

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 315 184**

21 Número de solicitud: 200702138

51 Int. Cl.:

A01N 25/08 (2006.01)

A01N 25/18 (2006.01)

A01N 25/22 (2006.01)

A01M 1/20 (2006.01)

12

SOLICITUD DE PATENTE

A1

22 Fecha de presentación: **20.07.2007**

43 Fecha de publicación de la solicitud: **16.03.2009**

43 Fecha de publicación del folleto de la solicitud:
16.03.2009

71 Solicitante/s: **Universidad Politécnica de Valencia
CTT. Edif. 6G-Camino de Vera, s/n
46022 Valencia, ES**

72 Inventor/es: **Primo Yúfera, Eduardo;
Primo Millo, Jaime;
Moya Sanz, María del Pilar;
Navarro Llopis, Vicente;
Domínguez Ruiz, Javier;
Femenía Ferrer, Beatriu y
Sanchis Cabanes, Juan**

74 Agente: **No consta**

54 Título: **Una formulación para la emisión de sustancias bioactivas y su uso como agente de control de plagas de insectos.**

57 Resumen:

Una formulación para la emisión de sustancias bioactivas y su uso como agente de control de plagas de insectos.

La presente invención se refiere a una formulación para la emisión de sustancias bioactivas caracterizada porque comprende al menos:

- a) uno o más soportes emisores inorgánicos
- b) uno o más aditivos estabilizadores del soporte y
- c) un tercer componente seleccionado entre
 - c.1) una o más sustancias semioquímicas
 - c.2) uno o más insecticidas y
 - c.3) combinaciones de c.1 y c.2,

siendo dicho soporte emisor inorgánico preferentemente tamices moleculares inorgánicos, arcillas o mezclas de ellos, y a su uso en el control de plagas.

ES 2 315 184 A1

DESCRIPCIÓN

Una formulación para la emisión de sustancias bioactivas y su uso como agente de control de plagas de insectos.

5 **Campo de la invención**

La presente invención pertenece al área de los plaguicidas de insectos, en particular al desarrollo de formulaciones que contienen semioquímicos y/o insecticidas soportados sobre emisores inorgánicos.

10 **Estado de la técnica**

Las plagas de insectos originan una reducción drástica en las cosechas y los insecticidas convencionales son el método tradicional de combatirlas. Sin embargo, el uso abusivo de insecticidas presenta problemas como su toxicidad para el hombre y animales superiores, la falta de selectividad y la resistencia desarrollada por los propios insectos. Estos hechos, unido a la cada vez mayor concienciación social y gubernamental, han llevado a la búsqueda de sistemas alternativos de control de plagas, ecológicamente aceptables, que eviten los inconvenientes anteriormente citados.

La comunicación entre insectos se produce fundamentalmente mediante la emisión de sustancias químicas (semioquímicos). El uso de dichas sustancias como método ecológico de control de insectos se ha desarrollado ampliamente; en particular, técnicas como la vigilancia para prever la aparición de plagas, la confusión sexual para impedir la reproducción de los insectos, la captura masiva para disminuir la población de los mismos o los más recientes métodos atracticidas, se utilizan, con éxito, en la actualidad.

Una parte fundamental para el éxito de estas técnicas es el disponer de emisores adecuados que cumplan una serie de requisitos como el proporcionar una velocidad de emisión adecuada, permitir una duración prolongada de la emisión, evitar la degradación de los semioquímicos, ser económicamente competitivos y de fácil aplicación en campo y no producir residuos contaminantes.

Hasta el momento se han propuesto emisores que pueden clasificarse, basados en su velocidad de liberación media en microdifusores, fuentes equivalentes a la hembra y reservorios (Sanders, 1997). Los microdifusores están hechos de films poliméricos que envuelven al ingrediente activo y se aplican, normalmente, como los plaguicidas, varias veces durante una estación dependiendo del ciclo de vida del insecto. Las fuentes equivalentes a las hembras (flakes, fibres or moulded) se aplican de forma manual o mecánica y compiten con las hembras atrayendo a los machos. Los reservorios liberan feromona sexual a niveles de 100 a 1000 veces mayores que una hembra.

Alguno de estos difusores poseen unas excelentes características de liberación de la feromonas y se han mostrado eficaces durante toda la campaña; sin embargo, ninguno de ellos cumple con todos los requerimientos exigidos a un buen emisor.

De hecho, una de las características que más se incumple es la de que el propio emisor no constituya un residuo contaminante. Esto es contradictorio cuando se está hablando de un sistema ecológico que preserva el medio ambiente y, a su vez, se utilizan emisores que constituyen residuos porque están hechos de materiales no degradables. Por ejemplo, los emisores tipo reservorio, que son los que actualmente se están mostrando como más eficaces, se colocan en cantidades comprendidas entre 500 y 1000 emisores por hectárea, según el tipo de plaga y, aunque se recomienda su retirada una vez el emisor está agotado, la realidad es que esta práctica no se realiza porque consume mucho tiempo y dinero. El resultado es que los residuos se van acumulando año tras año en los cultivos.

El objetivo, por tanto, es conseguir elaborar emisores de semioquímicos totalmente degradables (bio-, foto- o medioambientalmente degradables) que se incorporen al suelo agrícola sin problemas una vez agotada la feromona que contienen.

A este respecto, ya se han realizado algunos trabajos centrados en este propósito. Así, la patente US-6159489 divulga un emisor de liberación sostenida biodegradable compuesto por un poliéster alifático biodegradable en el que se dispersa un ingrediente activo, contenido en un vehículo (carrier), que puede actuar también a modo de regulador de la emisión.

Otra clase de materiales que se han propuesto para la elaboración de este tipo ecológico de emisores son los basados en materiales inorgánicos. El uso de tamices moleculares inorgánicos (TMI) y del filosilicato sepiolita como emisores de velocidad controlada de sustancias semioquímicas se describen, por primera vez, en WO-99/44420 y WO-00/02448, respectivamente, como resultado del trabajo investigador de nuestro grupo. El objeto de dichas patentes es la preparación y uso de soportes para la emisión controlada de semioquímicos, basándose en la modificación de las propiedades físico-químicas de dichos materiales.

Las variables que controlan las características de adsorción-difusión de estos soportes son estructurales y químicas. Las estructurales se refieren al tamaño y geometría de poros y cavidades, mientras que las químicas se refieren a su composición química de red.

Todas las modificaciones de las variables geométricas y químicas de estos materiales permiten variar sus propiedades de adsorción-desorción-difusión y así, adaptarlos a las necesidades de emisión de cada semioquímico. Estas características, unido a su bajo coste, nula contaminación y fácil manejo, hacen de éstos, unos materiales idóneos para la preparación de emisores comerciales.

5 A pesar de sus muchas ventajas, algunos de estos soportes inorgánicos muestran una importante desventaja cuando se aplican en campo, donde están expuestos a posibles lluvias y, en algunos casos, a ambientes muy húmedos. Esta desventaja deriva de su carácter higroscópico que se manifiesta mediante la absorción de agua del ambiente. Cuando, en determinadas aplicaciones, las composiciones emisoras se utilizan compactadas en forma de comprimidos, éstos, debido a su inestabilidad frente al agua, terminan disgregándose, con lo que se reduce la vida del emisor porque dejan de emitir el semioquímico con la velocidad requerida.

10 Por otra parte, la falta de consistencia del comprimido es un problema importante cuando se trata de comprimidos para campo, generalmente de mayores dimensiones y sometidos a una mayor manipulación.

15 Ambos problemas de estabilidad de las composiciones emisoras en forma de comprimidos se han resuelto mediante la incorporación de aditivos compactantes e hidrófobos, en las proporciones adecuadas, y los resultados de las investigaciones llevadas a cabo son los que se protegen en la presente solicitud de patente.

20 La adición de estos nuevos componentes, todos ellos seleccionados con criterios ecológicos, ha permitido obtener emisores estables en condiciones de campo. Además, en todos los casos, la liberación del semioquímico se ha visto ralentizada, con lo que las características de emisión del soporte han mejorado ostensiblemente, prolongando el tiempo de vida útil de las composiciones emisoras en todas sus variantes, incluyendo las aplicaciones por pulverización.

25 Descripción de la invención

La presente invención tiene como objeto una formulación para la emisión controlada y duradera de sustancias semioquímicas para el seguimiento y control de plagas de insectos, caracterizado porque comprende al menos:

- 30 a) uno o más soportes emisores inorgánicos
- b) uno o más aditivos estabilizadores del soporte y
- 35 c) un tercer componente seleccionado entre
- c.1) una o más sustancias semioquímicas
- c.2) uno o más insecticidas y
- 40 c.3) combinaciones de c.1) y c.2).

Según una realización particular la formulación comprende al menos:

- 45 a) uno o más soportes emisores inorgánicos
- b) una o más sustancias semioquímicas
- c) uno o más aditivos estabilizadores del soporte.

50 En determinadas realizaciones particulares, la formulación puede contener, si la naturaleza del semioquímico lo requiere, uno o más aditivos estabilizadores del semioquímico.

55 También, en determinadas realizaciones particulares, la formulación emisora puede contener adicionalmente, aditivos complementarios para dotar a dicha formulación de un carácter altamente hidrófobo, cuando se requiere una exposición directa en campo sin dispositivo adicional protector.

60 Según la presente invención, el soporte emisor está presente en una cantidad comprendida entre el 5 y el 95% en peso respecto al peso total de la formulación emisora, preferentemente, en una cantidad comprendida entre el 10 y el 90% y, más preferentemente, entre el 35 y el 75%.

Dicho soporte emisor puede estar seleccionado entre uno o más materiales de origen natural o de origen sintético comprendidos en los grupos de los tamices moleculares inorgánicos (TMI) y de las arcillas, en especial, los filosilicatos.

65 Los tamices moleculares inorgánicos (TMI) poseen una red compleja formada por un conjunto de micro o mesoporos ($\text{\AA} > 14$) y cavidades, proporcionando al conjunto una elevada superficie específica y gran capacidad de adsorción. Los TMI más importantes son las zeolitas; químicamente son alúmino-silicatos con los átomos de alumi-

ES 2 315 184 A1

5 nio en coordinación tetraédrica, originando una carga negativa que debe ser compensada por cationes intracrystalinos. Otro grupo de TMI son los alúmino-fosfatos (AIPOs), con aluminio y fósforo en coordinación tetraédrica formando una red eléctricamente neutra y, por tanto, sin cationes de compensación. Por último, están los SAPOs y MAPOs, en los que además de aluminio y fósforo se introducen otros elementos tales como silicio y metales de transición, respectivamente.

10 Las arcillas, fundamentalmente los filosilicatos, también han demostrado ser unos materiales idóneos para elaborar emisores de sustancias semioquímicas con velocidad de emisión controlada. La mayor parte de las propiedades físico-químicas de las arcillas derivan de su morfología laminar o fibrilar (en el caso de las sepiolitas o paligorskita) y el pequeño tamaño de partícula. Ambos factores conjugados producen un valor elevado de la superficie específica de estos materiales y, a la vez, la presencia de una gran cantidad de superficie activa, con enlaces no saturados. Por ello, pueden interactuar con muy diversas sustancias, en especial compuestos polares, entre los que el más importante es el agua. Así, arcillas preferidas son las fibrosas como la sepiolita, la paligorskita y sus mezclas.

15 Según la presente invención, la formulación emisora incluye uno o varios semioquímicos, en una cantidad comprendida entre 0.01 y 60%, preferentemente entre 5 y 20%, y más preferentemente aún entre el 8 y el 15% en peso respecto al peso total de la formulación emisora. Se entiende por semioquímico cualquier producto químico implicado en la comunicación de los insectos (feromonas, paraferomonas, kairomonas, allomonas, atrayentes alimenticios) según la clasificación de Howse [en, Howse, H; Stevens, I and Jones, O. (Eds.). 1998. Insect Pheromones and their Use in Pest Management]. Debido a la versatilidad de estos soportes inorgánicos derivada de la capacidad, ya conocida en el estado de la técnica, para modificar sus características físico-químicas, estos soportes son capaces de albergar y modular la liberación de cualquier semioquímico, independientemente de su naturaleza química. Se pueden usar para la formulación de la presente invención semioquímicos como feromonas, paraferomonas, kairomonas, allomonas, atrayentes alimenticios y sus mezclas. Por tanto, en la presente invención se puede utilizar cualquier semioquímico del estado de la técnica, como los recogidos en: El Sayed, A.M. 2007. The Pherobase: Database of insect Pheromones and Semiochemicals., así como, aquellos que puedan ser descritos con posterioridad a la presentación de esta solicitud.

30 Preferentemente para la presente invención se pueden seleccionar, sin ser restrictivos, semioquímicos como: 1,7-dioxaspiro-5,5,undecano y derivados, Z-3-metil-6-isopropenil-3,9-decadienilo acetato, 3-metil-6-isopropenil-9-decadienilo acetato, trimedlure, metil-eugenol, cuelure, acetato amónico, putrescina, cadaverina, metil-pirrolidina, trimetilamina, metilamina, dimetilamina, acetato de etilo, ferrugineol, 2-metoxi-4-vinilfenol-gamma-nonanoica lactona, rhynchophorol, grandisol, grandlure I, grandlure II, grandlure III, grandlure IV, Z3Z13-18Ac, E3Z13-18Ac, Z3E13-18Ac, Z11-16Ac, Z11-16OH, Z11-16Ald, 12Ac, E2Z13-18Ac, E3Z13-18Ac, Z11-16Ald, Z9-16Ald, Z13-18Ald, Z7E11-16Ac, Z7Z11-16Ac, E7Z9-12Ac, p-cimeno, cariofileno, tetradecanol, etil-E2Z4-decadienoato, butilhexanoato, E8E10-12OH, y sus mezclas.

En una realización particular de la presente invención dicha formulación comprende:

- 40 a) uno o más soportes emisores inorgánicos
- b) uno o más aditivos estabilizadores del soporte y
- 45 c) uno o más insecticidas.

Dichas sustancias insecticidas, sustituyendo, o no, a las sustancias semioquímicas, pueden estar presentes en una cantidad comprendida entre 0.01 y 60%, preferentemente entre 5 y 20%, y más preferentemente aún entre el 8 y el 15% en peso respecto al peso total de la formulación emisora.

50 Dichas sustancias insecticidas pueden estar seleccionadas entre los diferentes grupos insecticidas (organofosforados, carbamatos, nicotenoides y neonicotenoides, insecticidas botánicos, piretroides, etc.) siempre que cumplan el requisito de poseer una elevada presión de vapor y elevada volatilidad.

55 Se podrían seleccionar, preferentemente, sin ser restrictivo, insecticidas como el organofosforado diclorvos o los piretroides empentrina, transflutrina, teralletrina, teflutrina, fenflutrina, metoflutrina, proflutrina, o sus mezclas.

60 En determinadas realizaciones particulares de la presente invención, en la formulación emisora se incluyen aditivos estabilizadores específicamente previstos para evitar la degradación de los semioquímicos. Muchos de los semioquímicos (fundamentalmente feromonas) utilizadas comercialmente para estrategias de control de insectos son compuestos alifáticos mono- y di-insaturados de peso molecular menor de 300, que poseen, como grupos funcionales, alcohol, acetato, aldehído o cetona y derivados de éstos. Todos ellos, en mayor o menor grado, son susceptibles de sufrir descomposición oxidativa catalizada por la luz UV, por el oxígeno o por ambas, según la naturaleza del compuesto. Por ello, entre los aditivos estabilizadores del semioquímico se incluyen filtros UV y compuestos antioxidantes.

65 Según estas realizaciones particulares, el al menos un antioxidante se encuentra en cantidades comprendidas entre el 0.2 y el 5% en peso respecto al peso total de la formulación emisora, de manera más preferente aún entre el 0.5 y el 4% en peso.

ES 2 315 184 A1

Entre los antioxidantes, se pueden seleccionar todos aquellos compuestos que, según el estado de la técnica, hayan resultado apropiados para la protección de un determinado semioquímico. En general se pueden seleccionar preferentemente, sin ser restrictivo, compuestos pertenecientes a los fenoles antioxidantes (como, por ejemplo, el butilhidroxianisol (BHA), el butilhidroxitolueno (BHT), la tert-butilhidroquinona), compuestos del grupo de las fenilenediaminas, ascorbato de palmitilo, alfa-tocoferol, o sus mezclas.

Según estas realizaciones particulares, el al menos un filtro UV se encuentra en cantidades comprendidas entre el 0.2 y el 5% en peso respecto al peso total de la formulación emisora, de manera más preferente aún entre el 0.5 y el 4% en peso.

Como en el caso de los antioxidantes, entre los filtros UV se puede utilizar, sin ser restrictivo, compuestos del estado de la técnica pertenecientes al grupo de las hidroxibenzofenonas, los aminobenzoatos o el negro de carbono, siendo especialmente efectivos las mezclas de uno o más colorantes con negro de carbono, por ejemplo, colorantes como los denominados "Waxoline dyes" (ICI).

Según la presente invención, los aditivos estabilizadores del soporte deben proporcionar a la formulación emisora la consistencia adecuada según el tipo de formulación final. Dicha formulación emisora puede estar en forma de líquido viscoso para ser dispersado, pulverizado o atomizado, o puede estar en forma de sólido. Como sólido la formulación puede estar en forma de polvo, granulado o en forma de conglomerado o comprimido, para ser aplicado manualmente o mediante dispositivos mecánicos. Así mismo, los aditivos dotan a la formulación de un carácter hidrófobo, imprescindible para poseer un adecuado comportamiento en campo, sobre todo cuando se trata de emisores puntuales (comprimidos). Adicionalmente, la inclusión de estos aditivos se ha visto que modifica la liberación del semioquímico, generalmente, ralentizándola. Esto es muy positivo porque nos permite disponer de un importante parámetro adicional con el que modular la liberación del semioquímico en función de las necesidades de emisión; de esta forma, contribuye a dar una mayor versatilidad a los ya intrínsecamente versátiles soportes inorgánicos.

Entre los aditivos estabilizadores de las composiciones emisoras se podrían seleccionar, siguiendo siempre el criterio de degradabilidad, polímeros bio-, foto- o medioambientalmente degradables del estado de la técnica, y sus mezclas. Estos polímeros pueden ser polímeros naturales, sintéticos, polímeros naturales sintéticamente modificados y mezclas de ellos.

Entre los polímeros naturales tienen especial interés los polisacáridos tales como la celulosa, dextranos, ácido polihialurónico, polímeros de ésteres acrílicos y metacrílicos y algunos de los más comunes plásticos biodegradables como los poliésteres de polihidroxiácidos (ácido poliglicólico, ácido poliláctico, policaprolactona, polihidroxitiratos, polihidroxi valerato).

Entre los polímeros sintéticos se pueden seleccionar preferentemente, pero sin ser restrictivo, también plásticos biodegradables como los polímeros de vinilo (alcohol polivinílico, acetato de polivinilo, etilen vinil alcohol).

Polímeros naturales sintéticamente modificados incluyen a alquilcelulosas, hidroxialquilcelulosas, éteres de celulosas, ésteres de celulosas y nitrocelulosas. Tienen especial interés, sin ser restrictivo, los polímeros metilcelulosa, etilcelulosa, hidroxipropilcelulosa, hidroxipropil metil celulosa, hidroxibutil metil celulosa, acetato de celulosa, propionato de celulosa, acetato butirato de celulosa, acetato ftalato de celulosa, etc.

Los polímeros más preferidos son acetato de celulosa, acetato butirato de celulosa, acetato de polivinilo y sus mezclas.

En realizaciones particulares de esta invención, la formulación emisora contiene aditivos complementarios para obtener productos altamente hidrófobos, capaces de permanecer expuestos directamente en campo, sin un dispositivo adicional protector. Para ello se incluye en la formulación productos céreos, en cantidades entre el 5 y el 95%, preferentemente entre el 10 y el 50% respecto al peso total de la formulación emisora. Se entiende por cera la mezcla o compuesto orgánico de bajo punto de fusión y alto peso molecular, sólido a temperatura ambiente. Se pueden seleccionar entre las diferentes ceras vegetales, animales, minerales, sus productos de refinado y mezclas de los anteriores. Su uso puede ser de forma individual o combinando varias de estas materias.

Entre las ceras vegetales se pueden seleccionar productos como la cera de hojas de palmera (cera carnauba), de hierbas y arbustos (cera candelilla), de frutos y raíces (cera del Japón). Entre las ceras vegetales se pueden seleccionar productos como las ceras de insectos (cera de abejas), de mamíferos (lanolina, esperma de ballena). Entre las ceras minerales se pueden seleccionar productos como las ceras extraídas del lignito (montana bruta), las obtenidas a partir del petróleo (parafinas, microcristalinas) o las puramente minerales (ozoqueritas, cerasina).

Estas composiciones pueden ser preparadas de forma que se puedan aplicar mediante sistemas mecánicos, por pulverización, o manualmente, en el caso de emisores puntuales. En este último caso, el utilizar este tipo de emisores contribuiría a hacer económicamente competitivas a técnicas como la confusión sexual en las que se utiliza un número muy elevado de emisores por hectárea; a este respecto, el suprimir el dispositivo adicional sería francamente beneficioso.

ES 2 315 184 A1

Según una realización particular el compuesto es una parafina, totalmente saturada, y se encuentran varios tipos comercialmente disponible en función de su punto de fusión. La temperatura de uso en campo y el tipo de formulación final determinará que tipo debe ser usado.

5 La presente solicitud tiene como objeto además el uso de una formulación tal como se ha definido para el seguimiento y control de las poblaciones de insectos agrícolas y forestales. Dicho seguimiento y control de plagas de insectos se puede realizar con técnicas seleccionadas entre vigilancia de la población (monitoreo), captura masiva, confusión sexual y trapeo atráctida. El trapeo atráctida puede ser atracción y muerte, atracción y quimioesterilización ó atracción y contaminación.

10 La formulación emisora obtenida en esta invención, según todo lo anteriormente expuesto, es susceptible de aplicación en forma de líquido viscoso, polvo, granulado, pastillas, o conglomerados de cualquier geometría y tamaño que se desee. Así mismo, pueden aplicarse manualmente o empleando cualquier dispositivo mecánico convencional.

15 De acuerdo con todo lo expuesto, la presente invención proporciona nuevas formulaciones emisoras de sustancias semioquímicas que permiten la emisión controlada y duradera de los semioquímicos utilizados en la lucha ecológica contra plagas de insectos agrícola y forestales y que mejoran notablemente las composiciones emisoras que previamente habían reivindicado los mismos autores de esta invención en las solicitudes de patente WO 99/44420 y WO 00/02448.

20

Descripción de las figuras

25 Figura 1.- Muestra la emisión de TML de los comprimidos de sepiolita con aditivos y sin aditivos, la influencia de la incorporación de aditivos en las composiciones emisoras de trimedlure, la paraferomona de *Ceratitis capitata*. Evaluación en condiciones de campo.

30 Figura 2.- Muestra la evolución de las capturas de las pastillas de TML normalizadas; el efecto de la inclusión de aditivos en las composiciones emisoras de trimedlure sobre la eficacia de atracción de *Ceratitis capitata*, en condiciones de campo.

Figura 3.- Influencia de los aditivos en las curvas de emisión, en condiciones de laboratorio, de emisores sepiolíticos para la confusión sexual de *Lobesia botrana*.

35 Figura 4.- Evaluación en campo de los nuevos emisores sepiolíticos para la confusión sexual de *Lobesia botrana*, mediante la determinación directa de daños.

40 Figura 5.- Desarrollo de un emisor hidrófobo que mantiene las características de emisión del emisor sepiolítico de la feromona de *L. botrana*. Representación gráfica comparativa de las cinéticas de emisión de ambos emisores en condiciones de campo.

Figura 6.- Muestra la comparativa de emisores de acetato amónico, en particular el efecto de la inclusión de parafina sobre las características de emisión del comprimido de acetato amónico con aditivos.

45

Ejemplos

Ejemplo 1

50 *Estudio de la emisión de la paraferomona de Ceratitis capitata (Wiedemann), trimedlure, en soportes inorgánicos (sepiolita) con y sin aditivos*

Para poder estudiar la emisión de los diferentes tipos de emisores se realizan dos tipos de ensayos:

55 Un ensayo de emisión, en que se mide la cantidad de trimedlure (TML) residual en los emisores a los 30, 75 y 150 días. De esta forma podemos calcular la cantidad de TML emitido y podemos realizar una cinética de emisión.

Un ensayo de eficacia atrayente en el que controlamos el número de moscas atraídas en función del tiempo de exposición (a los 15, 30, 75 y 150 días) de los comprimidos en campo.

60

Descripción de los ensayos

Ensayo de emisión

65 Se fabrican 12 emisores de sepiolita con TML y 12 emisores de sepiolita+acetato polivinilo 10% con TML. En el primer caso, el TML se disuelve en el disolvente diclorometano (DCM) en la cantidad apropiada para obtener un porcentaje del 20% respecto a la sepiolita por emisor. Después se añade la sepiolita, se remueve para homogeneizar la mezcla y se evapora el disolvente en exceso. En el segundo caso, la cantidad de acetato de polivinilo (10% respecto

ES 2 315 184 A1

a la sepiolita) se disuelve en el DCM antes de añadir el TML, y posteriormente, se procede como en el caso anterior. Una vez que se dispone de los dos tipos de sepiolita impregnada, se procede a compactar los materiales en una prensa hidráulica para obtener comprimidos de 5 gramos de peso.

5 Tres emisores de cada tipo se extraen, por maceración, con diclorometano para ver la carga real de TML a tiempo 0 mediante cromatografía de gases con patrón interno. El resto de emisores se introducen en trampas McPhail y se llevan a campo para que envejezcan en condiciones reales. Para cada tiempo de envejecimiento seleccionado (30, 75 y 150 días) se cogen 3 pastillas de cada tipo, se extrae el TML y se analiza mediante CG. Obtenemos, de esta forma, la cantidad residual de TML y, por lo tanto, el TML emitido entre cada intervalo de tiempo.

10

Ensayo de eficacia atrayente

Se fabrican 12 emisores de sepiolita con TML y 12 emisores de sepiolita+acetato polivinilo 10% con TML, de igual forma que en el ensayo de emisión. Cada emisor de TML se introduce en una trampa McPhail de plástico junto con una pastilla del insecticida organofosforado diclorvos (DDVP) para matar a las moscas atraídas. Se realiza un estudio por bloques, de forma que cada uno de los 4 bloques está formado por una trampa con un emisor de sepiolita y DDVP y otra trampa con emisor de sepiolita + acetato de polivinilo y DDVP. Las trampas de cada bloque se sitúan a 30 metros una de otra, y entre bloques se deja una distancia de 100 metros.

20 A los 15, 30, 75 y 150 días se revisan las moscas que ha capturado cada trampa y se promedian las capturas conseguidas con cada tipo de emisor.

Resultados

25 La Figura 1 muestra las curvas de emisión de los dos tipos de comprimidos elaborados. Se observa que la inclusión del aditivo acetato de polivinilo, modula notablemente la emisión del TML mostrando una tendencia de liberación mucho más moderada, regular y, por lo tanto, prolongada que en el caso de los comprimidos constituidos sólo por sepiolita y semioquímico.

30 Esto se traduce, de forma práctica en campo, en un índice de capturas superior y más estable a lo largo del tiempo por parte de la formulación que lleva adicionado el aditivo (Figura 2). Cabe resaltar que los comprimidos de sepiolita sin aditivos empiezan a agrietarse pronto, por efecto de la humedad, y terminan por disgregarse lo que provoca una emisión de TML anormal y una disminución en el tiempo de vida útil del emisor, mientras que los otros comprimidos permanecen intactos más allá del final de la experiencia.

35

Ejemplo 2

Desarrollo de emisores para la confusión sexual de la polilla de la uva, Lobesia botrana

40

2.1.- Influencia de los aditivos estabilizadores en la cinética de emisión de la feromona

Este ejemplo ilustra la influencia de la inclusión de aditivos en comprimidos de sepiolita como soporte de la feromona de *Lobesia botrana*, el acetato de E,Z-7,9-dodecadienilo.

45

Elaboración de los comprimidos

Para desarrollar este estudio, se han formulado las siguientes composiciones por emisor:

50 Composición CEQA: sepiolita + 10% feromona (200 mg) + 5% aceite de silicona

Composición CEQA + aditivos: sepiolita (68%) + acetato de celulosa (15%) + feromona (10%) + aceite de silicona (5%) + negro de carbono (1%) + BHT (1%).

Metodología

La sepiolita en polvo se impregna con una solución de diclorometano que contiene, disuelta, las cantidades apropiadas de aceite de silicona y feromona. Esta solución se mantiene en agitación y sobre ella se vierte la sepiolita. El exceso de diclorometano se deja evaporar, a temperatura ambiente, hasta que la mezcla está seca. Posteriormente se procede a la compactación de la sepiolita impregnada para obtener emisores de 18 mm de diámetro, en una prensa hidráulica, con cargas iniciales teóricas de 200 mg de feromona por emisor.

Los comprimidos de ambos tipos se introducen en una cámara con condiciones de temperatura y velocidad de aire constantes (30°C y 0.35 m/s). Periódicamente se sacan tres comprimidos de cada tipo y se obtiene, previa extracción sólido-líquido en Soxhlet, con diclorometano y análisis por cromatografía gas-líquido con patrón interno, el contenido residual de feromona. Obtenemos, así, la curva de emisión de la feromona que nos va a permitir comparar las composiciones.

ES 2 315 184 A1

La figura 3 muestra las curvas de emisión obtenidas con las dos composiciones. Se observa que, de nuevo, la inclusión de aditivos en la formulación además de mejorar la estabilidad de los comprimidos, también mejora notablemente sus características de emisión, con una liberación mucho más regular y moderada, fundamentalmente al principio de la vida del emisor. El comportamiento de los emisores se ajusta a una curva exponencial de primer orden; a partir de ellas se calcula el tiempo de vida media de cada tipo de emisor, obteniendo 46.8 y 23.0 días para las composiciones con y sin aditivos respectivamente, lo que supone que se ha logrado doblar la vida media de los emisores.

2.2.- Ensayo de eficacia en campo

Se ha desarrollado un ensayo en campo para valorar la eficacia de los emisores anteriores (con aditivos) mediante confusión sexual.

El ensayo de campo se llevó a cabo en una parcela de 10 hectáreas de viñedos comerciales en la zona de Los Ruices (Requena, Valencia, España) formada por dos subparcelas contiguas (*Subparcela A1*: variedad Tempranillo y cepas dispuestas en el sistema de conducción de espaldera y, *Subparcela A2*: variedad Bobal con cepas conducidas en vaso bajo). Adicionalmente se consideró una parcela estándar (*Zona C*) en la que la polilla se controló de forma convencional.

Los emisores se colocaron en la zona de confusión en una densidad de 500 emisores por hectárea reforzando los bordes, donde se pusieron doblando la densidad. Estos emisores se colgaron con un dispositivo protector que consistía en una campana de plástico invertida con una rejilla que soportaba al emisor, de forma que quedaban protegidos de la luz y de la lluvia.

La eficacia de la técnica de confusión se valoró, de forma indirecta, determinando la reducción de capturas en las zonas en confusión mediante trampas de seguimiento y obteniendo el llamado Índice de Inhibición de Capturas (IIC), siguiendo la fórmula:

$$IIC_{CS} = 100 - [(C_{CS}/C_{SD}) \times 100],$$

donde IIC_{CS} es la reducción de capturas en la zona en confusión (%), y C_{CS} y C_{SD} son las capturas registradas en por trampa y día en las zonas en confusión y en la parcela control, respectivamente. Adicionalmente, la eficacia se valoró de forma directa mediante la observación de daños en inflorescencias (Primera generación) y racimos (segunda y tercera generación).

En la tabla 1 se muestra la evaluación de la eficacia de la técnica de confusión sexual de *Lobesia botrana* en función de la reducción de capturas (Índice de Inhibición de Capturas). Concretamente se muestran los resultados de los IICs obtenidos a lo largo de las tres generaciones en la zona de confusión. Se observa que, en todas las generaciones, los emisores emitieron suficiente cantidad de semioquímico para desorientar a los machos. Sólo durante la primera generación se observó alguna captura en los bordes debido, posiblemente, al fenómeno de inmigración los adultos de parcelas vecinas. En los centros de las parcelas, la confusión se mostró unos resultados excelentes.

TABLA 1

	Bordes	Centros
1ª Generación	94,11±2,09	96,34±0,82
2ª Generación	100	100
3ª Generación	99,55	100

Al igual que en el caso anterior, la observación directa de daños también mostró una elevada eficacia de los emisores, como se observa en la figura 4. Fue especialmente eficaz en la subparcela A1 (variedad tempranillo y conducción en espaldera) donde sólo se observaron daños, de poca importancia, durante la primera generación. La subparcela A2 (variedad bobal, tradicionalmente bastante susceptible al ataque de *L. botrana*, y conducción en vaso) tuvo un porcentaje elevado de daños lo que hizo necesario la aplicación de un insecticida convencional. Sin embargo, una vez reducida la población ya no se precisó tratamiento alguno en segunda y tercera generación.

Por su parte, la zona control fue químicamente tratada durante la tercera generación porque los niveles de plaga lo aconsejaron. A pesar de ello, todavía fue más eficaz el tratamiento por confusión.

ES 2 315 184 A1

2.3.- Optimización del emisor sepiolítico, que se ha mostrado eficaz en campo, para mejorar su competitividad económica

Una vez confirmada la eficacia del nuevo emisor en campo el objetivo fue optimizarlo introduciendo las modificaciones oportunas de forma que se obtuviese un emisor, con las mismas características de emisión, pero que permitiese su colocación en campo sin dispositivos protectores adicionales. Para ello se han introducido proporciones elevadas de productos céreos hasta conseguir un emisor hidrófobo y estable, que puede permanecer expuesto directamente en campo, eliminando el dispositivo protector.

10 *Materiales*

Emisor CEQA: sepiolita (68%) + acetato de celulosa (15%) + feromona (10%) + aceite de silicona (5%) + negro de carbono (1%) + BHT (1%).

15 Emisor CEQA hidrófobo (Lob-3H-06): sepiolita (45%) + cera de abeja (23%) + acetato de celulosa (15%) + feromona (10%) + aceite de silicona (5%) + negro de carbono (1%) + BHT (1%).

Metodología

20 Para la formulación del nuevo emisor hidrófobo se emplea la siguiente metodología. En primer lugar se funde la cera de abeja y se introduce la sepiolita correspondiente, agitando hasta obtener una mezcla homogénea. Después se procede como en la formulación del emisor CEQA + aditivos, descrito en el ejemplo 2.1.

25 En este caso, el envejecimiento de los emisores se realiza en condiciones reales de campo, durante casi 5 meses, durante el periodo de control de la plaga (de abril a Septiembre) en la zona de Requena (Valencia, España).

Resultados

30 En la figura 5 se observa que las cinéticas son prácticamente idénticas, por lo que este último emisor podría sustituir sin problemas al que previamente se ha mostrado efectivo en campo. Se ha conseguido, de esta forma, reducir el coste del emisor y, por tanto, se aumenta la competitividad del método.

Ejemplo 3

35 *Desarrollo de emisores del semioquímico acetato amónico, atrayente de hembras de tefrítidos. Influencia de los aditivos estabilizadores*

40 Se ha realizado un estudio comparativo para ver la estabilidad de los comprimidos de acetato amónico, buscando formulaciones que puedan permanecer activas en campo el mayor tiempo posible. Este semioquímico en cuestión es muy complicado debido a que es altamente higroscópico.

Composición sin parafina: 50% acetato amónico + 38% paligorskita + 12% acetato de celulosa.

45 Composición con parafina: 50% acetato amónico + 18% parafina + 20% paligorskita + 12% acetato de celulosa.

La figura 6 muestra las diferencias encontradas al incluir en la formulación la parafina. Como se puede observar, la parafina mejora la estabilidad de los comprimidos de forma notoria obteniéndose emisores con una vida útil en campo superior a los cuatro meses.

50

55

60

65

REIVINDICACIONES

1. Una formulación para la emisión de bioactivas **caracterizada** porque comprende al menos:

- a) uno o más soportes emisores inorgánicos
- b) uno o más aditivos estabilizadores del soporte y
- c) un tercer componente seleccionado entre
 - c.1) una o más sustancias semioquímicas
 - c.2) uno o más insecticidas y
 - c.3) combinaciones de c.1 y c.2.

2. Una formulación para la emisión de sustancias semioquímicas **caracterizada** porque comprende al menos:

- a) uno o más soportes emisores inorgánicos
- b) uno o más aditivos estabilizadores del soporte y
 - c.1) una o más sustancias semioquímicas.

3. Una formulación según la reivindicación 1, **caracterizada** porque el soporte emisor inorgánico está seleccionado entre tamices moleculares inorgánicos, arcillas y mezclas de ellos.

4. Una formulación según la reivindicación 3, **caracterizada** porque el soporte emisor inorgánico es una arcilla fibrosa.

5. Una formulación según la reivindicación según la reivindicación 4, **caracterizada** porque el soporte emisor inorgánico es una arcilla fibrosa seleccionada entre sepiolita, paligorskita y sus mezclas.

6. Una formulación según la reivindicación 4, **caracterizada** porque la sustancia semioquímica está seleccionada entre feromonas, paraferomonas, kairomonas, allomonas, atrayentes alimenticios y mezclas de ellos.

7. Una formulación según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, **caracterizada** porque comprende uno o más aditivos estabilizadores del semioquímico.

8. Una formulación según la reivindicación 7, **caracterizada** porque dicho aditivo estabilizador está seleccionado entre uno o más filtros UV, uno o más antioxidantes y sus mezclas.

9. Una formulación según la reivindicación 8, **caracterizada** porque el filtro UV pertenece al grupo de las hidroxibenzofenonas, los aminobenzoatos o el negro de carbono.

10. Una formulación según la reivindicación 9, **caracterizada** porque el filtro UV es una mezcla de uno o más colorantes con negro de carbono.

11. Una formulación según la reivindicación 8, **caracterizada** porque el antioxidante está seleccionado entre fenoles antioxidantes, fenilenediaminas, ascorbato de palmitilo, alfa-tocoferol y sus mezclas.

12. Una formulación según la reivindicación 11, **caracterizada** porque el antioxidante es butil-hidroxitolueno o tert-butil-hidroquinona.

13. Una formulación según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, **caracterizada** porque comprende uno o más aditivos estabilizadores del soporte.

14. Una formulación según la reivindicación 13, **caracterizada** porque los aditivos estabilizadores del soporte están seleccionados entre polímeros biodegradables fotodegradables, medioambientalmente degradables y mezclas de ellos.

15. Una formulación según la reivindicación 14, **caracterizada** porque los aditivos estabilizadores del soporte están seleccionados entre polímeros naturales, sintéticos, polímeros naturales sintéticamente modificados y mezclas de ellos.

16. Una formulación según la reivindicación 14, **caracterizada** porque los aditivos estabilizadores del soporte están seleccionados entre celulosa, dextranos, ácido polihialurónico, polímeros de ésteres acrílicos y metacrílicos,

ES 2 315 184 A1

poliésteres de polihidroxiácidos, alcohol polivinílico, acetato de polivinilo, etilen vinil alcohol, alquilcelulosas, hidroxialquilcelulosas, éteres de celulosas, ésteres de celulosas y nitrocelulosas, el polímero metilcelulosa, etilcelulosa, hidroxipropilcelulosa, hidroxipropil metil celulosa, hidroxibutil metil celulosa, acetato de celulosa, propionato de celulosa, acetato butirato de celulosa, acetato ftalato de celulosa y sus mezclas.

5

17. Una formulación según la reivindicación 14, **caracterizada** porque el aditivo está seleccionado entre acetato de celulosa, acetato butirato de celulosa, acetato de polivinilo y sus mezclas.

10

18. Una formulación según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, **caracterizada** porque contiene adicionalmente uno o más compuestos céreos.

19. Una formulación según la reivindicación 18, **caracterizada** porque los compuestos céreos están seleccionados entre ceras animales, vegetales, minerales, sus productos de refinado y mezclas de los anteriores.

15

20. Una formulación según la reivindicación 18, **caracterizada** porque el compuesto céreo está seleccionado entre cera carnauba, cera candelilla, cera del Japón, cera de abejas, lanolina, esperma de ballena, montana bruta, parafinas, microcristalinas, ozoqueritas, ceresina, y mezclas de ellas.

20

21. Una formulación según la reivindicación 18, **caracterizada** porque el compuesto céreo es parafina.

22. Una formulación según la reivindicación 18, **caracterizada** porque dicha formulación emisora está en una forma seleccionada entre líquido viscoso y sólido.

25

23. Una formulación según la reivindicación 1 **caracterizada** porque dicha formulación comprende:

a) uno o más soportes emisores inorgánicos

b) uno o más aditivos estabilizadores del soporte y

30

c) uno o más insecticidas.

24. Una formulación según la reivindicación 23 **caracterizada** porque dicho insecticida está seleccionado entre un insecticida organofosforados, carbamato, nicotenoide y neonicotenoideos, insecticida botánico, piretroides y combinaciones de los mismos.

35

25. Uso de una formulación tal como se ha definido en una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, para el seguimiento y control de las poblaciones de insectos agrícolas y forestales.

40

26. Uso según la reivindicación 25, **caracterizado** porque el seguimiento y control de plagas de insectos se realiza con técnicas seleccionadas entre vigilancia de la población, captura masiva, confusión sexual y trampeo atráctico.

27. Uso según la reivindicación 25, **caracterizado** porque dicha formulación se aplica en una forma seleccionada entre líquido viscoso, polvo, granulado, conglomerado y comprimidos.

45

28. Uso según la reivindicación 25, **caracterizado** porque dicha formulación se aplica mediante dispositivos mecánicos o manualmente.

50

55

60

65

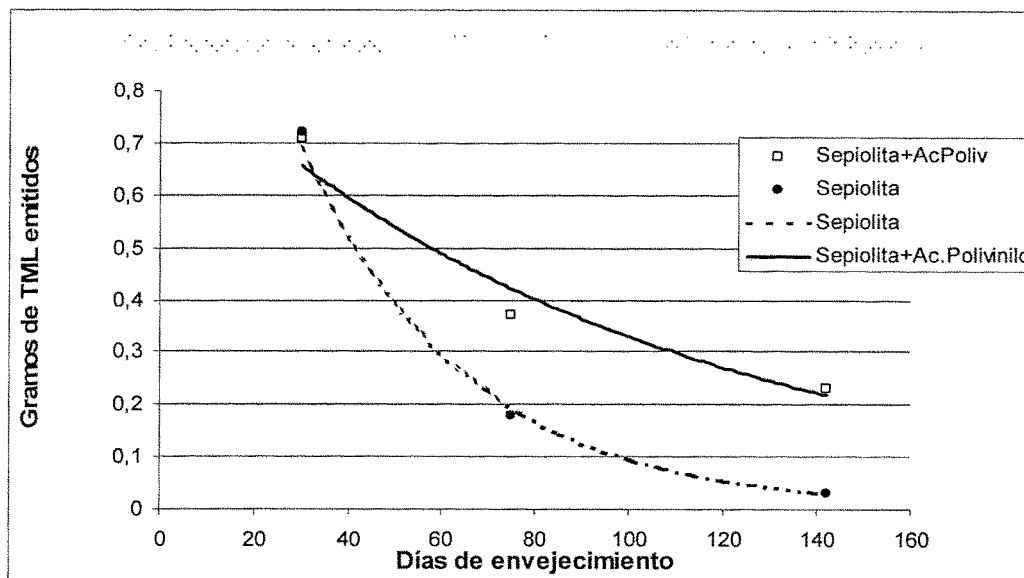


Figura 1

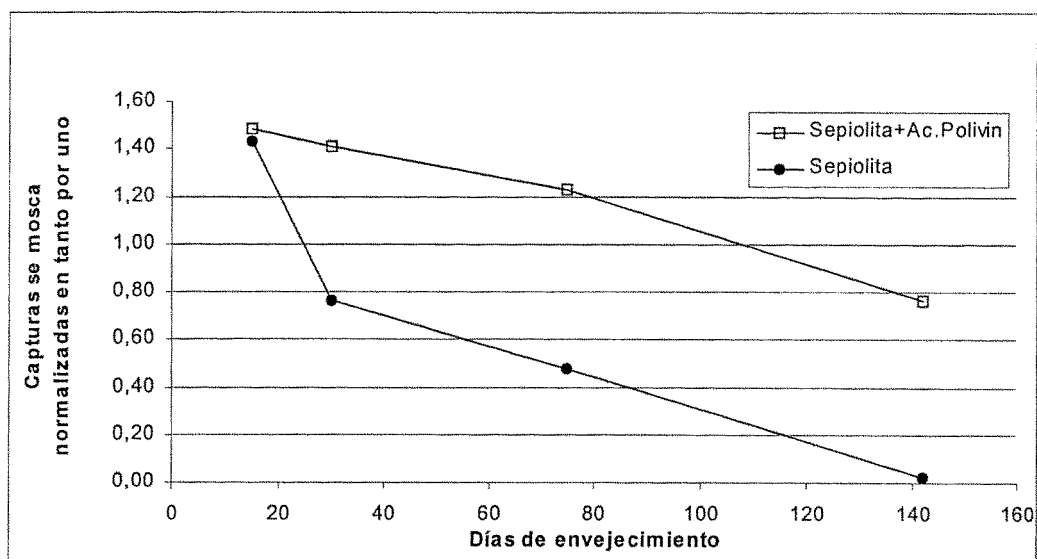


Figura 2

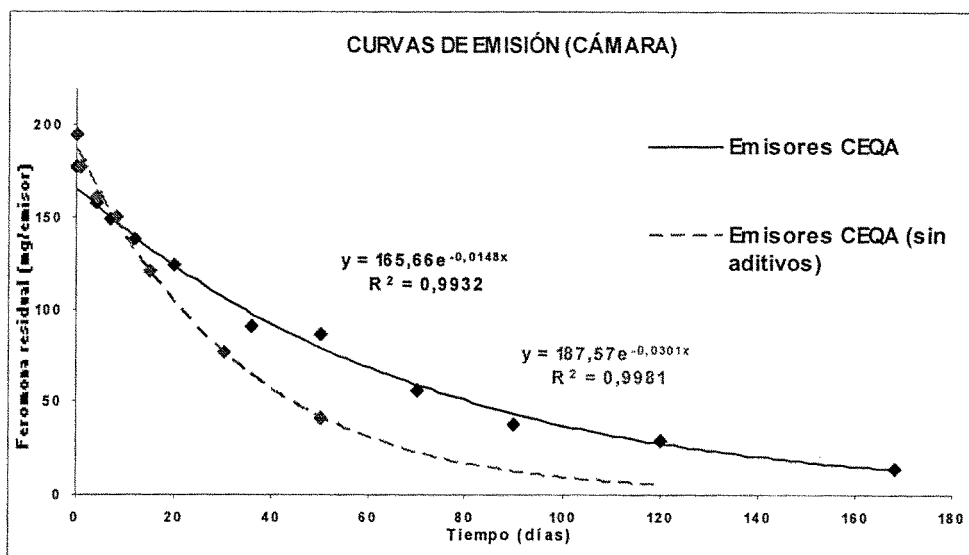


Figura 3

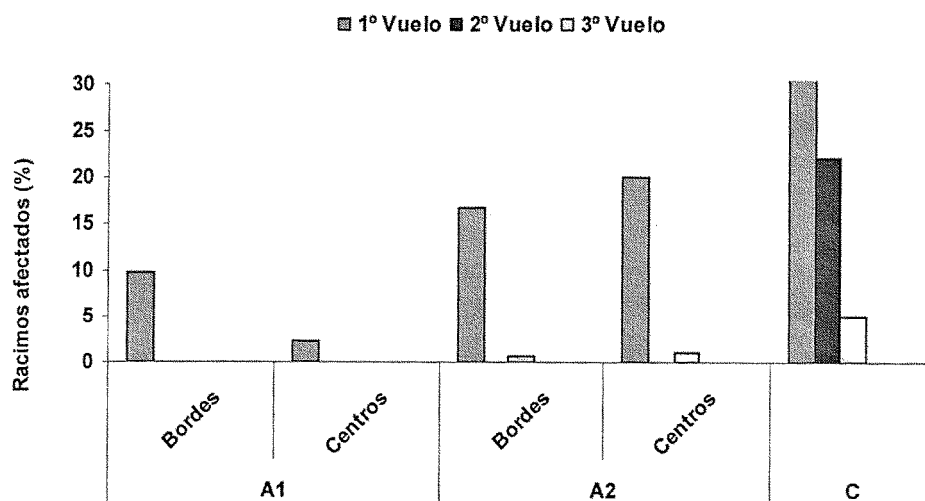


Figura 4

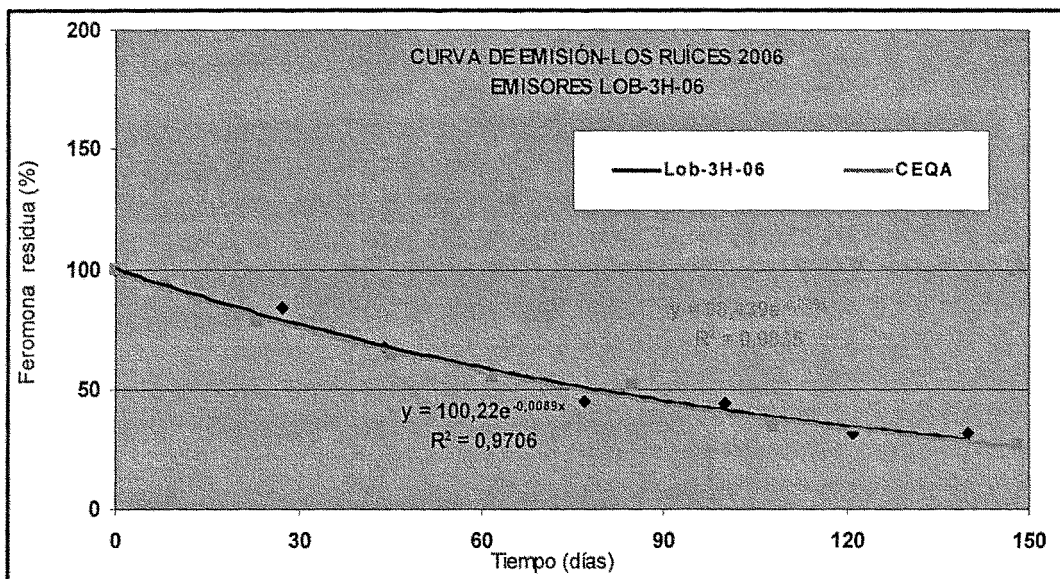


Figura 5

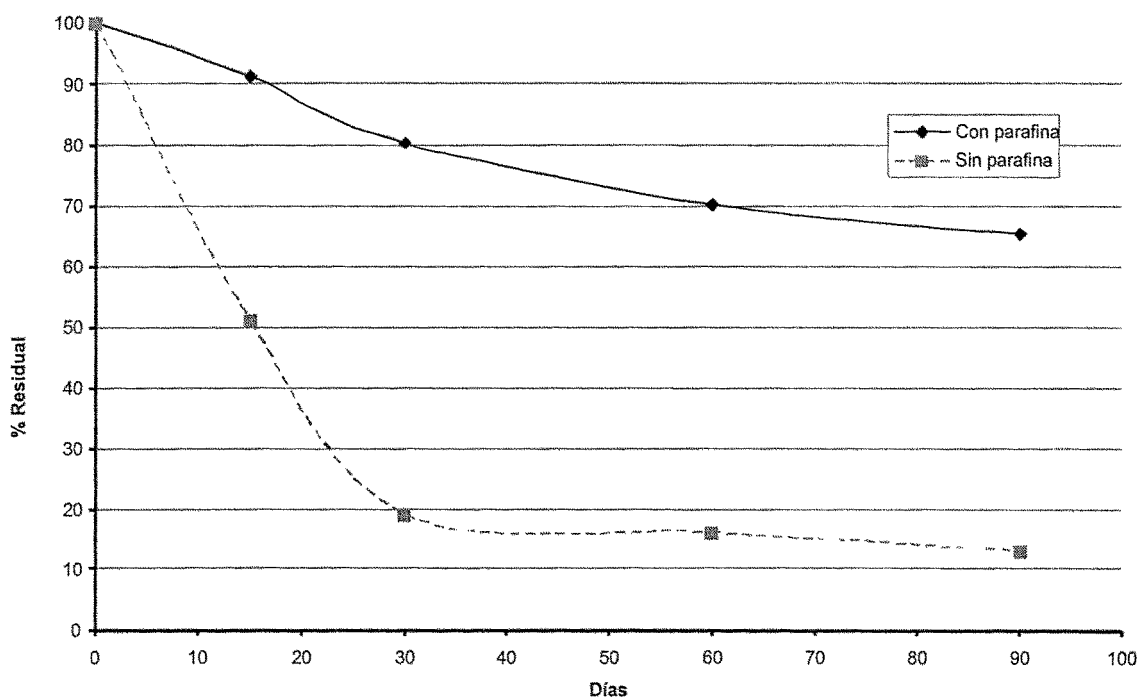


Figura 6



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

① ES 2 315 184

② Nº de solicitud: 200702138

③ Fecha de presentación de la solicitud: **20.07.2007**

④ Fecha de prioridad:

INFORME SOBRE EL ESTADO DE LA TÉCNICA

⑤ **Int. Cl.:** Ver hoja adicional

DOCUMENTOS RELEVANTES

Categoría	Documentos citados	Reivindicaciones afectadas
X	US 5079238 A (ROY L. VAN HORN) 07.01.1992, columnas 1,3,4.	1-28
X	ES 2246494 T3 (LEE COUNTY MOSQUITO CONTROL DISTRICT) 16.02.2006, página 2, líneas 5-11; página 5, línea 54 - página 7, línea 27; página 8, líneas 30-60.	1-28
Y	GB 932741 A (SHELL RES.LTD.) 31.07.1963, páginas 2,3.	1-28
Y	PENG LUI. Polymer modified clay minerals: A review. Applied Clay Science, disponible on line el 23.01.2007, Vol 38, páginas 64-76.	1-28
A	US 6040299 A (HAMID ULLAH) 21.03.2000, columnas 1-4.	1-28

Categoría de los documentos citados

X: de particular relevancia

Y: de particular relevancia combinado con otro/s de la misma categoría

A: refleja el estado de la técnica

O: referido a divulgación no escrita

P: publicado entre la fecha de prioridad y la de presentación de la solicitud

E: documento anterior, pero publicado después de la fecha de presentación de la solicitud

El presente informe ha sido realizado

para todas las reivindicaciones

para las reivindicaciones nº:

Fecha de realización del informe

26.01.2009

Examinador

A. Colomer Nieves

Página

1/5

CLASIFICACIÓN DEL OBJETO DE LA SOLICITUD

A01N 25/08 (2006.01)

A01N 25/18 (2006.01)

A01N 25/22 (2006.01)

A01M 1/20 (2006.01)

Documentación mínima buscada (sistema de clasificación seguido de los símbolos de clasificación)

A01N, A01N, A01N , A01M

Bases de datos electrónicas consultadas durante la búsqueda (nombre de la base de datos y, si es posible, términos de búsqueda utilizados)

INVENES,EPODOC,WPI,CA

Fecha de Realización de la Opinión Escrita: 26.01.2009

Declaración

Novedad (Art. 6.1 LP 11/1986)	Reivindicaciones	4,5,9-12,17,20,21	SÍ
	Reivindicaciones	1-3, 6-8, 13-16, 18, 19, 22-28	NO
Actividad inventiva (Art. 8.1 LP 11/1986)	Reivindicaciones		SÍ
	Reivindicaciones	1-28	NO

Se considera que la solicitud cumple con el requisito de **aplicación industrial**. Este requisito fue evaluado durante la fase de examen formal y técnico de la solicitud (Artículo 31.2 Ley 11/1986).

Base de la Opinión:

La presente opinión se ha realizado sobre la base de la solicitud de patente tal y como ha sido publicada.

1. Documentos considerados:

A continuación se relacionan los documentos pertenecientes al estado de la técnica tomados en consideración para la realización de esta opinión.

Documento	Número Publicación o Identificación	Fecha Publicación
D01	US 5079238 A	07.01.1992
D02	ES 2246494 T	16.02.2006
D03	GB 932741 A	31.07.1963
D04	Peng Lui. Polymer modified clay minerals: A review. Applied Clay Science. Vol 38	23.01.2007

2. Declaración motivada según los artículos 29.6 y 29.7 del Reglamento de ejecución de la Ley 11/1986, de 20 de marzo, de patentes sobre la novedad y la actividad inventiva; citas y explicaciones en apoyo de esta declaración

El objeto de la invención es una formulación para la emisión de sustancias bioactivas adsorbidas en un soporte inorgánico arcilloso estabilizado con una aditivo polimérico o resinoso biodegradable. Las sustancias liberadas son semioquímicas, insecticidas o ambas.

La incorporación de aditivos compactantes e hidrófobos resuelve el problema de inestabilidad de los soportes inorgánicos proporcionando además una liberación más prolongada de la sustancia bioactiva.

NOVEDAD (Art. 6.1 LP) El documento D01 divulga una composición insecticida de halopiridilfosfato impregnada sobre un soporte arcilloso al que se añade extracto de hemicelulosa para estabilizar la mezcla insecticida-soporte (columna 1, líneas 14-46; columna 3, líneas 25-46), así como aceites parafínicos o minerales como agentes de pegajosidad (columna 4, líneas 34-48).

Por tanto las reivindicaciones 1, 3, 13-16, 23, 24-28 carecen de novedad según lo divulgado en D01.

El documento D02 divulga unas composiciones para el aporte controlado de agentes bioactivos, donde sobre el portador se añaden materiales aglutinantes hidrófobos y biodegradables, y posteriormente se aplican las sustancias semioquímicas junto con aditivos estabilizantes, absorbentes de luz ultravioleta, etc..(páginas 6-8).

En consecuencia las reivindicaciones 1-3, 6-8, 13-16, 18, 19, 22-28 carecen de novedad según lo divulgado en D02

Por tanto, las reivindicaciones 1-3, 6-8, 13-16, 18, 19, 22-28 carecen de novedad según lo divulgado en el estado de la técnica.

ACTIVIDAD INVENTIVA (Art. 8.1 LP)

El documento D03 se refiere a una composición herbicida granular donde el soporte se forma a partir de una mezcla de un componente inorgánico de tipo arcilla (atapulgita, montmorillonita) y otro orgánico a base de resinas o polímeros naturales o sintéticos (óxido de polietileno, ceras hidrocarbonadas..). Sobre este soporte, se añade la composición herbicida junto con otras sustancias bioactivas. Adicionalmente, componentes como urea o etanolamina pueden ser añadidos para estabilizar la composición (página 2, líneas 38-62).

La diferencia entre D03 y el objeto de la invención radica en la incorporación de polímeros celulósicos al soporte arcilloso que mejoran su estabilidad.

Hoja adicional

Esta característica se encuentra recogida en el documento D04 que divulga la modificación de soportes arcillosos con polímeros para mejorar las propiedades físicas y químicas de la arcilla. Se realizan experimentos donde polímeros de polivinilpirrolidona se adsorben sobre caolinita y donde se usan derivados de hidroxietilcelulosa hidrófobos para impregnar montmorillonita. Las arcillas de esta manera modificadas, presentan mejores propiedades dinámicas y mayor estabilidad térmica y pueden ser utilizadas como portadoras de pesticidas.

Por tanto las reivindicaciones 1, 3-5 , 13-16, 18, 19, 22, 23, 25-28 carecen de actividad inventiva según lo divulgado en D03 y D04.

En cuanto a las reivindicaciones 9-12, 20, 21 relativas a los aditivos céreos, antioxidantes y filtros UV incorporados a la formulación, constituyen una selección obvia dentro de cada campo de aplicación y por tanto, carentes de actividad inventiva.

Con respecto a la reivindicación 17 referente al uso de aditivos estabilizadores celulósicos concretos, en ausencia de propiedades inesperadas respecto al estado de la técnica, se considera que carece de actividad inventiva.

En consecuencia las reivindicaciones 1-28 carecen de actividad inventiva según lo divulgado en el estado de la técnica.