación de los hábitats invadidos. Económicamente, son importantes los efectos directos sobre las actividades agropecuarias y la salud pública, incluyendo la transmisión de enfermedades al hombre y animales. Las especies invasoras de entornos urbanos y domésticos resultan especialmente problemáticas ya que afectan directamente a miles de millones de personas.

En el mercado ya se comercializan desde hace tiempo productos de recubrimiento de materiales con acción insecticida, como son las composiciones que divulga la solicitud de patente EP0235584 (A1). No obstante, estas composiciones presentan varios inconvenientes importantes para su uso común: 1) contienen principios activos en desuso, que no son de nueva generación; 2) algunos de estos principios activos están actualmente prohibidos en la Unión Europea (por ej. organoclorados) debido a su toxicidad; y se utilizan

principios activos, como los piretroides tradicionales, que no producen un carácter residual y tienen poca efectividad con el tiempo. Estos problemas han sido recientemente abordados y corregidos en cierta medida, habiéndose diseñado posteriormente nuevas formulaciones, como las descritas en la patente española no. 2127120 para el control de artrópodos. Dichos productos, no tóxicos y de carácter residual, actúan como inhibidores de la síntesis de quitina, uno de los componentes principales del exoesqueleto de los artrópodos. La formulación de este tipo de composiciones comprende básicamente resina, pigmento, cargas y principios activos que se microencapsulan con el propio polímero de la resina en el proceso de fabricación. Asimismo, la solicitud de patente mexicana MX/a/2008/006733 describe composiciones similares a las anteriores, pero en las que se emplean insecticidas alternativos a los organofosforados y los carbamatos debido a que el uso de los primeros ha sido restringido y regulado durante los últimos años en un número creciente de países.

En efecto, en la actualidad los controles al uso de fitosanitarios en la Unión Europea son muy exigentes, tanto por la Agencia Europea de Seguridad Alimentaria como por las autoridades competentes de cada Estado. Es necesario controlar el uso de fitosanitarios y reducir su aplicación, y así se está haciendo. La industria todavía se está adaptando a las últimas restricciones de sustancias activas. La cuestión es de magnitud. La propuesta actual es radical y da poco margen al agricultor y a la industria para la búsqueda de nuevos productos alternativos y rentables. También está en discusión una propuesta de reglamento para la comercialización de productos fitosanitarios. En él se restringen todavía más los principios activos autorizados

La directiva europea 91/414/CEE relativa a la comercialización de productos fitosanitarios establece normas uniformes en materia de evaluación, autorización, comercialización y control dentro de la Unión Europea de productos fitosanitarios y de las sustancias activas que contienen. Únicamente están autorizados los productos fitosanitarios cuyas sustancias activas figuren en la lista del anexo I de la Directiva y que, si se utilizan en condiciones normales, no presentan riesgos para la salud humana o animal, ni para el medio ambiente.

La tendencia actual es a una notable reducción de las materias activas –y con ello de los formulados- autorizados, esta situación está llevando a graves problemas de plagas en numerosos cultivos, afectando sobre todo a los países de la cuenca mediterránea que, por la bondad de su clima poseen una agricultura muy sensible a la aparición de plagas. Una particularidad que se da con menos intensidad en el centro y norte de Europa.

La desaparición de formulados hasta el momento eficaces frente a plagas y la inexistencia de alternativas, como mínimo igualmente efectivas obliga a la búsqueda de nuevas alternativas dentro de los productos existentes y autorizados.

Así, la presente invención surge dentro de este contexto actual como una nueva herramienta para el control de plagas que resulta innovadora no por los ingredientes activos presentes en la misma sino por su especial formulación como recubrimiento biocida. Esto se consigue modificando la naturaleza y/o proporción de las cargas, pigmentos y polímeros incluidas en la formulación. En definitiva, la invención se refiere a una nueva fórmula mejorada y ampliada para el control de todo tipo de organismos, particularmente de especies invasoras pertenecientes a distintos seres vivos del Reino Animal, Fungi y Protistas fundamentalmente (artrópodos, moluscos, nemátodos, aves, algas, hongos, entre otros). Este control se lleva a cabo gracias a una serie de sustancias activas que se microencapsulan con un ligante en una envoltura polimérica y mineral, como las ya descritas anteriormente pero que tiene de especial el empleo de cargas y aditivos de naturaleza distinta a las anteriores que consiguen mejorar varios aspectos relacionados con la liberación de los activos biocidas, la técnica de aplicación y el resultado final de la aplicación. Dichas sustancias activas son biocidas que pueden pertenecer al grupo de los insecticidas, acaricidas, molusquicidas, algicidas, fungicidas y otros, y ser de naturaleza sintética o de origen natural (vegetal, animal o mineral). La acción del control sobre las especies invasoras puede realizarse mediante un mecanismo de acción preventivo o curativo gracias a que los ingredientes activos pueden tener efecto biocida y/o repelente.

DESCRIPCIÓN DE LA INVENCIÓN

Breve descripción de la invención

La presente invención se refiere a una composición biocida para el control de organismos que actúan como especies invasoras de ecosistemas naturales e intervenidos por el ser humano (agrícolas, domésticos...), aplicable en los campos de salud pública, salud animal o vegetal, agricultura y otros. Dicha acción biocida puede ser insecticida, acaricida, molusquicida, algicida, fungicida, repelente de artrópodos, inhibidora de la síntesis de la quitina y/o reguladora de la hormona juvenil de insectos, dependiendo de los componentes que se seleccionen.

Así, la composición objeto de protección comprende:

- Entre 0,1% y 75% en peso del peso total de la composición, incluidos ambos límites, de al menos un agente activo, que es un biocida seleccionado dentro del grupo compuesto por: biocida de síntesis de origen orgánico o inorgánico, biocida natural de origen vegetal y biocida natural de origen mineral.
- Entre 10% y 70% en peso del peso total de la composición, incluidos ambos límites, de agua;
- Entre 1% y 50% en peso del peso total de la composición, incluidos ambos límites, de al menos un ligante de naturaleza polimérica y/o mineral, que envuelve a los ingredientes activos en forma de microcápsula. y
- entre 0,01% y 40% en peso del peso total de la composición, incluidos ambos límites, de cargas.

La composición descrita proporciona una nueva metodología, para el control de especies invasoras, en la que se logra, mediante una sola aplicación, una elevada eficacia sobre una amplia diversidad de organismos invasores en los campos de la agricultura, ambiental y veterinaria, entre los que destacan: nemátodos, moluscos, artrópodos (insectos, arácnidos y crustáceos), algas e incluso aves. Siendo más específicos, las composiciones actúan particularmente bien con las siguientes especies:

- Nemátodos: *Bursaphelenchus xylophilus (nemátodo* del pino)
- Moluscos: *Achatina fúlica* (caracol gigante africano), *Corbicula fluminea* (almeja de rio asiática), *Dreissena polymorpha* (mejillón cebra), *Pomacea spp.* (caracol manzana), *Potamopyrgus antipodarum* (caracol del cieno)
- Insectos: *Aedes albopictus* (mosquito tigre), *Lasius neglectus* (Hormiga invasora), *Paysandisia arcón* (Oruga perforadora de las palmeras), *Rhynchophorus ferrugineus* (Picudo rojo de las palmeras), *Vespa velutina* (avispa asiática), *Phlebotomus* spp. (transmisores de leishmania en humanos y cánidos y del virus de Schmallenberg), *Culicoides* (transmisores de la enfermedad de la lengua azul y del virus de Schmallenberg) y *Culex* spp. (transmisores del Virus del Nilo Occidental).
- Crustáceos: *Procambarus clarkii* (cangrejo de rio americano).
- Aves: *Myiopsitta monachus* (cotorra argentina), *Psittacula krameri* (cotorra de Kramer), *Streptopelia roseogrisea* (tórtola rosigris).
- Algas: *Caulerpa taxifolia, Caulerpa racemosa, Sargassum muticum.*
- Arácnidos: ácaros, garrapatas, arañas y escorpiones.

Entre organismos invasores de entornos domésticos, ganaderos o agrícolas, las composiciones actúan eficazmente como agente de control preferentemente para: cucarachas (*Periplaneta americana*); chinches de las camas (*Cimex lectularius*); mosquitos (*Culex quisquesfasciatus*); hormigas (hormiga argentina –*Linepithema humile*-); ácaros del polvo (*Dermatophagoides farinae*); y aves (tórtola turca –*Streptopelia deaocto*-, paloma -*Columba livia*-, gaviota reidora –*Larus ridibundus*-).

Básicamente, el formulado actúa principalmente por contacto, aunque también lo hace por inhalación. La composición biocida descrita se fundamenta en la encapsulación de los ingredientes activos (biocidas, que son insecticidas, reguladores del crecimiento, etc.) en un ligante de naturaleza polimérica, con recubrimiento mineral, con lo que se aumenta su ámbito de utilización. La estructura de las microcápsulas que constituyen la composición es un núcleo activo y un armazón, pared o matriz que envuelve al primero. El objetivo de la composición es lograr eficacias elevadas durante un plazo relativamente largo de tiempo, con lo que evitar repeticiones del tratamiento innecesarias y, con ello, menor aporte de plaguicidas al medio ambiente, además de un ahorro en mano de obra.

Cabe destacar la gran persistencia de la composición, que es debida a la liberación gradual de los ingredientes activos debido a la existencia de la microcápsula. Es decir, la formulación de la microcápsula en base ligante de naturaleza polimérica, con recubrimiento mineral, permite la liberación progresiva y gradual de los ingredientes activos microencapsulados, a lo largo del tiempo. Esta liberación es directamente proporcional a la temperatura ambiente; así, cuando más calor hace, más insectos hay y mayor es la liberación de activos de la composición, mientras que en los meses de más frío la liberación de insecticidas al ambiente es mucho menor, coincidiendo con la menor población de insectos en los cultivos.

Antes de la aplicación de estas composiciones biocidas como revestimientos/recubrimiento, las partículas de las materias activas están dispersas en el agua. Tras la aplicación, el agua se evapora y las partículas se aproximan hasta unirse unas con otras. Con el paso del tiempo y la acción de agentes externos las partículas más próximas a la superficie se van liberando al ambiente. Se va formando una película cada vez más estable en la que los activos se encuentran protegidos y son liberados cada vez más lentamente. Se forma así una película estable con difusión regulada de los agentes activos. Dado que dichos activos están atrapados dentro de la estructura polimérica, y que su liberación es lenta y gradual, la

cantidad de los insecticidas en el ambiente es muy baja, lo que disminuye considerablemente la, ya de por sí, baja toxicidad de dichos ingredientes. Todo ello le otorga a la composición unas propiedades difícilmente observadas en otros plaguicidas convencionales, como son eficacia inmediata, eficacia prolongada, muy baja toxicidad y fácil aplicación.

El proceso de obtención de la composición es complejo, ya que las sustancias activas son introducidas en la matriz o sistema pared de naturaleza polimérica mineral, lográndose una liberación gradual de los agentes activos, insertados en función de las necesidades concretas de aplicación del sustrato en el que se depositen las microcápsulas y, sobre todo, de la especie invasora que se pretenda controlar. La formación de la microcápsula es un proceso químico entre el polímero mineral acuoso y los agentes activos, todos ellos juntos o por separado en la matriz polimérica en la encapsulación. Dicho proceso puede llevarse a cabo mediante polimerización interfacial. Este método consiste en la polimerización de al menos un mónomero en la interfase de dos sustancias inmiscisbles, dando lugar a una membrana que constituye la pared de la microcápsula. En este proceso se dispersa una solución acuosa de al menos un reactante soluble en agua en una fase orgánica, dando lugar a una emulsión. La formación de una membrana polimérica en la superficie de las gotas de agua de la emulsión da lugar a las microcápsulas.

La composición es de aplicación fácil, duradera, resistente a la lluvia y eficaz. También la envoltura polimérica mineral contribuye a la durabilidad y eficacia de la sustancia activa, protegiendo al principio activo y facilitando su difusión.

Descripción detallada de la invención

Como se ha dicho, los agentes activos biocidas son seleccionados dentro del grupo que consiste en biocida de síntesis de origen orgánico o inorgánico, biocida natural de origen vegetal y biocida natural de origen mineral. Es decir, pueden ser de naturaleza muy diversa. Preferentemente los biocidas de síntesis de origen orgánico o inorgánico de uso en salud pública, sanidad animal o sanidad vegetal pueden ser seleccionados dentro del grupo compuesto por:

- organofosforados y/o carbamatos, cuyo modo de acción se basa en inhibir la acción del enzima acetilcolinesterasa que se encarga de la transmisión nerviosa;

- piretroides, que también afectan al sistema nervioso del insecto pero actuando como disociadores de la membrana axónica, manteniendo abiertos los canales de sodio de dicha membrana;
- neonicotinoides, que actúan sobre el sistema nervioso central de los insectos, causando un bloqueo irreversible de los receptores postsinápticos nicotinérgicos de la acetilcolina;
- los fenilpirazoles, que bloquean los canales de cloro regulados por el ácido γ-aminobutírico (GABA) en las neuronas de los insectos;
- inhibidores de la síntesis de la quitina, que impiden la correcta formación de la cutícula de los insectos; y
- análogos de la hormona juvenil de los insectos, que impiden el correcto desarrollo a adulto y afectan a la fertilidad.
- biocidas molusquicidas de síntesis, que son preferentemente seleccionados dentro del grupo compuesto por: niclosamida, fentilhidróxido y metaldehído;
- biocidas nematicidas de síntesis, que son preferentemente seleccionados dentro del grupo compuesto por: Fenamiphos, Oxamyl, Carbofuran, Terbufos, Etoprofos y Cadusafos; y
- cualquier combinación de los mismos.

Todos estos grupos son insecticidas que actúan por contacto, ingestión e inhalación y lo hacen sobre los diferentes estados de desarrollo de los insectos y arácnidos, aunque la fase de huevo es especialmente resistente a su acción.

Preferiblemente, los biocidas organosfoforados son seleccionados dentro del grupo compuesto por: Diazinón, clorpirifos, metilclorpirifos, malatión, tricolfón, dimetoato, diclorvós, metamidofós, acefato, paratión, fenitrotión, fentión, metil-asinfós. Por su parte, los carbamatos son más preferentemente del tipo: metomilo, aldicarb, oxamilo, tiodicarb, metiocarb, propoxur, bendiocarb, carbosulfán, fenoxicarb, pirimicarb, indoxacarb, alanicarb y furatiocarb. Los piretroides son preferentemente seleccionados dentro del grupo compuesto por: Aletrina, d-aletrina, alfacipermetrina, cipermetrina, permetrina, tetrametrina, bioaletrina, fenvalerato, bifentrina, ciflutrina, deltametrina (que es uno de los insecticidas preferidos en esta invención, por sus efectos y su rapidez de actuación frente a la especie invasora), praletrina, acenatrina, imiprotrina, lambda-cihalotrina, gamma-cihalotrina y etofenprox. Los neonicotinoides son preferentemente seleccionados dentro del grupo compuesto por: imidacloprid, acetamiprid, tiametoxam, nitenpiram, clotianidina, dinotefurán y tiacloprid. Los

fenilpirazoles son preferentemente seleccionados entre fipronil y endosulfán. Los inhibidores de la síntesis de quitina son preferentemente seleccionados dentro del grupo compuesto por: flufenoxuron, hexitiazox, diflubenzuron, hexaflumuron y triflumuron. Estos inhibidores de la síntesis de la quitina están encuadrados dentro de los llamados insecticidas reguladores del crecimiento (IGRs) y que tienen el siguiente modo de acción: los insectos están recubiertos por un exoesqueleto rígido, el tegumento, que les da protección y evita la pérdida de agua, lo que permite su supervivencia. Los insectos, para poder desarrollarse y debido a la rigidez del citado tegumento, deben crecer de forma discontinua. Para ello, periódicamente se desprenden del tegumento y crean uno nuevo de mayor tamaño, este proceso se conoce con el nombre de "muda". La aplicación de los inhibidores de la síntesis de quitina empleados en la formulación da lugar a un proceso capaz de inhibir el mecanismo de producción de la quitina, el componente principal del tegumento. Al impedir su producción, se bloquea la formación de un nuevo tegumento y como consecuencia de ello el proceso de "muda" no tiene lugar, con lo que su desarrollo y, por tanto, su existencia es inviable. La actividad del producto afecta a todos los estados de los insectos sensibles aunque de forma diferente. Afecta a los huevos de algunas especies cuando éstos son depositados sobre partes vegetales de las plantas tratadas o al ser tratados los mismos una vez depositados. Los huevos pueden desarrollarse, pero las larvas procedentes de los mismos o son incapaces de emerger o mueren poco después. Afecta a los estados larvarios impidiendo la muda, lo que da lugar a la aparición de síntomas tales como: doble cápsula cefálica, abombamiento del tórax, y mandíbulas desplazadas o deformadas. Como consecuencia de la imposibilidad de mudar, las larvas mueren al no poder evolucionar a estados posteriores. Y, debido a las deformaciones citadas, no pueden alimentarse lo que hace imposible su supervivencia. Las larvas expuestas a dosis subletales del producto pueden "pupar" pero o no producen adultos viables o dan lugar a adultos que ponen menos huevos de lo normal. Afecta a los adultos reduciendo su fertilidad. En cuanto a los análogos de la hormona juvenil, estos son preferentemente seleccionados dentro del grupo compuesto por: Piriproxifén, fenoxicarb, hidropreno y metopreno.

Los biocidas naturales de origen vegetal pueden ser seleccionados dentro del grupo compuesto por: aceite de citronella, aceite de lavandín, extracto de ajo, aceites de eucaliptos, aceites de tomillo, albahaca y otros extraídos de plantas con propiedades biocidas y/o repelentes como son por ejemplo: saponina (quinua), *Allium sativum*, *Digitalis purpurea*, *Eucalyptus globosus*, *Euphorbia helioscopia*, *Foeniculum vulgare*, *Laurus nobilis*, *Rosmarinus officinalis*, *Rubia peregrina* y *Ruta graveolans*.

Los biocidas naturales de origen mineral son preferentemente seleccionados dentro del grupo compuesto por sulfato de hierro, sulfato de cobre, sales de amonio cuaternario, peroxihidrato carbonatado de sodio y cloruro de plata.

En cuanto a los ligantes de naturaleza polimérica, que forman la pared o matriz polimérica y envuelve a los agentes activos, son preferentemente seleccionados entre:

- compuestos de base acuosa o de base solvente orgánico, como son los siguientes:
  - compuestos basados en el acetato de vinilo, modificados o no con resinas acrílicas o metacrílicas;
  - compuestos basados en resinas acrílicas o metacrílicas, modificados o no con estireno;
  - compuestos basados en dispersiones de cloruro de vinilo, resinas tipo VeoVa, resinas tipo acrilo nitrilo, resinas alcílicas, resinas epoxi, resinas de estireno-butadieno o resinas de poliuretano;
  - ligantes derivados de la celulosa como el acetobutirato de celulosa o la nitrocelulosa;
  - resinas alcídicas, fenólicas, resinas de urea y melanina formol, resinas epoxi, caucho clorado, cloruro de polivinilo, resinas acrílicas, resinas de poliuretano o gomas naturales;

o

- ligantes con autorización FDA (uso alimentario), como son los seleccionados dentro del grupo compuesto por:
  - polivinilpirrolidona o compuestos basados en carbohidratos (almidones, alginatos, carragenanos, pectinas, derivados de la celulosa, quitosano o gomas);
  - proteínas de origen animal (caseína, proteína aislada de suero lácteo, colágeno, albúmina de huevo, proteína de pescado, queratina);
  - proteínas de origen vegetal como la zeina y gluten; y
  - lípidos (ceras).

La composición biocida comprende cargas en un porcentaje comprendido entre 0,01% y 40% en peso del peso total. De manera preferida, dichas cargas son cargas minerales, y más preferentemente todavía son seleccionadas dentro del grupo compuesto por carbonato cálcico, talcos, cuarzo, dolomita, caolín, silicatos, bióxido de titanio, hexametafosfato sódico y/o nitrito sódico.

En una realización preferente de la invención, la composición biocida microencapsulada es un recubrimiento que comprende:

- al menos un biocida de síntesis de origen orgánico seleccionado dentro del grupo compuesto por:
  - Organofosforados
  - Carbamatos
  - Piretroides
  - Neonicotinoides
  - Fenipiralzoles
  - IGRs

  en un porcentaje comprendido entre 0,1% y 5% en peso del peso total de la composición, incluidos ambos límites; y
- agua, en un porcentaje de 30-70% en peso del peso total de la composición;
- recubiertos por una capa de un ligante de base polimérica, estando comprendido en la composición en un porcentaje de 10-30% en peso del peso total de la misma; y
- al menos una carga seleccionada dentro del grupo de:
  - Cargas minerales
  - Hexametafosfatos y nitritos

  en un porcentaje entre el 10-50%.

En otra realización preferida, la composición biocida es un recubrimiento que comprende:

- al menos un biocida de síntesis de origen orgánico seleccionado dentro del grupo compuesto por:
  - Organofosforados
  - Carbamatos
  - Piretroides
  - Neonicotinoides
  - Fenipiralzoles
  - IGRs

  en un porcentaje comprendido entre 0,1% y 15% en peso del peso total de la composición, incluidos ambos límites; y
- agua, en un porcentaje de 30-70% en peso del peso total de la composición;
- recubiertos por una capa de un ligante de base polimérica, estando comprendido en la composición en un porcentaje de 10-30% en peso del peso total de la misma; y

- al menos una carga seleccionada dentro del grupo de:
    - Cargas minerales
    - Hexametafosfatos y nitritos
    - Pigmentos como Bióxido de titanio y similares

  en un % entre el 10-50%.

En otra realización preferida, la composición biocida es un recubrimiento que comprende:

- al menos un biocida seleccionado dentro del grupo compuesto por:
    - biocida de síntesis de origen orgánico, preferentemente Niclosamida
    - Biocida natural vegetal, preferentemente Saponina
    - Biocida natural mineral, preferentemente sulfatos de cobre y de hierro

  en un porcentaje comprendido entre el 1-20% en peso del peso total de la composición; y
- agua, en un porcentaje de 30-70% en peso del peso total de la composición;
- recubiertos por una capa de al menos un ligante seleccionado dentro del grupo compuesto por:
    - Ligantes de base polimérica
    - Ligantes con autorización FDA (uso alimentario)

  estando comprendido en la composición en un porcentaje de 10-25% en peso del peso total de la misma; y
- al menos una carga seleccionada dentro del grupo de:
    - Cargas minerales
    - Hexametafosfatos y nitritos

  en un porcentaje de 10-50%.

En otra realización preferente, la composición biocida es un recubrimiento transparente que comprende:

- al menos un biocida de síntesis de origen orgánico del grupo de IGRs en un porcentaje comprendido entre 0,01% y 5% en peso del peso total de la composición, incluidos ambos límites; y
- agua en un porcentaje del 10-70%;
- recubiertos por una capa de al menos un ligante seleccionado dentro del grupo compuesto por:
    - Ligantes de base polimérica
    - Ligantes con autorización FDA (uso alimentario)

en un porcentaje entre el 5-50%; y

- al menos una carga seleccionada dentro del grupo de Hexametafosfatos y nitritos en un porcentaje comprendido entre 0,01 y 4%, incluidos ambos límites.

En una realización preferente, la composición es una suspensión de microcápsulas que oscilan entre uno y varios cientos de micrómetros, más concretamente entre 0,001 y 300 micrómetros (de 1 nanómetro a 300 micras), incluidos ambos límites.

Dependiendo de la formulación, especialmente de la naturaleza y % de las cargas, la composición biocida dependiendo de la naturaleza del (o de los) biocida(s) incluído(s) podrá destinarse a diferentes usos más o menos específicos que requerirán diferentes modos de aplicación del producto final. Cuando es un revestimiento (entendido como un recubrimiento), la composición puede ser seleccionada entre: una imprimación transparente, una pintura pigmentada, un esmalte, un barniz y una pintura sin color.

En el caso de tener menos de un 20% de cargas, puede aplicarse por pulverización sobre distintos soportes. En este caso, tras la aplicación del producto, éste no resulta apreciable tras el secado lo que confiere una gran ventaja para su uso en entornos domésticos y en todo tipo de soportes y superficies.

Cuando el % de cargas es superior al 20% y preferentemente bióxido de titanio (pigmento), el producto se comporta como un recubrimiento que puede aplicarse con brocha, rodillo o pistola pulverizadora tipo “airless” sobre paredes y otras superficies rígidas.

BREVE DESCRIPCIÓN DE LAS FIGURAS

FIGURA 1. Fotografías del efecto de las formulaciones preparadas según el Ejemplo 2 sobre picudos, en laboratorio. Fig. 1a, muestra a picudos sobre el taco de madera de palmera pintada, mientras que la Fig. 1b muestra a los picudos muertos por el efecto de dicha formulación. La Fig. 1c muestra la ausencia de efectos sobre los picudos de una madera sin tratar, y la Fig. 1d los picudos muertos por el efecto de la composición blanca insecticida. Los mismos resultados son mostrados por las Figs. 1e y 1f.

FIGURA 2. Fotografías del ensayo de campo en palmeras de las formulaciones insecticidas con efecto sobre picudos.

FIGURA 3. Fotografías de los ensayos en laboratorio de 7 formulaciones contra el caracol manzana. Fig. 3a, muestra la preparación de los 7 formulados para su aplicación. Fig. 3b.

Pegado de las láminas laterales sobre la cubeta. Fig. 3c. Puestas del caracol manzana sobre la lámina con la formulación control (sin molusquicida). Fig. 3d. Puestas del caracol manzana sobre la lámina con sulfato de hierro.

FIGURA 4. Fotografías de los ensayos en laboratorio con las formulaciones biocidas con IGR para el control de *Aedes albopictus*. Fig. 4a. Larvas de *Ae. albopictus* en medio acuático. Fig. 4b. Eclosionadores donde se colocan las pupas para observar su desarrollo hasta adultos. Fig. 4c. Hembra de *Ae. albopictus* realizando la puesta de huevos sobre neumáticos tratados con formulación INESFLY con IGR. Fig. 4d. Neumáticos con las puestas de *Ae. albopictus*.

EJEMPLOS DE LA INVENCIÓN

A continuación se detallan varios ejemplos de la composición biocida, su aplicación en revestimientos y su acción biocida, su preparación y su uso en la fabricación de prendas textiles, con carácter ilustrativo y no limitativo de la invención.

Ejemplo 1: Preparación de la composición biocida microencapsulada, en forma de revestimiento.

La formulación empleada para fabricar la composición en forma de revestimiento está elaborada en base a una cadena de polímeros vinil VeoVa en los que se ha microencapsulado el ingredientes activo (clorpirifos) en lo que se denomina Microcápsula Polimérica Insecticida (MPI).

Ejemplo 2: Propiedades de un revestimiento que incorpora como ingrediente la composición descrita en el Ejemplo 1.

Cabe destacar la gran persistencia de esta formulación, que es debida a la liberación gradual de los ingredientes activos. Dado que dichos activos están atrapados en el carbonato cálcico, y que su liberación es lenta y gradual, la cantidad de los insecticidas en el ambiente es muy baja, lo que disminuye considerablemente la, ya de por sí, baja toxicidad. Además la formulación no contiene solventes orgánicos, siendo el único solvente empleado el agua; otro factor clave en su escasa toxicidad, ya que se eliminan los efectos tóxicos que de aquellos se derivan. Todo ello le otorga unas propiedades difícilmente observadas en otros plaguicidas convencionales, como son eficacia inmediata, eficacia prolongada, muy baja toxicidad y fácil aplicación.

La formulación en base polímero vinílico-acuoso permitió la liberación gradual de los ingredientes activos a lo largo del tiempo. Se comprobó que esta liberación era directamente proporcional a la temperatura ambiente así, cuando más calor hacía más insectos había y mayor era la liberación de activos de la composición, mientras que en los meses de más frío la liberación de insecticidas al ambiente fue mucho menor, coincidiendo con la menor población de insectos en los cultivos.

Ejemplo 3: Pruebas de laboratorio de uso de la composición descrita en el Ejemplo 1, contra el picudo rojo (*Rhynchophorus ferrugineus*).

El picudo rojo (*Rhynchophorus ferrugineus*) es la plaga más preocupante actualmente en las palmeras de España. Originario de las áreas tropicales del Sudeste Asiático y Polinesia, este curculiónido está aumentando su área de distribución en España se ha detectado en palmera datilera (*Phoenix dactylifera*) y en palmera canaria (*Phoenix canariensis*), principalmente en pies machos de esta palmera. El *Rhynchophorus ferrugineus* vive y se alimenta en el interior de las palmeras, condición que hace difícil detectar su presencia con una simple inspección visual. El interior de la palmera le confiere protección y una fuerte adaptabilidad a diferentes zonas geográficas con distintas condiciones climáticas, las cuales influyen en los periodos de desarrollo de las fases de su ciclo biológico. Debido a su biología y a su carácter gregario, una sola palmera infestada puede ser el inicio de una gran infección, ya que en su interior pueden desarrollarse hasta más de mil individuos, solapándose diferentes generaciones y coexistiendo todos los estadios de su ciclo en una misma palmera. Las palmeras muy afectadas o muertas deben arrancarse y quemarse para evitar la salida de adultos y su dispersión. Siendo su clima originario tropical, se ha establecido exitosamente en zonas desérticas con temperaturas extremas, en zonas mediterráneas y en zonas templadas como las Islas Canarias. Además, conviene citar que ya se ha detectado en el continente americano.

Se llevó a cabo un ensayo para conocer la eficacia de la composición de color blanco con propiedades insecticidas por el agente activo clorpirifos, aplicada sobre adultos de *Rhynchophorus ferrugineus.* Para ello, se cortó un taco de palmera, se aplicó con pincel, se dejó secar el producto y se introdujeron 10 adultos en un recipiente de plástico cerrado con orificos para ventilación (ver Fig. 1).

Se comprobó que los adultos murieron a las 24 horas aproximadamente. Aunque este efecto fue completamente satisfactorio, se consideró este tiempo excesivamente largo (ya que el adulto en ese tiempo pudo haberse desplazado a otras zonas no tratadas) y se propuso cambiar el insecticida, utilizando deltametrina.

Los ensayos de laboratorio indicaron que a las dos horas, los adultos estaban afectados, boca arriba, moviendo las patas, pero sin movilidad. A las 24 horas estaban todos muertos. La formulación testigo blanca, sin insecticida, no tuvo efectos sobre la plaga (ver Fig. 1).

Tiempo de contacto con el producto

En laboratorio, se colocaron 10 adultos en un recipiente con el taco de palmera, tratado separándolos a los 13 minutos y poniéndolos en otro recipiente con un taco de palmera sin tratar; se repitió el mismo ensayo, teniéndolos 30 minutos y 60 minutos. 60 minutos de contacto fueron suficientes para que los adultos murieran antes de las 24 horas. Así pues, cabe pensar que el producto debe estar en el lugar donde se refugie el adulto ya que allí puede pasar ese tiempo en contacto con él. El ensayo realizado ha mostrado eficacias preventivas de más de 6 meses, con lo que con una única aplicación anual se podría proteger a una palmera durante el periodo de actividad del picudo.

Ejemplo 4: Ensayos de campo de uso de una formulación derivada de la descrita en el Ejemplo 1, contra el picudo rojo (*Rhynchophorus ferrugineus*).

La formulación empleada en base a la composición insecticida del Ejemplo 1 se elaboró también mediante una cadena de polímeros vinil VeoVa, pero en este caso el ingrediente activo que se ha microencapsulado es deltametrina en lugar de clorpirifos.

4.1 Producto de revestimiento blanco

Se iniciaron ensayos de campo en tres parcelas y entre los productos ensayados se encontraba el formulado blanco con deltametrina, aplicada sobre la valona (parte superior de la estípite de la que se podan las hojas inferiores o secas), de palmeras previamente podadas. Las plantas (palmeras canarias) se dispusieron en macetas o contenedores. El objetivo era prevenir la puesta o evitar la emergencia de larvas del picudo rojo.

Se dispuso de 8 plantas de palmera canaria de medio metro de diámetro de tronco, aproximadamente. En el momento de ubicar las palmeras en la parcela de ensayo, se cortó

la parte basal del contenedor y se enterraron parcialmente en el suelo. A su vez se instaló un sistema de riego por goteo para su mantenimiento. La parcela elemental estaba formada por 4 palmeras, a una distancia de al menos 2 metros.

Se comparan dos tesis: palmeras cepilladas y tratadas con la formulación blanca con deltametrina frente a palmeras cepilladas sin tratar. La separación entre ambas es de al menos 10 metros. La base de las hojas se trató con el formulado, introducida en un pulverizador de mochila, diluida en agua al 40% sin boquilla y el estípite se aplicó con brocha diluyendo el producto al 10%-15% de agua.

Una palmera podada atrajo a los adultos cercanos. Con la formulación se pretendió evitar que las hembras adultas pudieran efectuar la puesta en la palmera. La siguiente Tabla 1 muestra en resumen las secreciones de serrín y el estado de las palmeras.

Tabla 1

Tesis	Núm	07-06	14-07	19-07	01-08	16-08	22-08	29-08	12-09	20-09	18-10
Testigo	1 2 3 4	0 0 0 0	0 1 2 1	0 4 4 0	0 7 2 Muer	0 12 4 Muer	0 12 4 Muer	0 12 4 Muer	0 4 M af Muer	0 3 Muer Muer	0 0 Muer Muer
Formulado Bl+ deltametrina	1 2 3 4	0 0 0 0	0 0 0 0	0 0 0 0	0 0 0 0	0 0 0 0	0 0 0 0	0 0 0 0	0 0 0 0	0 0 0 0	0 0 0 0

Tesis	Núm	31-10	15-11	02-12	16-01
Testigo	1 2 3 4	1 Muer Muer Muer	1 Muer Muer Muer	1 Muer Muer Muer	M af Muer Muer Muer
Formulado Bl+ deltametrina	1 2 3 4	0 0 0 0	0 0 0 0	0 0 0 0	0 0 0 0

Si se observan las fechas, anotadas en la fila primera de la Tabla 1, el día 29-08, en una rápida inspección visual, se sacaron del cogollo podrido de la palmera testigo 4 una larva de último estadio y 15 capullos con ninfas y adultos recién formados, pudiendo quedar más individuos en el interior. En septiembre, se murió la segunda palmera de la parcela testigo y en octubre la tercera. A primeros de enero del año siguiente, la cuarta palmera testigo se encuentra muy afectada. Por el contrario, las cuatro palmeras tratadas con el formulado con deltametrina, permanecen sanas en la parcela. Los resultados de campo demostraron que el

formulado con deltametrina mantuvo a las palmeras 9 meses protegidas de la infestación por picudo rojo.

4.2 Formulado marrón

Al ser el color blanco demasiado llamativo para la aplicación práctica concreta, se preparó un formulado marrón que mantuviera las características de la anterior y que se mimetizara con el color del tronco de la palmera. Se procedió así de forma similar a la anterior. Primero se testó su validez en laboratorio. Así, se evaluó su eficacia colocando 10 adultos en un recipiente con un taco de palmera tratado con este formulado. Se comprobó que entre dos y tres horas los adultos morían de forma similar a como lo hacían con el producto blanco.

En campo se emplearon 6 palmeras canarias en macetas, cepilladas, tres pintadas con la formulación marrón en spray. Cada una se cubrió con malla mosquitera y se colocaron en su interior 20 hembras y 10 macho. A continuación se cerraron las mallas. 8 días después se contaron los individuos muertos y se introdujeron 10 hembras y 5 machos más en cada una de ellas, cerrándose a continuación las mallas.

Se observó que en las palmeras tratadas con el formulado marrón con deltametrina se apreció una mortalidad de más de los dos tercios de los adultos introducidos. Al cabo de mes y medio, se apreció alguna secreción de serrín. En dos de las tres palmeras del primer testigo, al cabo de dos meses, se apreciaron diversas galerías.

Una palmera testigo murió a los 4 meses de la primera introducción. La segunda, a los siete meses de la primera introducción. Las tres palmeras del segundo testigo murieron a los dos meses de la introducción. Las palmeras tratadas con el formulado marrón permanecen vivas (salvo una) a los doce meses de la primera introducción de adultos. Sin embargo, esta palmera muerta no mostró rastros de picudo.

En conclusión, con el formulado marrón se constató la eficacia a los 12 meses del tratamiento.

Persistencia de la acción del insecticida en el formulado

Para el ensayo en laboratorio, cada uno de los tacos tratados, al finalizar cada prueba, se dejó en una terraza al aire libre las 24 horas y expuestos al sol durante varias horas al día.

El ensayo de persistencia se repitió mensualmente. La última prueba se realizó seis meses después de tratar el taco con el formulado blanco y deltametrina. El taco está seco, pero el producto permanece. El resultado fue que a las dos horas de estar en contacto con el trozo tratado, los adultos estaban todos afectados (boca arriba y moviendo las patas). En menos de 24 horas murieron. Lo mismo sucedió con el trozo de palmera tratado con el formulado marrón y deltametrina a los cuatro meses del tratamiento.

Conclusión

Destaca de manera espectacular la potenciación del efecto insecticida del formulado y especialmente su persistencia y uniformidad. El producto ensayado, con deltametrina, puede ser eficaz para proteger las palmeras podadas, contrarrestando el efecto llamada que los tejidos tiernos recién podados ejercen sobre los adultos del picudo rojo.

Ejemplo 5: Ensayos de aplicación en campo de la composición descrita en el Ejemplo 1, contra pulgones en cítricos y hortícolas.

Los pulgones son pequeños insectos que se agrupan formando colonias en las hojas y brotes tiernos. Los pulgones son típicos insectos oportunistas que viven en zonas templadas. Los daños que producen en cítricos se derivan de su alimentación por absorción de savia, deformaciones por inyección de toxinas, transmisión de virosis y producción de melaza. Las especies más importantes en cítricos son *Aphis frangulae gossypii, Aphis citricola, Toxoptera aurantii* y *Myzus persicae*.

Virosis en los cítricos

La virosis más grave en la zona mediterránea es la Tristeza de los cítricos. Se trata de una enfermedad provocada por un virus que afecta a naranjos, mandarinos y pomelos injertados sobre Naranjo amargo. Se propaga básicamente a través de la picadura de los pulgones. Mata al árbol en poco tiempo (colapso en 2 ó 3 semanas si el virus es más virulento) o decaimiento más lento (meses) con producciones escasas. Esto si el virus es más virulento.

Virosis en hortícolas de invernadero

Las virosis en cultivos protegidos han llegado a producir pérdidas de muchos miles de millones de pesetas, sobre todo en hortícolas. En tomates el virus de las manchas bronceadas del tomate o spotted (TSWV), es de los más importantes, se transmite mediante trips. Estos insectos además de provocar heridas en las plantas con los pinchazos que

producen al alimentarse, dañan también a la planta en la puesta de huevos, ya que estos se colocan por parte del insecto bajo la epidermis del vegetal.

Se diseñó un método de control para evitar las virosis de forma preventiva, evitando que el vector realice una picadura –de prueba o de alimentación- sobre la planta, mediante el uso de la composición biocida obtenida en el Ejemplo 1.

Se ha comprobado que la colocación de barreras (telas, mallas) tratadas con el producto en cuestión sin contacto con el vegetal en cultivos a campo abierto ha reducido la llegada de pulgones, con ello el número de picaduras en las plantas y, por tanto, el riesgo a contraer la virosis.

Ejemplo 6: Ensayos de aplicación en campo de la formulación descrita en el Ejemplo 1, contra hormigas en cítricos.

En los cultivos de cítricos, las hormigas pueden considerarse como plaga directa, ya que se alimentan de los brotes tiernos y pueden causar daños en estructuras –tubos de riego- e incluso molestias a los agricultores.

Pero, sin duda el mayor problema de estas especies es que actúan como plagas indirectas porque dificultan en gran medida en control natural por parte de parásitos y depredadores de las poblaciones de áfidos, que encuentran protección en estos himenópteros “a cambio” de la melaza. En los cultivos de cítricos podemos encontrar una amplia variedad de especies de hormigas entre las que destacaremos Lasius niger, Lasius grandis, Linepithema humile, Tetramorium caespitum.

La composición biocida del Ejemplo 1 se ha mostrado como un eficaz controlador de hormigas en naranjos aplicándose en una banda de 15cm. alrededor del tronco, lo que es suficiente para evitar que las hormigas suban por el tronco durante 7 meses. Lo que supone que una sola aplicación anual del formulado es suficiente para el control de las hormigas (Anexo IV).

Ejemplo 7: Ensayos de aplicación en campo de una formulación con composición biocida de acuerdo con la presente invención, contra el caracol manzana (*Pomacea caniculata*).

Es un caracol procedente de una extensa área del Sur de América. Se trata de una especie herbívora muy voraz, de forma que afecta a los vegetales y algas acuáticas por ingesta. En la actualidad no existe un método coste-efectivo alternativo para el tratamiento de las zonas externas a los campos de cultivo. El objetivo fue obtener un producto con efectos molusquicidas que fuera coste-efectiva, perdurable en el tiempo y que evitara que las hembras de Pomacea realicen sus puestas. La microencapsulación de los molusquicidas se realizó en una matriz activa de CO_3Ca y resina, incorporándola en un recubrimiento que proprociona una liberación gradual y lenta de los activos, aumentando su persistencia, siendo inocuo para el ser humano y para otras especies que comparten hábitat.

El proceso de aplicación de la formulación molusquicida fue similar a la aplicación de cualquier fitosanitario con la salvedad de que su persistencia es mucho mayor, de varios meses. Se emplearon 7 formulaciones diferentes de acuerdo con la presente invención:

· SP1. INESFLY POMA SIN: Se trata de una formulación control compuesta por una composición con un porcentaje bajo de cargas. Se emplea en el ensayo como testigo para descartar mortalidades de los caracoles ajenas a los formulados.

· SP2. INESFLY POMA + Saponina al 5%: Es una formulación que contiene como molusquicida saponina al 5%, incluida mediante el proceso de microencapsulación en una formulación con un porcentaje bajo de cargas.

· SP3 INESFLY POMA + Sulfato de hierro al 5%: Es una formulación que contiene como molusquicida sulfato de hierro al 5%, incluido mediante el proceso de microencapsulación en una formulación con un porcentaje bajo de cargas.

· SP4 INESFLY POMA + pyriproxifen al 0,01%: Es una formulación que contiene como ingrediente activo el IGR piriproxifén al 0,01%, incluido mediante el proceso de microencapsulación en una formulación con un porcentaje bajo de cargas.

SP5 INESFLY POMA + niclosamida al 5%: Es una formulación que contiene como molusquicida niclosamida al 5%, incluida mediante el proceso de microencapsulación en una formulación en una formulación con un porcentaje bajo de cargas.

· SP6 INESFLY POMA + saponina 2,5% + Sulfato de hierro 2,5% + pyriproxifen 0,01%: Es una composición que contiene una combinación de dos molusquicidas (saponina al 2,5% y sulfato de hierra al 2,5%) y un IGR (piriproxifén al 0,01%) incluidos mediante el proceso de microencapsulación en una formulación con un porcentaje bajo de cargas.

· SP7 INESFLY POMA + saponina 2,5% + sulfato de hierro 2,5% + niclosamida 2,5%: Es una composición que contiene una combinación de tres molusquicidas (saponina al 2,5%,

sulfato de hierro al 2,5% y niclosamida al 2,5%) incluidos mediante el proceso de microencapsulación en una formulación con un porcentaje bajo de cargas.

Todas ellas presentaban un aromatizante, con aroma a limón.

Se habilitaron diferentes láminas pintadas directamente con las composiciones. Se trataron las láminas, una por una y se esperó 3 horas para realizar la segunda aplicación. Lo mismo se hizo con las láminas tratadas primero con producto puente. Con objeto de observar el comportamiento de los caracoles en cubetas de polipropileno de 60 x 40 cm durante 8 días, se cortaron bandas de 4 x 100 cm y pegarlas en la parte superior de la cubeta, cubriendo todo el perímetro. Se preparó además una superficie con aislante térmico para mantener las cubetas calientes.

Comportamiento de las formulaciones con acción biocida

El comportamiento de las formulaciones es muy variado; ninguna necesita diluirse, son demasiado líquidas y aprecio un fuerte olor a limón en casi todas.

- Comportamiento sobre lámina sin imprimación:
  · SP1: seca bien, está demasiado diluida, huele a limón, es transparente.
  · SP2: NO seca, quizás la más diluida de todas, huele a limón aunque menos que SP1, es de color café con leche claro.
  · SP3: La primera aplicación no seca bien, en las siguientes pasadas es la que presenta mejor adherencia también está demasiado diluida, presenta unas pequeñas láminas (impurezas) en la superficie que arrastro con el rodillo al aplicar, huele a limón, es de color crema-rojizo.
  · SP4: mismas características que SP1.
  · SP5: No seca bien, está demasiado diluida, huele a limón, es amarilla.
  · SP6: seca bien, está demasiado diluida, huele a limón, es de color marrón oscuro.
  · SP7: seca bien, está demasiado espesa, textura semejante a un moco espeso, huele muy raro pero no molesta, es de color marrón muy oscuro.

Cada producto, se comporta de una forma diferente, el tiempo de secado de menor a mayor:

SP1=SP4<SP7<SP3<SP6<SP5<SP2

Las formulaciones presentan buena flexibilidad, no se lava con facilidad. Todas estas cualidades se ven mejoradas si se aplica una imprimación sobre la lámina.

Metodología del ensayo

- Proceder a la selección de 4 hembras sanas del mayor tamaño posible para cada cubeta, total 28 hembras.
- Montaje del sistema de aclimatación, consistente en una primera capa de material aislante tipo thermo-mat, una manta eléctrica de 120 W de potencia de 160 x 140 cm y una segunda capa de material aislante de las mismas características a la primera para evitar en lo posible la pérdida de calor.
- Pegado de las láminas tratadas sin imprimación en la parte superior de los laterales de la cubeta.
- Material utilizado:
    - Cubetas de polipropileno de 60x40 cm.
    - Láminas de film transparente autoadhesivo pintadas, sin imprimación.
    - Manta eléctrica de 160x140 cm, 120 W de potencia.
    - 2 colchonetas thermo-mat de 70x200 cm.

Procedimiento

Se pegaron las láminas tratadas a los laterales del perímetro de las cubetas por su cara interior y superior. Se colocaron las cubetas sobre la manta y ésta sobre la colchoneta para evitar pérdidas de calor. Se llenaron las cubetas con 8 litros de agua, quedando una altura de 15mm entre el agua y las láminas pegadas, procurando que el agua no tocara la el producto para evitar cualquier deriva al interior del recipiente. Se colocaron 4 hembras sanas de tamaño medio-grande en el centro de la cubeta para observar si se desplazaban por el interior de la cubeta, pasados unos minutos se comprobó que todos los individuos permanecían activos, en caso contrario se cambiaron los que no lo estuvieron. Se colocó otra cubeta boca abajo a modo de tapa y se cubrió con la manta eléctrica y la otra colchoneta encima, se dejó 24h con el termostato en posición nº2. Pasadas 24 h se controló la temperatura del agua, la presencia de animales muertos y se anotó su posición relativa dentro de la cubeta.

Resultados

Se realizaron 3 series de experimentos, la primera serie correspondió a una cubeta sin tratar en las mismas condiciones de temperatura, se observó 1 puesta al cabo de 24h. La segunda serie correspondió a las cubetas SP2, SP5 y SP6 observando lo siguiente, (día +1):

- D+1: no hay puestas en ninguna cubeta, la condensación de la humedad ha producido la deriva de cierta cantidad de producto sobre el agua, con el siguiente resultado:
  - o SP2: 4 individuos muertos (100%)
  - o SP5: están inactivos, con el opérculo cerrado.
  - o SP6: igual que SP5
- D+2: SP5 y SP6 igual que el día anterior.
- D+3: se saca del agua a los caracoles de SP5, huelen muy mal, están muertos. SP6 parece que resisten, están cerrados.
- D+4: SP6 muertos, fin del ensayo.

La tercera serie correspondió a las cubetas SP3, SP4 y SP7 observando lo siguiente, (día +1):

- D+1: no hay puestas en ninguna cubeta, la condensación de la humedad ha producido la deriva de cierta cantidad de producto sobre el agua, con el siguiente resultado:
  - o SP4: los 4 individuos siguen activos se desplazan por el fondo de la cubeta, parece que no les afecte.
  - o SP3: 2 están activos los otros 2 están cerrados.
  - o SP7: 100 % muertos.
- D+2: SP4 y SP3 igual que el día anterior.
- D+3: SP4 igual que el día anterior, en SP3 la hembra de mayor tamaño está flotando muerta.
- D+4: SP4 activos.
- D+5: fin del ensayo, SP4 siguen activos.

Conclusiones

Los caracoles no se aproximaron a las láminas tratadas, se observó cómo las tocaban con las antenas y se retiraban rápidamente. En la primera serie se produjo una puesta, lo que indica que pueden realizarlas en estas cubetas antes de aplicar el producto, sin problemas. En la segunda y tercera series, la condensación en la superficie de la lámina provocó la deriva de una pequeña cantidad de producto sobre el agua y la consiguiente contaminación de ésta. Los caracoles al absorber el ingrediente activo que contenía el producto murieron, lo que da una idea de la toxicidad de las muestras.

El orden de mayor a menor toxicidad es el siguiente:

SP2>SP7>SP5>SP6>SP3>SP4=SP1

Los caracoles no subieron a las láminas, ya que no se apreció ningún rastro. La muerte se produjo por la contaminación del agua, no por contacto directo del caracol con el producto. Para evitar la condensación se debió retirar la tapa con lo que se perdió mucho calor por evaporación, obligando a buscar la forma de que el caracol se desplazara por la superficie tratada para comprobar si absorbía la m.a. que contiene en cantidad suficiente para que le sea mortal. Debido al efecto repelente de las muestras, los caracoles no se desplazaban sobre la superficie tratada por lo que se dispuso de datos concluyentes del posible efecto molusquicida de la composición.

Segundo ensayo

Para obtener más información se realizó el siguiente experimento: tratar varias piezas de azulejo con las muestras SP7, SP2 y SP3. Dejar secar durante 48 h. Luego se cogió una hembra que estaba pegada a la pared del tanque en el interior del agua y rápidamente antes de que cerrara el opérculo se colocó encima del azulejo frotando fuertemente el pie contra la superficie. Se realizan 3 series de cada ensayo con los siguientes resultados:

- SP7: 100 % de muertes en 24h
- SP2: 100 % de muertes en 24h
- SP3: 0 % en 24h

SP7, que contenía niclosamida, se mostró muy efectiva. Para SP2 sirven las mismas conclusiones. SP3 parece ser la muestra menos tóxica, quizás por su baja concentración.

El aroma de limón resultó ser un buen repelente, mostrándose como un repelente ecológico, duradero y poco costoso que microencapsulado en las composiciones objeto de la presente invención constituye una composición biocida de gran valor.

Ejemplo 8: Ensayos de aplicación en campo de composiciones (emulsiones) biocidas de acuerdo con la presente invención, contra el mosquito tigre asiático (*Aedes albopictus*).

El *Aedes albopictus,* conocido comúnmente como el mosquito tigre asiático, abandonó sus orígenes asiáticos para colonizar el mundo. Para Europa, representa un problema grave por

su gran capacidad de adaptación a hábitats variados, tanto urbanos como rurales lo que favorece su rápida expansión.

Se evaluó la eficacia de tres formulaciones (en forma de emulsión) de acuerdo con la presente invención, que contenían 0,0063% (Formulación 1), 0,063% (Formulación 2) y 0,2% (Formulación 3) de piriproxifén respectivamente. Los bioensayos se realizaron sobre huevos y larvas de *Ae. albopictus* donde el nivel de efectividad de estos contra el estado adulto se determinó mediante bioensayos recomendados por la Organización Mundial de la Salud.

Todos los ensayos se desarrollaron en una cámara climática con control de temperatura, humedad relativa y fotoperiodo. Se emplearon macetas de plástico, y se dosificó la composición 2 mg/maceta. Para el análisis de la eficacia de los formulados ensayados se ha procedido a la evaluación de la mortalidad y de la inhibición de la emergencia del adulto. Se evaluó la persistencia en cuatro tiempos: 0, 2, 4, y 6 meses de la aplicación.

- PRIMERA EVALUACIÓN (Tiempo 0 meses)
  - · Formulación 1: Mortalidad similar al control.
  - · Formulación 2 y 3: Mortalidades superiores (23-34%).
  - · Desarrollo más lento de las larvas.
  - · 100% de mortalidad de pupas en las 3 formulaciones.
- SEGUNDA EVALUACIÓN (Tiempo 2 meses)
  - · Baja mortalidad para las tres formulaciones en las primeras 72 horas.
  - · Alta mortalidad a los 20 días para las tres formulaciones, especialmente para la Formulación 3 (77%).
  - · 100% de mortalidad de pupas en las 3 formulaciones.
- TERCERA EVALUACIÓN (Tiempo 4 meses)
  - · Baja mortalidad para las tres formulaciones en las primeras 72 horas.
  - · Alta mortalidad para la formulación 3 (69%) a los 27 días de observación.
  - · 100% de mortalidad de pupas en las 3 formulaciones.
- CUARTA EVALUACIÓN (Tiempo 6 meses)
  - · Baja mortalidad para la 3 formulaciones en las primeras 48 horas.
  - · 33,3% de mortalidad para la formulación 2 y 26,7% para la formulación 3 después de las 72 horas.

En conclusión, la eficacia del IGR se da en las tres formulaciones por igual, ya que ninguna pupa llega a adulto (eficacia del 100%), y hay una mayor eficacia en la inhibición del crecimiento en la Formulación 3 ya que la mortalidad de L1-L2 a L3-L4 es mayor que en las otras dos formulaciones.

En definitiva, la evolución de los diferentes estadios mostró una ralentización en el ciclo de las larvas de las formulaciones testadas con respecto al grupo control, la mortalidad de larvas en los tratamientos varió entre el 10% y 70% con respecto al control, que estuvo entre el 3% y el 6%. Sin embargo la efectividad pudo observase hasta el momento de la pupación cuya mortalidad fue del 100% en las 3 formulaciones, mientras que en el grupo control la emersión de adultos fue completada. Los bioensayos demostraron que las formulaciones tienen una elevada efectividad por lo que su aplicación puede ayudar a controlar las poblaciones de mosquito tigre.

Ejemplo 9: Ensayos de aplicación en campo de formulados con composiciones (pinturas) de acuerdo con la presente invención, contra el mosquito tigre asiático (*Aedes albopictus*).

Se evaluó la eficacia de tres formulaciones (en forma de pintura) de acuerdo con la presente invención, que presentaban los siguientes agentes activos:

- Formulación 1: Alfa-cypermetrina 0,7%, d-aletrina 1% y Piriproxifen 0,063%
- Formulación 2: Diazinon 1,5%, Clorpyrifos 1,5% y Piriproxifen 0,063%
- Formulación 3: Diazinón 3% y Piriproxifen 0,063%

Los bioensayos se realizaron sobre adultos de *Ae. albopictus*. Las superficies sobre las que se utilizaron fueron escayola (porosa) y madera (no porosa). Se utilizaron dosis de 1kg/6m^2 y 1kg/12m^2. Como en el ejemplo anterior, se evaluó la persistencia en cuatro tiempos: 0, 2, 4, y 6 meses de la aplicación.

Sobre la superficie porosa (escayola), a los 6 meses de aplicación se observó que el formulado más eficaz en las dos dosis fue el contenido en la Formulación 1, tanto a los 30 minutos (en este caso, igualada con la Formulación 2 en la dosis de 1kg/12m^2) como a los 60 minutos. Las diferencias entre las dosis se observaron en que en la dosis mayor hubo una mortalidad mayor a los 30 minutos pero se igualan a los 60 minutos. La eficacia de las 3 formulaciones se mantiene a los 6 meses.

Sobre la superficie no porosa (madera), a los 6 meses de aplicación se observó que a la dosis de 1kg/12m^2 la formulación más eficaz es la Formulación 2. La eficacia a los 6 meses es del 100% para la Formulación 2 y para la Formulación 3, pero no para la Formulación 1.

A la dosis de 1kg/6$m^{2,}$ se observaron muy buenos resultados para la Formulación 2 y para la Formulación 1 (100% a los 30 minutos). La eficacia de las tres formulaciones se mantuvo a los 6 meses.

REIVINDICACIONES

1. Una composición biocida para el control de especies invasoras de ecosistemas naturales e intervenidos por el ser humano con acción insecticida, acaricida, molusquicida, algicida, fungicida, repelente de artrópodos, inhibidora de la síntesis de la quitina y/o reguladora de la hormona juvenil de insectos, que comprende:

- al menos un biocida seleccionado dentro del grupo compuesto por biocida de síntesis de origen orgánico, biocida de síntesis de origen inorgánico, biocida natural de origen vegetal y biocida natural de origen mineral, en un porcentaje comprendido entre 0,1% y 75% en peso del peso total de composición, incluidos ambos límites; y
- agua en un porcentaje comprendido entre 10% y 70% en peso del peso total de la composición, incluidos ambos límites;
- recubiertos por al menos un ligante de naturaleza polimérica y/o mineral, que los envuelve en forma de microcápsula, dicho polímero estando comprendido en la composición en un porcentaje comprendido entre 1% y 50% en peso del peso total de la composición; y
- cargas en un porcentaje comprendido entre 0,01% y el 40% en peso del peso total de la composición.

2. La composición biocida descrita en la reivindicación anterior, donde las especies invasoras son seleccionadas dentro del grupo compuesto por: nemátodos, moluscos, insectos, arácnidos, crustáceos, algas y aves.

3. La composición biocida descrita en una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, donde los biocidas de síntesis de origen orgánico o inorgánico son seleccionados dentro del grupo compuesto por: organofosforados, carbamatos, piretroides, neonicotinoides, fenilpirazoles, inhibidores de la síntesis de la quitina, análogos de la hormona juvenil de los insectos, biocidas molusquicidas, biocidas nematicidas y cualquier combinación de los mismos.

4. La composición biocida descrita en la reivindicación anterior, donde los organosfoforados son seleccionados dentro del grupo compuesto por: Diazinón, clorpirifos, metilclorpirifos, malatión, tricolfón, dimetoato, diclorvós, metamidofós, acefato, paratión, fenitrotión, fentión, metil-asinfós.

5. La composición biocida descrita en la reivindicación 3, donde los carbamatos son seleccionados dentro del grupo compuesto por metomilo, aldicarb, oxamilo, tiodicarb, metiocarb, propoxur, bendiocarb, carbosulfán, fenoxicarb, pirimicarb, indoxacarb, alanicarb y furatiocarb.

6. La composición biocida descrita en la reivindicación 3, donde los piretroides son seleccionados dentro del grupo compuesto por: Aletrina, d-aletrina, alfacipermetrina, cipermetrina, permetrina, tetrametrina, bioaletrina, fenvalerato, bifentrina, ciflutrina, deltametrina, praletrina, acenatrina, imiprotrina, lambda-cihalotrina, gamma-cihalotrina y etofenprox.

7. La composición biocida descrita en la reivindicación 3, donde los neonicotinoides son seleccionados dentro del grupo compuesto por: imidacloprid, acetamiprid, tiametoxam, nitenpiram, clotianidina, dinotefurán y tiacloprid.

8. La composición biocida descrita en la reivindicación 3, donde los fenilpirazoles son seleccionados entre fipronil y endosulfán.

9. La composición biocida descrita en la reivindicación 3, donde los inhibidores de la síntesis de quitina son seleccionados dentro del grupo compuesto por: flufenoxuron, hexitiazox, diflubenzuron, hexaflumuron y triflumuron.

10. La composición biocida descrita en la reivindicación 3, donde los análogos de la hormona juvenil son seleccionados dentro del grupo compuesto por: Piriproxifén, fenoxicarb, hidropreno y metopreno.

11. La composición biocida descrita en la reivindicación 3, donde los biocidas molusquicidas son seleccionados dentro del grupo compuesto por: niclosamida, fentilhidróxido y metaldehído; y los biocidas nematicidas son seleccionados dentro del grupo compuesto por: Fenamiphos, Oxamyl, Carbofuran, Terbufos, Etoprofos y Cadusafos.

12. La composición biocida descrita en una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, donde los biocidas naturales de origen vegetal son seleccionados dentro del grupo compuesto por: aceite de citronella, aceite de lavandín, extracto de ajo, aceites de eucaliptos, aceites de tomillo, albahaca, Saponina, *Allium sativum*, *Digitalis purpurea*,

Eucalyptus globosus, *Euphorbia helioscopia*, *Foeniculum vulgare*, *Laurus nobilis*, *Rossmarinus officinalis*, *Rubia peregrina* y *Ruta graveolans*.

13. La composición biocida descrita en una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, donde los biocidas naturales de origen mineral son seleccionados dentro del grupo compuesto por sulfato de hierro, sulfato de cobre, sales de amonio cuaternario, peroxihidrato carbonatado de sodio y cloruro de plata.

14. La composición biocida descrita en una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, donde el al menos un ligante de naturaleza polimérica mineral, que forman la pared o matriz polimérica y envuelve a los agentes activos, son seleccionados entre:

- ligantes de base acuosa o de base solvente orgánico, seleccionados dentro del grupo compuesto por:
  - compuestos basados en el acetato de vinilo, modificados o no con resinas acrílicas o metacrílicas;
  - compuestos basados en resinas acrílicas o metacrílicas, modificados o no con estireno;
  - compuestos basados en dispersiones de cloruro de vinilo, resinas tipo VeoVa, resinas tipo acrilo nitrilo, resinas alcílicas, resinas epoxi, resinas de estireno-butadieno o resinas de poliuretano;
  - ligantes derivados de la celulosa como el acetobutirato de celulosa o la nitrocelulosa; y
  - resinas alcídicas, fenólicas, resinas de uréa y melanina formol, resinas epoxi, caucho clorado, cloruro de polivinilo, resinas acrílicas, resinas de poliuretano o gomas naturales;

y

- ligantes de uso alimentario, seleccionados dentro del grupo compuesto por:
  - polivinilpirrolidona o compuestos basados en carbohidratos;
  - proteínas de origen animal;
  - proteínas de origen vegetal como la zeina y gluten; y
  - lípidos.

15. La composición biocida descrita en una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, donde las cargas son cargas minerales, seleccionadas dentro del grupo compuesto por

carbonato cálcico, talcos, cuarzo, dolomita, caolín, silicatos, bióxido de titanio, hexametafosfato sódico, nitrito sódico y cualquier combinación de los mismos.

16. La composición biocida descrita en la reivindicación 1, que es un recubrimiento y presenta la siguiente formulación:

- al menos un biocida de síntesis de origen orgánico seleccionado dentro del grupo compuesto por: Organofosforados, Carbamatos, Piretroides, Neonicotinoides, Fenipiralzoles, IGRs y cualquier combinación de los mismos; en un porcentaje comprendido entre 0,1% y 5% en peso del peso total de la composición, incluidos ambos límites; y
- agua, en un porcentaje de 30-70% en peso del peso total de la composición;
- recubiertos por una capa de un ligante de base polimérica, estando comprendido en la composición en un porcentaje de 10-30% en peso del peso total de la misma; y
- al menos una carga seleccionada entre cargas minerales, hexametafosfatos y nitritos, en un porcentaje entre el 10-50%.

17. La composición biocida descrita en la reivindicación 1, que es un recubrimiento y presenta la siguiente formulación:

- al menos un biocida de síntesis de origen orgánico seleccionado dentro del grupo compuesto por: Organofosforados, Carbamatos, Piretroides, Neonicotinoides, Fenipiralzoles y IGRs; en un porcentaje comprendido entre 0,1% y 15% en peso del peso total de la composición, incluidos ambos límites; y
- agua, en un porcentaje de 30-70% en peso del peso total de la composición;
- recubiertos por una capa de un ligante de base polimérica, estando comprendido en la composición en un porcentaje de 10-30% en peso del peso total de la misma; y
- al menos una carga seleccionada dentro del grupo de: cargas minerales, hexametafosfatos y nitritos, bióxido de titanio y otros pigmentos, en un % entre el 10-50%.

18. La composición biocida descrita en la reivindicación 1, que es un recubrimiento y presenta la siguiente formulación:

- al menos un biocida seleccionado dentro del grupo compuesto por: biocida de síntesis de origen orgánico, biocida natural vegetal y biocida natural mineral, en un porcentaje comprendido entre el 1-20% en peso del peso total de la composición; y

- agua, en un porcentaje de 30-70% en peso del peso total de la composición;
- recubiertos por una capa de al menos un ligante seleccionado dentro del grupo compuesto por: ligantes de base polimérica y ligantes de uso alimentario, estando comprendido en la composición en un porcentaje de 10-25% en peso del peso total de la misma; y
- al menos una carga seleccionada dentro del grupo de: cargas minerales y hexametafosfatos y nitritos, en un porcentaje de 10-50%.

19. La composición biocida descrita en la reivindicación 1, que es un recubrimiento transparente y presenta la siguiente formulación:

- al menos un biocida de síntesis de origen orgánico del grupo de IGRs en un porcentaje comprendido entre 0,01% y 5% en peso del peso total de la composición, incluidos ambos límites; y
- agua en un porcentaje del 10-70%;
- recubiertos por una capa de al menos un ligante seleccionado dentro del grupo compuesto por: ligantes de base polimérica y ligantes de uso alimentario, en un porcentaje entre el 5-50%; y
- al menos una carga seleccionada dentro del grupo de hexametafosfatos y nitritos en un porcentaje comprendido entre 0,01 y 4%, incluidos ambos límites.

20. Un producto de recubrimiento, que es la composición biocida descrita en una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 19.

21. El producto de recubrimiento descrito en la reivindicación anterior, que es seleccionado dentro del grupo compuesto por: una imprimación transparente, una pintura pigmentada, un esmalte, un barniz y una pintura sin color.

22. Uso de la composición biocida descrita en una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 19, como producto de recubrimiento.

FIGURAS

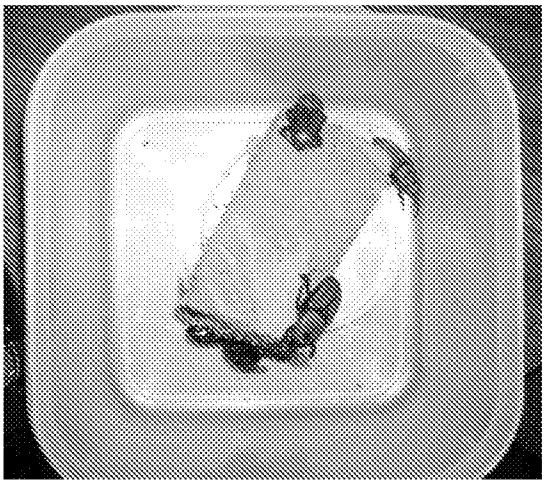


FIG. 1a

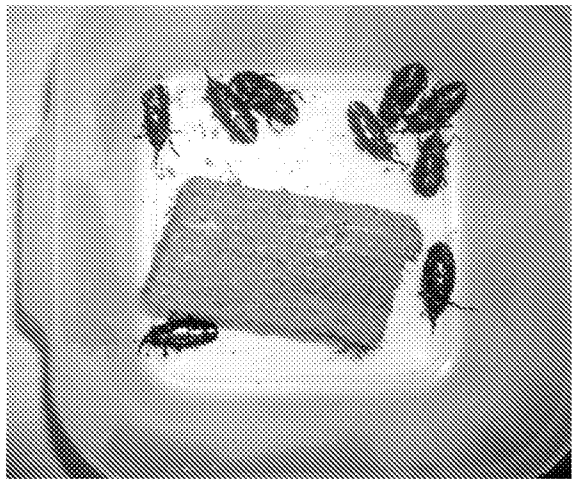


FIG. 1b

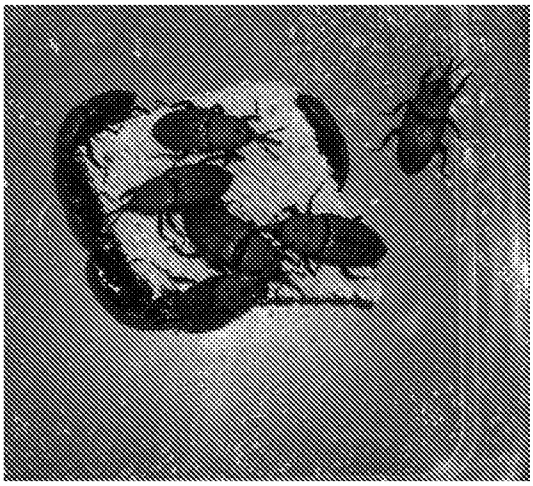


FIG. 1c



FIG. 1d

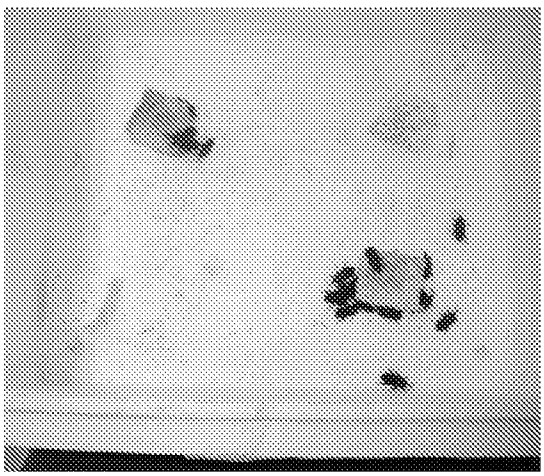


FIG. 1e

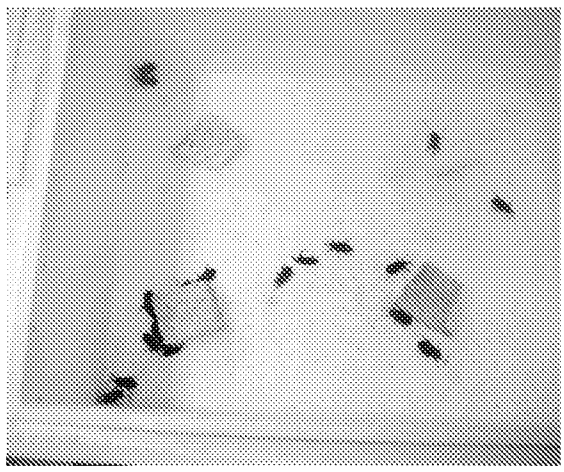


FIG. 1f

FIG. 1

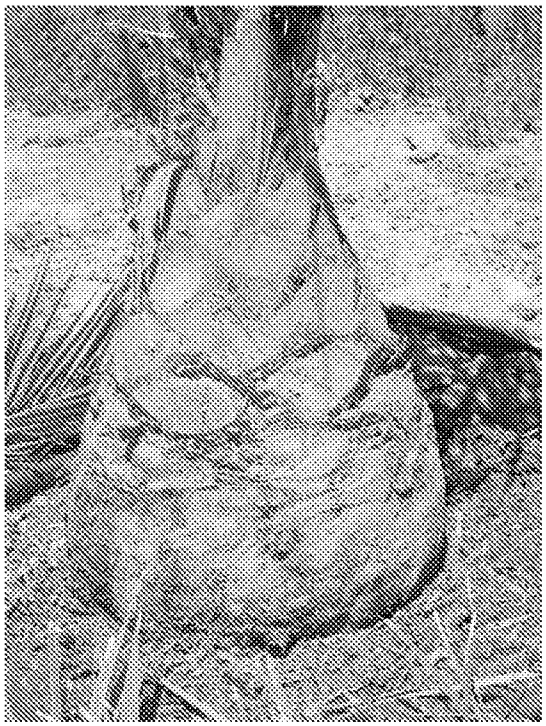


FIG. 2a



FIG. 2b



FIG. 2c

FIG. 2



FIG. 3a

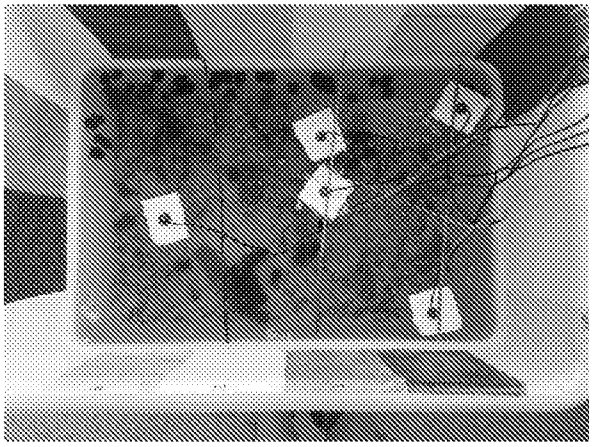


FIG. 3b

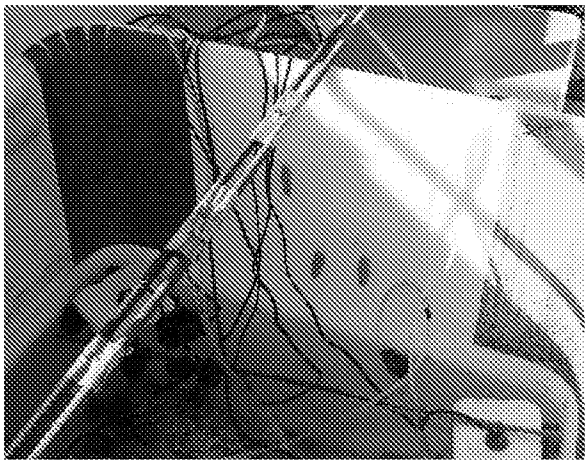


FIG. 3c

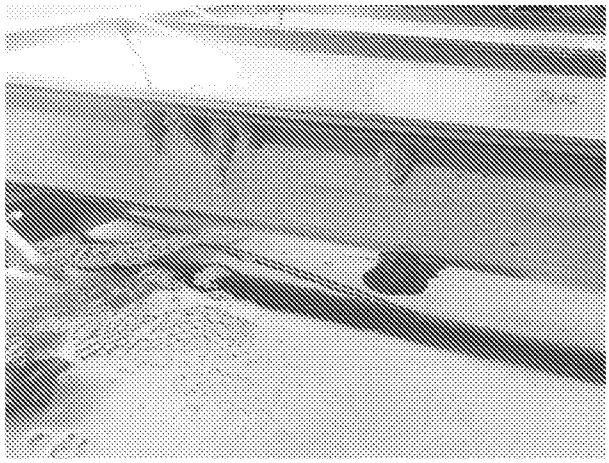


FIG. 3d

FIG. 3

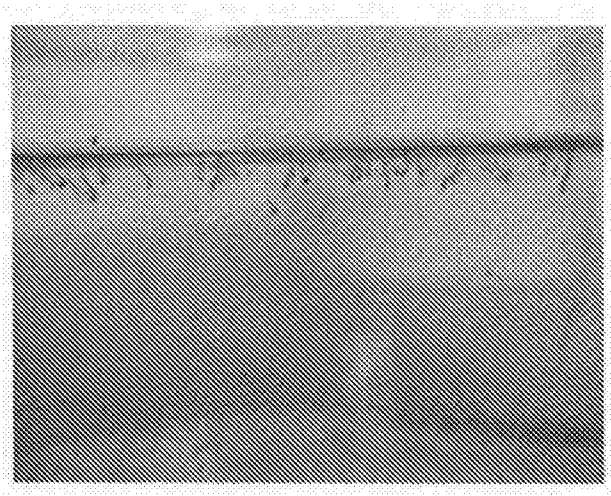


FIG. 4a

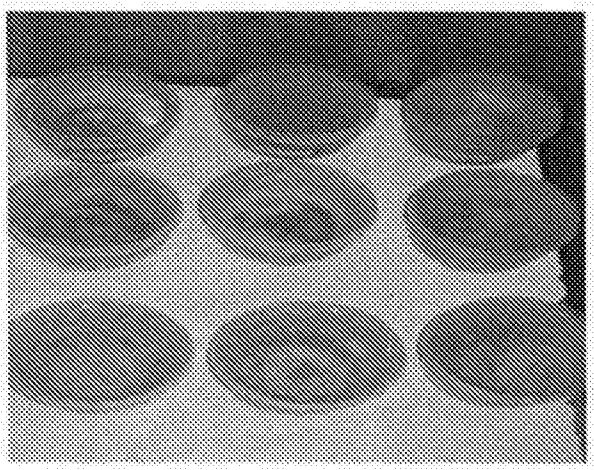


FIG. 4b

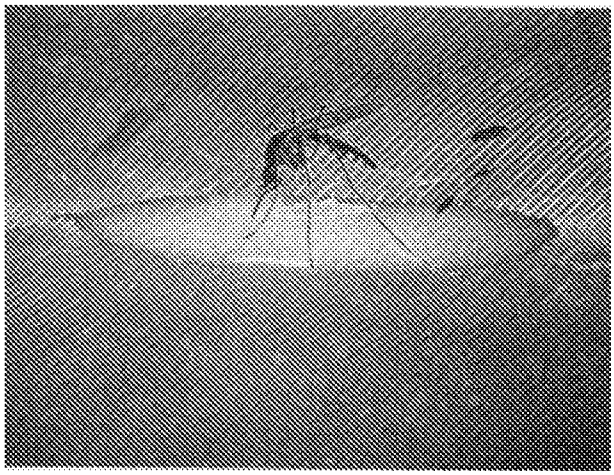


FIG. 4c

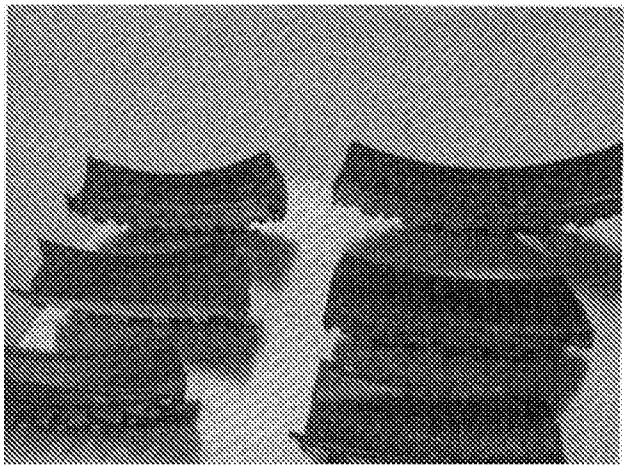


FIG. 4d

FIG. 4

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/ES2014/070026

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C09D5/14 (2006.01)
A01N25/00 (2006.01)
According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
C09D, A01N

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

EPODOC, INVENES, WPI, CAS

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	WO 2011045448 A1 (MATEO HERRERO MARIA PILAR) 21/04/2011, abstract; page 3 a 10	1-10,12,14-22
X	ES 2127120 A1 (MATEO HERRERO MARIA PILAR) 01/04/1999, abstract; description	1-4,9,14-17,20-22
A	WO 2008033112 A1 (MAGELLAN COMPANIES INC ET AL.) 20/03/2008, the whole document	1-22

☐ Further documents are listed in the continuation of Box C. ☒ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance.
"E" earlier document but published on or after the international filing date
"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
"O" document referring to an oral disclosure use, exhibition, or other means.
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed
"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other documents , such combination being obvious to a person skilled in the art
"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search	Date of mailing of the international search report
11/03/2014	**(14/03/2014)**
Name and mailing address of the ISA/ OFICINA ESPAÑOLA DE PATENTES Y MARCAS Paseo de la Castellana, 75 - 28071 Madrid (España) Facsimile No.: 91 349 53 04	Authorized officer M. Ojanguren Fernández Telephone No. 91 3498468

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No.

PCT/ES2014/070026

Patent document cited in the search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
WO2011045448 A1	21.04.2011	RU2012119707 A	20.11.2013
		MA33729 B1	01.11.2012
		EP2489704 A1	22.08.2012
		EP2489704 A4	17.04.2013
		CN102834471 A	19.12.2012
		CA2777558 A1	21.04.2011
ES2127120 A1	01.04.1999	AR009153 A1	08.03.2000
		US5931994 A	03.08.1999
		BR9706291 A	18.05.1999
		EP0851008 A2	01.07.1998
		EP0851008 A3	02.12.1998
		DE69728958T T2	31.03.2005
		AT266064T T	15.05.2004
WO2008033112 A1	20.03.2008	US2011135720 A1	09.06.2011
		ZA200801006 A	25.11.2009
		US2008175812 A1	24.07.2008
		US7972635 B2	05.07.2011
		EP1940431 A1	09.07.2008
		EP1940431 A4	21.10.2009
		AU2006344708 A1	20.03.2008

INFORME DE BÚSQUEDA INTERNACIONAL

Solicitud internacional nº
PCT/ES2014/070026

A. CLASIFICACIÓN DEL OBJETO DE LA SOLICITUD
C09D5/14 (2006.01)
A01N25/00 (2006.01)
De acuerdo con la Clasificación Internacional de Patentes (CIP) o según la clasificación nacional y CIP.

B. SECTORES COMPRENDIDOS POR LA BÚSQUEDA

Documentación mínima buscada (sistema de clasificación seguido de los símbolos de clasificación)
C09D, A01N

Otra documentación consultada, además de la documentación mínima, en la medida en que tales documentos formen parte de los sectores comprendidos por la búsqueda

Bases de datos electrónicas consultadas durante la búsqueda internacional (nombre de la base de datos y, si es posible, términos de búsqueda utilizados)
EPODOC, INVENES, WPI, CAS

C. DOCUMENTOS CONSIDERADOS RELEVANTES

Categoría*	Documentos citados, con indicación, si procede, de las partes relevantes	Relevante para las reivindicaciones nº
X	WO 2011045448 A1 (MATEO HERRERO MARIA PILAR) 21/04/2011, resumen; página 3 a 10	1-10,12,14-22
X	ES 2127120 A1 (MATEO HERRERO MARIA PILAR) 01/04/1999, resumen; descripción	1-4,9,14-17,20-22
A	WO 2008033112 A1 (MAGELLAN COMPANIES INC ET AL.) 20/03/2008, todo el documento	1-22

☐ En la continuación del recuadro C se relacionan otros documentos ☒ Los documentos de familias de patentes se indican en el anexo

* Categorías especiales de documentos citados:
"A" documento que define el estado general de la técnica no considerado como particularmente relevante.
"E" solicitud de patente o patente anterior pero publicada en la fecha de presentación internacional o en fecha posterior.
"L" documento que puede plantear dudas sobre una reivindicación de prioridad o que se cita para determinar la fecha de publicación de otra cita o por una razón especial (como la indicada).
"O" documento que se refiere a una divulgación oral, a una utilización, a una exposición o a cualquier otro medio.
"P" documento publicado antes de la fecha de presentación internacional pero con posterioridad a la fecha de prioridad reivindicada.
"T" documento ulterior publicado con posterioridad a la fecha de presentación internacional o de prioridad que no pertenece al estado de la técnica pertinente pero que se cita por permitir la comprensión del principio o teoría que constituye la base de la invención.
"X" documento particularmente relevante; la invención reivindicada no puede considerarse nueva o que implique una actividad inventiva por referencia al documento aisladamente considerado.
"Y" documento particularmente relevante; la invención reivindicada no puede considerarse que implique una actividad inventiva cuando el documento se asocia a otro u otros documentos de la misma naturaleza, cuya combinación resulta evidente para un experto en la materia.
"&" documento que forma parte de la misma familia de patentes.

Fecha en que se ha concluido efectivamente la búsqueda internacional.	Fecha de expedición del informe de búsqueda internacional.
11/03/2014	**14 de marzo de 2014 (14/03/2014)**
Nombre y dirección postal de la Administración encargada de la búsqueda internacional OFICINA ESPAÑOLA DE PATENTES Y MARCAS Paseo de la Castellana, 75 - 28071 Madrid (España) Nº de fax: 91 349 53 04	Funcionario autorizado M. Ojanguren Fernández Nº de teléfono 91 3498468

INFORME DE BÚSQUEDA INTERNACIONAL

Informaciones relativas a los miembros de familias de patentes

Solicitud internacional nº

PCT/ES2014/070026

Documento de patente citado en el informe de búsqueda	Fecha de Publicación	Miembro(s) de la familia de patentes	Fecha de Publicación
WO2011045448 A1	21.04.2011	RU2012119707 A	20.11.2013
		MA33729 B1	01.11.2012
		EP2489704 A1	22.08.2012
		EP2489704 A4	17.04.2013
		CN102834471 A	19.12.2012
		CA2777558 A1	21.04.2011
ES2127120 A1	01.04.1999	AR009153 A1	08.03.2000
		US5931994 A	03.08.1999
		BR9706291 A	18.05.1999
		EP0851008 A2	01.07.1998
		EP0851008 A3	02.12.1998
		DE69728958T T2	31.03.2005
		AT266064T T	15.05.2004
WO2008033112 A1	20.03.2008	US2011135720 A1	09.06.2011
		ZA200801006 A	25.11.2009
		US2008175812 A1	24.07.2008
		US7972635 B2	05.07.2011
		EP1940431 A1	09.07.2008
		EP1940431 A4	21.10.2009
		AU2006344708 A1	20.03.2008