

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 659 350**

51 Int. Cl.:

A01N 37/02 (2006.01)

A01N 25/04 (2006.01)

A01N 25/18 (2006.01)

A01N 25/34 (2006.01)

A01P 7/02 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **01.09.2010 PCT/EP2010/062776**

87 Fecha y número de publicación internacional: **17.03.2011 WO11029754**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **01.09.2010 E 10747637 (6)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **15.11.2017 EP 2498614**

54 Título: **Dispensador que comprende una membrana de poliéster para el control de ácaros en colmenas de abejas**

30 Prioridad:

27.05.2010 US 348753 P

14.09.2009 US 241975 P

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

14.03.2018

73 Titular/es:

BASF SE (50.0%)

Carl-Bosch-Strasse 38

67056 Ludwigshafen am Rhein, DE y

NOD APIARY PRODUCTS LTD. (50.0%)

72 Inventor/es:

VANDERDUSSEN, DAVID;

WAPENHENSCH, RENATE;

GEWEHR, MARKUS;

CANDOLFI, MARCO;

BECKER, ROLAND;

LEBLOND, SANDRINE;

PETAT, JEAN-MARC;

HANEWALD, NICOLE y

HUTH, TOBIAS

74 Agente/Representante:

CARVAJAL Y URQUIJO, Isabel

Observaciones:

Véase nota informativa (Remarks, Remarques o Bemerkungen) en el folleto original publicado por la Oficina Europea de Patentes

ES 2 659 350 T3

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

DESCRIPCIÓN

Dispensador que comprende una membrana de poliéster para el control de ácaros en colmenas de abejas

5 La presente invención se refiere a un dispensador, que se rellena con un gel que comprende un ácido carboxílico C₁ a C₁₀ y un espesante, que comprende una membrana de poliéster, en la que el poliéster es un copoliéster semiaromático. También se refiere al método para preparar dicho dispensador, que comprende a) mezclar el ácido carboxílico C₁ a C₁₀ y el espesante y b) rellenar con la mezcla de la etapa a) el dispensador. La invención se refiere además a un método para el control de ácaros en colmenas de abejas que comprende colocar dicho dispensador en el interior o cerca de una colmena de abejas. También se refiere al uso del dispensador para el control de ácaros en entornos agrícolas, industriales o domésticos. Las combinaciones de realizaciones preferidas con otras realizaciones preferidas están dentro del alcance de la presente invención.

Se conocen bien diversos dispensadores de ácidos orgánicos para el control de ácaros en colmenas de abejas:

15 Kochansky y Shimanuki, Journal of Agri. Food Chem. 1999, 47, 3850-3853 divulgaron formulaciones en gel de ácido fórmico para el control de ácaros parásitos de abejas melíferas. Se divulgaron varios agentes gelificantes, tales como sílice pirógena, ácido poliacrílico, goma xantana, goma guar, goma arábica, arcilla de bentonita o polímeros de injerto de almidón. Como dispensador se usaron paquetes prellenados hechos de polietileno, polipropileno, laminado de polietileno/poliéster, película de Barex (normalmente un copolímero de acrilonitrilo-acrilato de metilo modificado) o Valeron / Surlyn (este último es normalmente un copolímero de etileno y ácido metacrílico parcialmente neutralizado). Para dispensar el ácido fórmico, se cortaron cuatro ranuras en el dispensador.

20 El documento US 6.037.374 divulga un dispensador para el tratamiento contra ácaros parásitos de abejas melíferas, que comprende una composición en gel de ácido fórmico y un agente gelificante seleccionado entre sílice pirógena y ácido poliacrílico. Como dispensador se utilizaron bolsas de polietileno, en las que se cortaron cuatro ranuras para dispensar. También se sugirieron contenedores perforados.

25 Daniels et al., Journal of Apiculture Research 1999, 38, 63-69, divulgan el suministro con una barrera de membrana de ácido fórmico para el control de ácaros en abejas melíferas. Como dispositivos de membrana se usaron condones de látex con un grosor de membrana de 71 a 650 µm.

30 El documento WO 2002/30181 divulga un dispensador de fluido de tratamiento que comprende un núcleo de espuma que tiene una estructura de célula capilar, que está revestida de una envoltura impermeable a los fluidos. Cuando el núcleo de espuma se corta por la mitad y se satura con ácido fórmico, se puede suspender verticalmente en el espacio de abeja para disponerlo hacia abajo sobre una superficie expuesta del núcleo de espuma. De ese modo, el ácido fórmico se evapora.

El documento WO 1997/47193 divulga una formulación de gel de liberación lenta para el control de infestaciones en colmenas de abejas, que comprende un aceite esencial o ácido orgánico. El gel puede estar en forma de un dispensador de bandeja poco profunda con una tapa de sellado hermético, por ejemplo, hecha de aluminio o lámina de plástico.

35 El documento US 2001/0014346 divulga un método para controlar infestaciones de plagas en colonias de abejas melíferas.

Eguaras et al. (J. Vet. Med. B, 2001, 48, 11-14) divulgan un nuevo producto con ácido fórmico para el control de *Varroa jacobsoni* en Argentina.

El documento RU 2222189 C2 divulga una composición que comprende ácido fórmico y un componente gelificante.

40 El documento CA 2237484 divulga una formulación para la liberación controlada de ácido fórmico para su uso en el control de ácaros en abejas melíferas.

El documento WO 2006/017310 divulga métodos y reactivos para tratar abejas melíferas contra ácaros parásitos.

El documento EP 1493332 divulga agentes de control de plagas de liberación sostenida biodegradables.

El documento US 6.159.489 divulga preparaciones y dispensadores de liberación sostenida biodegradables.

45 El documento WO 2007/074042 divulga formulaciones de preparación de semillas biodegradables.

El documento WO 2010/064013 (documento de la técnica anterior según el artículo 54 (3) del CPE) divulga una

composición para el tratamiento contra infestaciones por ácaros *Varroa* en colonias de abejas melíferas.

Estos dispositivos conocidos se asocian a varias desventajas, que deberían superarse en la presente invención. Por lo tanto, un objeto de la presente invención ha sido encontrar un dispositivo para mejorar la salud de las colonias de abejas, que permitiera un tratamiento fácil y fiable: debería ser fácil para el apicultor manipular el dispositivo, especialmente sin entrar en contacto con los principios activos, como el corrosivo ácido fórmico. La dispensación del principio activo debería ser fiable en diversas condiciones climáticas, por ejemplo, también en climas más cálidos en el sur de los Estados Unidos o California. Todos los aditivos de la formulación deberían ser no tóxicos para las abejas, preferiblemente incluyendo el dispensador. El dispensador y la formulación deberían ser biodegradables.

El objeto se resolvió mediante un dispensador, que se rellena con un gel que comprende un ácido carboxílico C₁ a C₁₀ y un espesante, que comprende una membrana de poliéster, en la que el poliéster es un copoliéster semiaromático.

El dispensador comprende una membrana de poliéster, en la que el poliéster es un copoliéster semiaromático. Tal dispensador puede dispensar el gel al entorno mediante la membrana de poliéster. El dispensador puede tener cualquier forma hueca tridimensional, que sea adecuada para contener un gel, tal como cilíndrica, esférica, cuboide o en forma de bolsa. El dispensador puede estar hecho de cualquier material de dispensador, por ejemplo, metal, plástico, papel, vidrio o madera, preferiblemente plástico. Normalmente, el material de dispensador es estable frente al ácido fórmico. El material de dispensador puede ser permeable al vapor de ácido fórmico. El dispensador se rellena con el gel. Generalmente, al menos el 50 %, preferiblemente al menos el 80 % del volumen interno del dispensador se rellena con el gel. Podría haber algo de aire dentro, por ejemplo.

Una parte de la forma hueca del dispensador puede comprender la membrana. Por ejemplo, la base de un cilindro hecho de material de dispensador podría estar hecha de la membrana de poliéster; o un lado de un cubo hecho de material de dispensador puede estar hecho de la membrana de poliéster. Generalmente, la membrana de poliéster cubre al menos el 10 % de la superficie del dispensador. Preferiblemente, la membrana cubre al menos el 30 %, más preferiblemente al menos el 50 % y lo más preferible al menos el 95 % de la superficie del dispensador. En una realización especialmente preferida, el dispensador es una bolsa hecha de la membrana. Por ejemplo, la membrana de poliéster forma una bolsa que puede rellenarse con el gel. Generalmente, esta bolsa tiene un volumen de 5 a 5000 ml, preferiblemente de 30 a 1000 ml, más preferiblemente de 80 a 300 ml.

Normalmente, la membrana de poliéster tiene un grosor de 3 a 500 µm, preferiblemente de 10 a 200 µm, más preferiblemente de 20 a 150 µm e incluso más preferiblemente de 20 a 120 µm.

La membrana puede estar compuesta de al menos una capa, por ejemplo, una, dos o tres capas. A menudo, las capas comprenden diversos aditivos de procesamiento, tales como aditivos antibloqueo o antideslizamiento, que son muy conocidos en la técnica. Preferiblemente, todas las capas, que están presentes en la membrana, están hechas de un poliéster, preferiblemente de un poliéster semiaromático.

La membrana puede ser producida por métodos comunes de extrusión de película.

La membrana de poliéster se puede unir a un sustrato de recubrimiento. Normalmente, el sustrato de recubrimiento se recubre con el poliéster, formando un laminado. Los sustratos de recubrimiento preferidos son aquellos que se pueden convertir en compost que pueden descomponerse, tales como piezas moldeadas de papel, celulosa o almidón. Preferiblemente, el sustrato de recubrimiento es papel o celulosa. La membrana de poliéster se puede unir al sustrato de recubrimiento mediante laminación, dispersión, pulverización o vertido. Un procedimiento de recubrimiento preferido se describe en el documento WO 2010/034710 y en el documento WO 2010/034712 (documentos de la técnica anterior según el artículo 54 (3) del CPE). La membrana de poliéster comprende un poliéster, en la que el poliéster es un copoliéster semiaromático. Los poliésteres son polímeros muy conocidos. Comprenden monómeros en forma polimerizada, como dioles y diácidos (o diésteres) o hidroxiácidos (o hidroxidiésteres). El poliéster es un poliéster semiaromático.

Según la invención, la expresión poliésteres semiaromáticos se refiere a poliésteres que comprenden monómeros alifáticos y aromáticos en forma polimerizada. El término poliésteres semiaromáticos también pretende incluir derivados de poliéster, tales como polieterésteres, poliesteramidas o polieteresteramidas. Entre los poliésteres semiaromáticos apropiados están los poliésteres lineales de cadenas no prolongadas (documento WO 92/09654). Son preferidos los poliésteres semiaromáticos de cadenas prolongadas y/o ramificados. Estos últimos se divulgan en las memorias descriptivas citadas al inicio, documentos WO 96/15173, WO 96/15174, WO 96/15175, WO 96/15176, WO 96/21689, WO 96/21690, WO 96/21691, WO 96/21689, WO 96/25446, WO 96/25448 y WO 98/12242. También se pueden usar mezclas de diferentes poliésteres semiaromáticos. En particular, la expresión poliésteres semiaromáticos pretende significar productos tales como Ecoflex® (BASF Aktiengesellschaft) y Eastar® Bio y Origo-Bi (Novamont).

Entre los poliésteres semiaromáticos particularmente preferidos están los poliésteres que comprenden los siguientes componentes importantes

A) un componente de ácido compuesto por

5 a1) de un 30 a un 99 % en moles de al menos un ácido dicarboxílico alifático, o al menos uno cicloalifático, o sus derivados formadores de ésteres, o una mezcla de estos

a2) de un 1 a un 70 % en moles de al menos un ácido dicarboxílico aromático o su derivado formador de ésteres o una mezcla de estos y

a3) de 0 a un 5 % en moles de un compuesto que comprende grupos sulfonato

10 y

B) un componente de diol seleccionado de al menos un alcanodiol C₂-C₁₂ y al menos un cicloalcanodiol C₅-C₁₀ o una mezcla de estos.

15 Si se desea, el poliéster semiaromático también puede comprender uno o más componentes seleccionados de C) y D), en los que

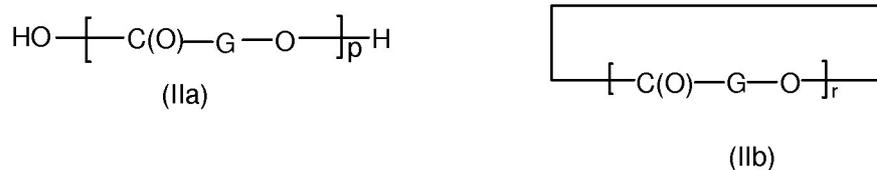
C) es un componente seleccionado de

c1) al menos un compuesto dihidroxilado que comprende funciones éter y que tienen la fórmula I



donde n es 2, 3 o 4 y m es un número entero de 2 a 250,

25 c2) al menos un ácido hidroxicarboxílico de la fórmula IIa o IIb

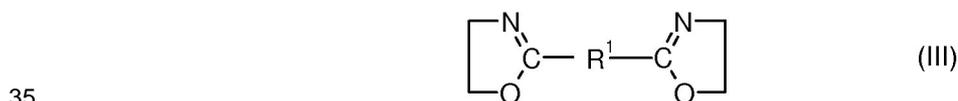


30 donde p es un número entero de 1 a 1500 y r es un número entero de 1 a 4, y G es un radical seleccionado del grupo que consiste en fenileno, -(CH₂)_q-, donde q es un número entero de 1 a 5, -C(R)H- y -C(R)HCH₂, donde R es metilo o etilo,

c3) al menos un amino-C₂-C₁₂ alcohol o al menos un amino-C₅-C₁₀ cicloalcohol o una mezcla de estos,

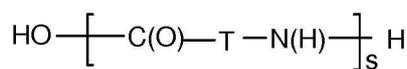
c4) al menos un diamino-C₁-C₈ alcano,

c5) al menos una 2,2'-bisoxazolina de la fórmula III

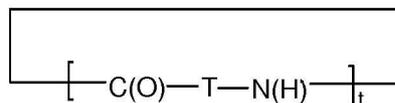


donde R¹ es un enlace sencillo, un grupo (CH₂)_z-alquileo, donde z = 2, 3 o 4, o un grupo fenileno,

5 c6) al menos un ácido aminocarboxílico seleccionado de entre el grupo que consiste en los aminoácidos naturales, poliamidas obtenibles mediante policondensación de un ácido dicarboxílico que tiene de 4 a 6 átomos de carbono con una diamina que tiene de 4 a 10 átomos de carbono, compuestos de las fórmulas IVa y IVb



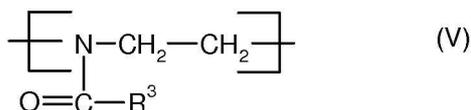
(IVa)



(IVb)

10 donde s es un número entero de 1 a 1500 y t es un número entero de 1 a 4, y T es un radical seleccionado del grupo que consiste en fenileno, -(CH₂)_u -, donde u es un número entero de 1 a 12, -C(R²)H- y -C(R²)HCH₂-, donde R² es metilo o etilo,

y polioxazolinas que tienen la unidad de repetición V



15 donde R³ es hidrógeno, alquilo C₁-C₆, cicloalquilo C₅-C₈, fenilo, no sustituido o con hasta tres sustituyentes alquilo C₁-C₄, o tetrahydrofurilo,

o una mezcla compuesta de c1 a c6,

y en los que

D) es un componente seleccionado de

20 d1) al menos un compuesto que tiene al menos tres grupos capaces de formar ésteres,

d2) al menos un isocianato,

d3) al menos un diviniléter,

o una mezcla compuesta de d1) a d3).

25 En una realización preferida, el componente ácido A de los poliésteres semiaromáticos comprende de 30 a 70 % en moles, en particular de 40 a 60 % en moles, de a1, y de 30 a 70 % en moles, en particular de 40 a 60 % en moles, de a2.

30 Los ácidos alifáticos y los correspondientes derivados a1 que se pueden usar son en general aquellos que tienen de 2 a 10 átomos de carbono, preferiblemente de 4 a 6 átomos de carbono. Pueden ser lineales o estar ramificados. Los ácidos dicarboxílicos cicloalifáticos que se pueden usar para los fines de la presente invención son en general aquellos que tienen de 7 a 10 átomos de carbono y en particular aquellos que tienen 8 átomos de carbono. En principio, sin embargo, también es posible usar ácidos dicarboxílicos que tengan un mayor número de átomos de carbono, por ejemplo, que tengan hasta 30 átomos de carbono.

35 A modo de ejemplo se pueden mencionar: ácido malónico, ácido succínico, ácido glutárico, ácido 2-metilglutárico, ácido 3-metilglutárico, ácido adípico, ácido pimélico, ácido azelaico, ácido sebácico, ácido fumárico, ácido 2,2-dimetilglutárico, ácido subérico, ácido 1,3-ciclopentanodicarboxílico, ácido 1,4-ciclohexanodicarboxílico, ácido 1,3-ciclohexanodicarboxílico, ácido diglicólico, ácido itacónico, ácido maleico, ácido brasílico y ácido 2,5-norbornanodicarboxílico.

Los derivados formadores de éster de los ácidos dicarboxílicos alifáticos o cicloalifáticos mencionados anteriormente que también se pueden usar y se pueden mencionar son en particular los ésteres de dialquilo C₁-C₆, tales como

ésteres de dimetilo, dietilo, di-n-propilo, diisopropilo, di-n-butilo, diisobutilo, di-terc-butilo, di-n-pentilo, diisopentilo o di-n-hexilo. Así mismo se pueden usar anhídridos de los ácidos dicarboxílicos.

Los ácidos dicarboxílicos o sus derivados formadores de ésteres se pueden usar aquí individualmente o en forma de una mezcla compuesta por dos o más de ellos.

5 Es preferible usar ácido succínico, ácido adípico, ácido azelaico, ácido sebácico, ácido brasílico o sus respectivos derivados formadores de éster o una mezcla de ellos. Es particularmente preferible usar ácido succínico, ácido adípico o ácido sebácico o sus respectivos derivados formadores de éster o una mezcla de ellos. Es particularmente preferible usar ácido adípico o sus derivados formadores de éster, por ejemplo, sus ésteres alquílicos, o una mezcla de los mismos. El ácido dicarboxílico alifático usado preferiblemente comprende ácido sebácico o una mezcla de
10 ácido sebácico con ácido adípico, si se preparan mezclas de polímeros con componentes "duros" o "frágiles" ii), por ejemplo, polihidroxitirato o, en particular, polilactida. El ácido dicarboxílico alifático usado preferiblemente comprende ácido succínico o una mezcla de ácido succínico con ácido adípico si se preparan mezclas de polímeros con componentes "blandos" o "duros" ii), por ejemplo, polihidroxitirato-co-valerato.

15 Una ventaja adicional del ácido succínico, ácido azelaico, ácido sebácico y ácido brasílico es que son materias primas renovables accesibles.

Los ácidos dicarboxílicos aromáticos a2 que pueden mencionarse son generalmente aquellos que tienen de 8 a 12 átomos de carbono y preferiblemente aquellos que tienen 8 átomos de carbono. A modo de ejemplo, se pueden citar el ácido tereftálico, el ácido isoftálico, el ácido 2,6-naftoico y el ácido 1,5-naftoico, y también los derivados formadores de éster de estos. Aquí se puede hacer una mención particular de los ésteres de dialquilo C₁-C₆, es
20 decir, los ésteres de dimetilo, dietilo, di-n-propilo, diisopropilo, di-n-butilo, diisobutilo, di-terc-butilo, di-n-pentilo, diisopentilo o di-n-hexilo. Los anhídridos de los ácidos dicarboxílicos a2 también son derivados formadores de éster apropiados.

Sin embargo, en principio también es posible usar ácidos dicarboxílicos aromáticos a2 que tengan un mayor número de átomos de carbono, por ejemplo, hasta 20 átomos de carbono.

25 Los ácidos dicarboxílicos aromáticos o derivados formadores de éster de estos a2 se pueden usar individualmente o como una mezcla de dos o más de estos. Es particularmente preferible usar ácido tereftálico o sus derivados formadores de éster, tal como el tereftalato de dimetilo.

El compuesto que comprende grupos sulfonato utilizado es habitualmente una de las sales de metal alcalino o de metal alcalinotérreo de un ácido dicarboxílico que contiene sulfonato o sus derivados formadores de éster, preferiblemente sales de metal alcalino del ácido 5-sulfoisoftálico o una mezcla de estas, de forma particularmente
30 preferible la sal de sodio.

En una de las realizaciones preferidas, el componente de ácido A comprende de 40 a 60 % en moles de a1, de 40 a 60 % en moles de a2 y de 0 a 2 % en moles de a3. En otra realización preferida, el componente de ácido A comprende de 40 a 59,9 % en moles de a1, de 40 a 59,9 % en moles de a2 y de 0,1 a 1 % en moles de a3, en
35 particular de 40 a 59,8 % en moles de a1, de 40 a 59,8 % en moles de a2 y de 0,2 a 0,5 % en moles de a3.

Los dioles B generalmente se seleccionan del grupo que consiste en alcanodiolos ramificados o lineales que tienen de 2 a 12 átomos de carbono, preferiblemente de 4 a 6 átomos de carbono, o del grupo que consiste en cicloalcanodiolos que tienen de 5 a 10 átomos de carbono.

Ejemplos de alcanodiolos apropiados son etilenglicol, 1,2-propanodiol, 1,3-propanodiol, 1,2-butanodiol, 1,4-
40 butanodiol, 1,5-pentanodiol, 2,4-dimetil-2-etil-1,3-hexanodiol, 2,2-dimetil-1,3-propanodiol, 2-etil-2-butil-1,3-propanodiol, 2-etil-2-isobutil-1,3-propanodiol y 2,2,4-trimetil-1,6-hexanodiol, en particular etilenglicol, 1,3-propanodiol, 1,4-butanodiol o 2,2-dimetil-1,3-propanodiol (neopentilglicol); ciclopentanodiol, 1,4-ciclohexanodiol, 1,2-ciclohexanodimetanol, 1,3-ciclohexanodimetanol, 1,4-ciclohexanodimetanol o 2,2,4,4-tetrametil-1,3-ciclobutanodiol. Se da preferencia particular a 1,4-butanodiol, en particular en combinación con ácido adípico como componente a1),
45 y 1,3-propanodiol, en particular en combinación con ácido sebácico como componente a1). Otra ventaja del 1,3-propanodiol es que es una materia prima renovable disponible. También es posible usar mezclas de diferentes alcanodiolos.

Dependiendo de si se desea un exceso de grupos ácido o de grupos terminales OH, puede usarse el componente A o el componente B en exceso. En una realización preferida, la relación molar de los componentes A y B usados
50 puede ser de 0,4:1 a 1,5:1, preferiblemente de 0,6:1 a 1,1:1.

Además de los componentes A y B, los poliésteres en los que se basan las mezclas de poliéster de la invención pueden comprender otros componentes.

- Los compuestos dihidroxilados c1 que se usan preferiblemente son dietilenglicol, trietilenglicol, polietilenglicol, polipropilenglicol y politetrahidrofurano (poliTHF), de forma particularmente preferible dietilenglicol, trietilenglicol y polietilenglicol, y también se pueden usar mezclas de estos, así como compuestos que tienen diferentes variables n (véase la fórmula I), por ejemplo polietilenglicol que comprende unidades de propileno ($n = 3$), obtenibles, por ejemplo, utilizando métodos de polimerización conocidos per se y polimerizando primero con óxido de etileno y luego con óxido de propileno, y de forma particularmente preferible un polímero basado en polietilenglicol con diferentes variables n, donde predominan las unidades formadas a partir de óxido de etileno. La masa molar (M_n) del polietilenglicol se selecciona generalmente dentro del intervalo de 250 a 8000 g/mol, preferiblemente de 600 a 3000 g/mol.
- 5 En una de las realizaciones preferidas para preparar los poliésteres semiaromáticos se puede usar, por ejemplo, de 15 a 98 % en moles, preferiblemente de 60 a 99,5 % en moles, de los dioles B y de 0,2 a 85 % en moles, preferiblemente de 0,5 a 30 % en moles, de los compuestos dihidroxilados c1, con base en la cantidad molar de B y c1.
- 15 En una realización preferida, el ácido hidroxicarboxílico c2) utilizado es: ácido glicólico, ácido D-, L- o D, L-láctico, ácido 6-hidroxihexanoico, derivados cíclicos de estos, tales como glicolida (1,4-dioxano-2,5-diona), D- o L-dilactida (3,6-dimetil-1,4-dioxano-2,5-diona), ácido p-hidroxibenzoico, o también sus oligómeros y polímeros, tales como ácido 3-poli-hidroxibutírico, ácido polihidroxivalérico, polilactida (que se puede obtener, por ejemplo, como NatureWorks® 4042D (NatureWorks) o también una mezcla de ácido 3-poli-hidroxibutírico y ácido polihidroxivalérico (que puede obtenerse de PHB Industrial, Tianan o Metabolix) y para preparar poliésteres semiaromáticos, de forma particularmente preferible los derivados cíclicos y de bajo peso molecular de los mismos.
- 20 Los ejemplos de cantidades que se pueden usar de los ácidos hidroxicarboxílicos son de 0,01 a 50% en peso, preferiblemente de 0,1 a 40 % en peso, con base en la cantidad de A y B.
- El amino-C₂-C₁₂ alcohol o el amino-C₅-C₁₀ cicloalcohol usados (componente c3) que para los fines de la presente invención también incluyen 4-aminometilciclohexano-metanol, son preferiblemente amino-C₂-C₆ alcoholes, tales como 2-aminoetanol, 3-aminopropanol, 4-aminobutanol, 5-aminopentanol o 6-aminohexanol, o bien amino-C₅-C₆ cicloalcoholes, tales como aminociclopentanol y aminociclohexanol, o mezclas de estos.
- 25 Los diamino-C₁-C₈ alcanos (componente c4) usados son preferiblemente diamino-C₄-C₆ alcanos, tales como 1,4-diaminobutano, 1,5-diaminopentano o 1,6-diaminohexano (hexametilendiamina, "HMD").
- 30 En una realización preferida para preparar los poliésteres semiaromáticos, puede hacerse uso de 0,5 a 99,5 % en moles, preferiblemente de 0,5 a 50 % en moles, de c3, con base en la cantidad molar de B, y de 0 a 50 % en moles, preferiblemente de 0 a 35 % en moles, de c4, con base en la cantidad molar de B.
- 35 Las 2,2'-bisoxazolininas c5 de la fórmula III se pueden obtener generalmente mediante el proceso de Angew. Chem. Int. Edit., Vol. 11 (1972), págs. 287-288. Las bisoxazolininas particularmente preferidas son aquellas en las que R¹ es un enlace simple, (CH₂)_z-alquileo, donde z = 2, 3 o 4, por ejemplo, metileno, etano-1,2-diilo, propano-1,3-diilo o propano-1,2-diilo, o un grupo fenileno. Las bisoxazolininas particularmente preferidas que pueden mencionarse son 2,2'-bis(2-oxazolinil)metano, 1,2-bis(2-oxazolinil)etano, 1,3-bis(2-oxazolinil)propano y 1,4-bis(2-oxazolinil)butano, en particular 1,4-bis(2-oxazolinil)benceno, 1,2-bis(2-oxazolinil)benceno o 1,3-bis(2-oxazolinil)benceno.
- 40 En la preparación de los poliésteres semiaromáticos se puede hacer uso, por ejemplo, de 70 a 98 % en moles de B, hasta 30 % en moles de c3 y de 0,5 a 30 % en moles de c4 y de 0,5 a 30 % en moles de c5, en cada caso con base en el total de las cantidades molares de los componentes B, c3, c4 y c5. En otra realización preferida, se puede hacer uso de 0,1 a 5 % en peso, preferiblemente de 0,2 a 4 % en peso, de c5, con base en el peso total de A y B.
- 45 El componente c6 usado pueden ser ácidos aminocarboxílicos naturales. Estos incluyen valina, leucina, isoleucina, treonina, metionina, fenilalanina, triptófano, lisina, alanina, arginina, ácido aspártico, cisteína, ácido glutámico, glicina, histidina, prolina, serina, tirosina, asparagina y glutamina.
- Los ácidos aminocarboxílicos preferidos de las fórmulas IVa y IVb son aquellos en los que s es un número entero de 1 a 1000 y t es un número entero de 1 a 4, preferiblemente 1 o 2, y t se ha seleccionado del grupo que consiste en fenileno y -(CH₂)_u-, donde u es 1, 5 o 12.
- 50 c6 también puede ser una polioxazolina de la fórmula V. Sin embargo, c6 también puede ser una mezcla de diferentes ácidos aminocarboxílicos y/o polioxazolininas.
- En una realización preferida, la cantidad de c6 utilizada puede ser de 0,01 a 50 % en peso, preferiblemente de 0,1 a 40 % en peso, con base en la cantidad total de los componentes A y B.

Entre otros componentes que se pueden usar, si se desea, para preparar los poliésteres semiaromáticos se encuentran los compuestos d1 que comprenden al menos tres grupos capaces de formar ésteres.

5 Los compuestos d1 comprenden preferiblemente de tres a diez grupos funcionales que son capaces de desarrollar enlaces éster. Los compuestos d1 particularmente preferidos tienen de tres a seis grupos funcionales de este tipo en la molécula, en particular de tres a seis grupos hidroxilo y/o grupos carboxilo. Los ejemplos que deben mencionarse son: ácido tartárico, ácido cítrico, ácido maleico; trimetilolpropano, trimetiloletano; pentaeritritol; polietertrioles; glicerol; ácido trimesico; ácido trimelítico, anhídrido trimelítico; ácido piromelítico, dianhídrido piromelítico y ácido hidroxisofáltico.

10 Las cantidades generalmente utilizadas de los compuestos d1 son de 0,01 a 15 % en moles, preferiblemente de 0,05 a 10 % en moles, de forma particularmente preferible de 0,1 a 4 % en moles, con base en el componente A.

15 Los componentes d2 utilizados son un isocianato o una mezcla de diferentes isocianatos. Se pueden usar diisocianatos aromáticos o alifáticos. Sin embargo, también se pueden usar isocianatos de mayor funcionalidad. Para los fines de la presente invención, el diisocianato aromático d2 es especialmente tolieno 2,4-diisocianato, tolieno 2,6-diisocianato, difenilmetano 2,2'-diisocianato, difenilmetano 2,4'-diisocianato, difenilmetano 4,4'-diisocianato, naftileno 1,5-diisocianato o xilileno diisocianato. A modo de ejemplo, es posible usar los isocianatos que se pueden adquirir como Basonat® de BASF Aktiengesellschaft.

Entre ellos, se da particular preferencia a difenilmetano 2,2'-, 2,4'- y 4,4'-diisocianato como componente d2. Los últimos diisocianatos se usan generalmente como una mezcla.

20 Un isocianato d2 trinuclear que también se puede usar es tri(4-isocianofenil)metano. Los diisocianatos polinucleares aromáticos surgen durante la preparación de diisocianatos mono- o dinucleares, por ejemplo.

El componente d2 también puede comprender cantidades subordinadas, por ejemplo, hasta 5 % en peso, con base en el peso total del componente d2, de grupos uretdiona, por ejemplo, para la protección de los grupos isocianato.

25 Para los fines de la presente invención, un diisocianato alifático d2 es principalmente un alquileno diisocianato lineal o ramificado o cicloalquileno diisocianato que tiene de 2 a 20 átomos de carbono, preferiblemente de 3 a 12 átomos de carbono, por ejemplo, hexametileno 1,6-diisocianato, isoforona diisocianato o metilendis(4-isocianatociclohexano). El hexametileno 1,6-diisocianato y el isoforona diisocianato son diisocianatos alifáticos d2 particularmente preferidos.

30 Entre los isocianuratos preferidos están los isocianuratos alifáticos que se derivan de cicloalquileno diisocianatos o alquileno diisocianatos C₂-C₂₀, preferiblemente C₃-C₁₂, por ejemplo, isoforona diisocianato o metilendis(4-isocianatociclohexano). Los alquileno diisocianatos aquí pueden ser lineales o ramificados. Se prefieren de modo particular los isocianuratos que se basan en n-hexametileno diisocianato, por ejemplo, trímeros, pentámeros u oligómeros superiores cíclicos de n-hexametileno diisocianato.

35 Las cantidades generalmente usadas del componente d2 son de 0,01 a 5 % en moles, preferiblemente de 0,05 a 4 % en moles, de forma particularmente preferible de 0,1 a 4 % en moles, con base en el total de las cantidades molares de A y B.

Los diviniléteres d3 que se pueden usar son generalmente cualquiera de los diviniléteres comunes y disponibles en el mercado. Se da preferencia al uso de 1,4-butanodiol diviniléteres, 1,6-hexanodiol diviniléteres o 1,4-ciclohexanodimetanol diviniléteres o una mezcla de estos.

40 Las cantidades de los diviniléteres usados preferiblemente son del 0,01 a 5 % en peso, especialmente de 0,2 a 4 % en peso, con base en el peso total de A y B.

45 Los ejemplos de poliésteres semiaromáticos preferidos se basan en los siguientes componentes: A, B, d1; A, B, d2; A, B, d1, d2; A, B, d3; A, B, c1; A, B, c1, d3; A, B, c3, c4; A, B, c3, c4, c5; A, B, d1, c3, c5; A, B, c3, d3; A, B, c3, d1; A, B, c1, c3, d3; o A, B, c2. Entre estos, se da preferencia particular a poliésteres semiaromáticos basados en A, B y d1, o A, B y d2, o en A, B, d1 y d2. En otra realización preferida, los poliésteres semiaromáticos se basan en A, B, c3, c4 y c5 o A, B, d1, c3 y c5.

50 El poliéster descrito anteriormente puede, si es necesario, contener también cargas que pueden incorporarse durante el proceso de polimerización en cualquier etapa o posteriormente, por ejemplo, en la masa fundida del poliéster. Es posible agregar de 0 a 80 % en peso de cargas, con base en el poliéster. Ejemplos de cargas adecuadas son negro de humo, almidón, polvo de lignina, fibras de celulosa, fibras naturales tales como sisal y cáñamo, óxidos de hierro, minerales de arcilla, minerales, carbonato de calcio, sulfato de calcio, sulfato de bario y dióxido de titanio.

El poliéster puede comprender otros aditivos que pueden incorporarse durante el procedimiento de polimerización en cualquier etapa o posteriormente, por ejemplo, en la masa fundida del poliéster. Es posible agregar de 0 a 80 %, preferiblemente de 0 a 5 %, en peso de cargas, con base en el poliéster. Ejemplos de aditivos apropiados son estabilizadores tales como tocoferol (vitamina E), compuestos de fósforo orgánico, mono-, di- y polifenoles, hidroquinonas, diarilaminas, tioéteres, estabilizadores UV; agentes de nucleación tales como talco; y lubricantes y agentes de desmoldeo a base de hidrocarburos, alcoholes grasos, ácidos carboxílicos superiores, sales metálicas de ácidos carboxílicos superiores tales como estearato de calcio y zinc y ceras montana. Adicionalmente, el poliéster puede colorearse de cualquier manera deseada mediante la adición de colorantes orgánicos o inorgánicos.

El poliéster es generalmente biodegradable. Para los fines de la presente invención, una sustancia o una mezcla de sustancias cumple la característica denominada "biodegradable" si esta sustancia o la mezcla de sustancias tiene un porcentaje de grado de biodegradación de al menos 60 % en al menos uno de los tres procesos definidos en la norma DIN V 54900-2 (norma preliminar, a septiembre de 1998).

El resultado de la biodegradabilidad es generalmente que los poliésteres o las mezclas de poliéster se descomponen dentro de un periodo de tiempo apropiado y verificable. La degradación puede producirse de forma enzimática, hidrolítica, oxidativa y/o por exposición a radiación electromagnética, tal como la radiación UV, y está causada principalmente por la exposición a microorganismos, tales como bacterias, levaduras, hongos y algas. Un ejemplo de un método de cuantificación de la biodegradabilidad mezcla poliéster con compost y lo almacena durante un tiempo determinado. A modo de ejemplo, según la norma DIN EN 13432 o DIN V 54900-2, Método 3, el aire libre de CO₂ se pasa a través de compost maduro durante el proceso de compostaje y el compost se somete a un perfil de temperatura definido. La biodegradabilidad se define aquí mediante la relación entre la cantidad neta de CO₂ liberada de la muestra (después de deducir la cantidad de CO₂ liberada por el compost sin muestra) y la cantidad máxima posible de CO₂ liberada por la muestra (calculada a partir del contenido de carbono de la muestra), definiéndose esta relación como el porcentaje de biodegradabilidad. Incluso después de unos pocos días de compostaje, los poliésteres biodegradables o mezclas de poliésteres biodegradables generalmente muestran signos marcados de degradación, por ejemplo, crecimiento de hongos, formación de grietas y perforación.

Otros métodos para determinar la biodegradabilidad se describen a modo de ejemplo en las normas ASTM D5338 y ASTM D6400.

La preparación de los poliésteres semiaromáticos es conocida per se o puede ocurrir según métodos conocidos per se.

Los poliésteres semiaromáticos preferidos se pueden caracterizar por una masa molar (M_n) en el intervalo de 1000 a 100 000 g/mol, en particular en el intervalo de 9000 a 75 000 g/mol, preferiblemente en el intervalo de 10 000 a 50 000 g/mol. Los poliésteres semiaromáticos preferidos también pueden caracterizarse por tener un punto de fusión en el intervalo de 60 a 170 °C, preferiblemente en el intervalo de 80 a 150 °C.

El poliéster se puede mezclar opcionalmente con otros polímeros, preferiblemente con ácido poliláctico. El término "polilactida" según se usa en la presente memoria descriptiva incluye ácido poliláctico y todos los copolímeros y mezclas de homopolímeros y copolímeros de polilactida y se abrevia como PLA. La arquitectura del polímero del PLA puede variar y, como resultado, afectar a las propiedades. La variación en la arquitectura es el resultado de las diferentes proporciones de enantiómeros del ácido láctico, D(-) y L(+), que se usan en la síntesis. Estos ácidos lácticos pueden producir tres tipos de lactidas: D, L y meso, para la polimerización. Las resinas de PLA que contienen más del 93 por ciento de unidades de ácido L-láctico son semicristalinas, mientras que el PLA con un contenido de ácido L-láctico del 50-93 por ciento es estrictamente amorfo. Los homopolímeros poli(D-lactida) o poli(L-lactida) y copolímeros con alto contenido en D o L tienen estructuras muy regulares y desarrollan una fase cristalina. La presencia de formas tanto meso como D-lactida produce imperfecciones en la estructura cristalina, reduciendo el porcentaje de cristalinidad. El ácido poliláctico se obtiene, por ejemplo, de NatureWorks LLC, Minnetonka, Minnesota, EE.UU. y se llama NatureWorks® 4020 o 4042D. El PLA puede estar presente en hasta un 60 % en peso, preferiblemente hasta un 50 % en peso, con base en la masa total de poliéster y PLA. Preferiblemente, el PLA puede estar presente en una cantidad de 10 a 60 % en peso, preferiblemente de 30 a 50 % en peso, con base en la masa total de poliéster y PLA. Dicha mezcla de un poliéster semiaromático y PLA está disponible en el mercado, por ejemplo, Ecovio® L BX 8145 de BASF SE (mezcla de poliéster semiaromático Ecoflex® F BX 7011 de BASF con un 45 % en peso de PLA (NatureWorks®)).

El gel comprende un ácido carboxílico C₁ a C₁₀ y un espesante. El ácido carboxílico C₁ a C₁₀ generalmente comprende de uno a 10 átomos de carbono. Puede haber uno, dos o tres grupos ácido carboxílico presentes en la molécula. Preferiblemente, el ácido carboxílico se disuelve o emulsiona, preferiblemente se disuelve, en un disolvente, preferiblemente en agua. Preferiblemente, el ácido carboxílico es ácido fórmico, ácido acético, ácido oxálico, ácido málico, ácido tartárico, ácido glicólico, ácido láctico, ácido cítrico, ácido mandélico o mezclas de los mismos. Más preferiblemente, el ácido carboxílico es ácido fórmico, ácido acético, ácido láctico, ácido oxálico o mezclas de los mismos. El más preferido es el ácido fórmico.

El espesante puede ser cualquier tipo de compuesto químico o natural, que generalmente se usa para aumentar la viscosidad de un fluido. Ejemplos de espesantes apropiados son polisacáridos, proteínas (por ejemplo, caseína, gelatina), polímeros sintéticos, preferiblemente polisacáridos, o arcillas inorgánicas (tales como ácidos silícicos o silicatos estratificados). Los anteriores espesantes pueden utilizarse por separado o como mezclas, respectivamente.

Los polímeros sintéticos son, por ejemplo, alcohol polivinílico, ácido poli(met)acrílico o sus sales, poli(acrilamida, polivinilpirrolidona, polietilenglicol, copolímeros de estireno- anhídrido del ácido maleico o sus sales.

Los polisacáridos son, por ejemplo, almidón (natural o modificado), celulosa modificada (por ejemplo, hidroxietilcelulosa, hidroxipropilmetilcelulosa, hidroxipropilcelulosa, etilhidroxietilcelulosa, carboximetilcelulosa, metilcelulosa, celulosa microcristalina (una forma de celulosa parcialmente despolimerizada preparada por la hidrólisis de pasta de madera con ácido clorhídrico)), agar, pectina, alginato o gomas naturales a base de polisacáridos (por ejemplo, goma de algarroBILLA, goma guar, goma arábica, carragenano, goma xantana, goma gellan). Preferiblemente, el espesante comprende un almidón natural o almidón modificado. Más preferiblemente, el espesante es un almidón natural. Los polisacáridos, tales como el almidón natural o modificado, se usan normalmente en forma de polvo.

El término "almidón natural" se refiere al almidón en el estado anterior a que se mezcle con los otros componentes del gel de acuerdo con la invención. El almidón natural puede reaccionar más tarde con el ácido carboxílico C₁ a C₁₀ y formar derivados del almidón natural. Tales reacciones son conocidas por Wolff et al., J. Am. Chem. Soc. 1957, 79, 3860-3862 o Gottlieb et al., J. Am. Chem. Soc. 1940, 62, 3342-3344.

El almidón natural, comúnmente denominado almidón no modificado o almidones perla, se puede producir mediante molienda en húmedo y está disponible en el mercado en grandes cantidades industriales como harina de almidón. Los ejemplos de almidones naturales se seleccionan del grupo que consiste en almidón de maíz, almidón de patata, almidón de trigo, almidón de arroz, almidón de tapioca, almidón de sagú, almidón de sorgo, almidón de casaba, almidón de guisante y mezclas de los almidones naturales indicados. El almidón natural también puede pregelatinizarse. Preferiblemente, el almidón no modificado es almidón de maíz.

Los almidones modificados apropiados son almidones degradados hidrolítica o enzimáticamente, por ejemplo, dextrinas, tales como dextrinas y maltodextrinas blancas o amarillas, o almidones oxidados, tales como almidón dialdehídico. Son también apropiados ejemplos adicionales los almidones esterificados con ácidos inorgánicos u orgánicos, en particular almidones fosfatados y acetilados, y almidones eterificados con compuestos halogenados orgánicos, epóxidos o sulfatos. Los almidones y los procesos para su degradación y su modificación química se describen en Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, 5ª edición, vol. A25, página 2 y siguientes.

El gel puede comprender de manera adicional un azúcar. El azúcar puede ser cualquier monosacárido o disacárido conocido o mezclas de los mismos, preferiblemente los que están disponibles a partir de fuentes naturales. Los ejemplos son sacarosa (sucrosa), glucosa, lactosa, fructosa, dextrosa, maltosa. También se pueden usar mezclas técnicas que comprenden azúcar, tales como azúcar negro, azúcar moreno, miel, melaza. Preferiblemente, el azúcar es un disacárido, más preferiblemente sacarosa.

El gel puede comprender de manera adicional un aceite esencial. Se entiende que un aceite esencial comprende aceites extraíbles de la planta o el componente esencial de la misma que a veces resulta ser sólido. Ejemplos de aceites esenciales son monoterpenos como mentol, geraniol, timol, mircenol, citral, limoneno, careno, alcanfor, eugenol o cineol (eucaliptol); aceites naturales como el aceite de limón, gaulteria, eucalipto, nim, menta verde, canela. La concentración del aceite esencial en el gel no es crítica, pero razonablemente está entre el 1 y el 50 % en peso del peso total del gel. Preferiblemente, la concentración está entre el 10 % en peso y el 40 % en peso.

El gel comprende normalmente de 15 a 85 % en peso de ácido carboxílico C₁ a C₁₀ puro, más preferiblemente de 35 a 65 % en peso, incluso más preferiblemente de 45 a 55% en peso, con base en el peso total del gel. El gel comprende normalmente de 1 a 50 % en peso de espesante, más preferiblemente de 5 a 40 % en peso, incluso más preferiblemente de 20 a 30 % en peso, con base en el peso total del gel. En el caso de que el espesante contenga humedad, la concentración se refiere al peso en seco del espesante. El gel comprende opcionalmente hasta 50 % en peso de azúcar, más preferiblemente hasta 30 % en peso, incluso más preferiblemente hasta 20 % en peso, con base en el peso total del gel. En otra realización, el gel comprende opcionalmente 1 a 50 % en peso de azúcar, más preferiblemente 3 a 30 % en peso, incluso más preferiblemente 10 a 20 % en peso, con base en el peso total del gel. El gel normalmente comprende agua, preferiblemente hasta 100% en peso, con base en el peso total del gel.

El gel puede comprender otros componentes, tales como aditivos de formulación. Los ejemplos son disolventes, azúcares, colorantes, dispersantes o emulsionantes (tales como solubilizantes, coloides protectores, tensioactivos), bactericidas, agentes anticongelantes o agentes antiespumantes.

Las composiciones agroquímicas también pueden comprender agentes auxiliares que son habituales en composiciones agroquímicas. Los agentes auxiliares utilizados dependen de la forma de aplicación particular y del principio activo, respectivamente. Ejemplos de agentes auxiliares apropiados son disolventes, vehículos sólidos, dispersantes o emulsionantes (tales como otros solubilizantes, coloides protectores, agentes tensioactivos y agentes de adhesión), bactericidas, agentes anticongelantes, agentes colorantes o agentes antiespumantes.

Los disolventes apropiados son agua, disolventes orgánicos tales como fracciones de aceite mineral de punto de ebullición medio a alto, tales como queroseno o gasóleo, además aceites de alquitrán de hulla y aceites de origen vegetal o animal, hidrocarburos alifáticos, cíclicos y aromáticos, por ejemplo, tolueno, xileno, parafina, tetrahidronaftaleno, naftalenos alquilados o sus derivados, alcoholes tales como metanol, etanol, propanol, butanol y ciclohexanol, glicoles, cetonas tales como ciclohexanona y gamma-butirolactona, dimetilamidas de ácidos grasos, ácidos grasos y ésteres de ácidos grasos y disolventes fuertemente polares, por ejemplo, aminas tales como N-metilpirrolidona. El disolvente preferido es agua.

Los tensioactivos (adyuvantes, humectantes, adherentes, dispersantes o emulsionantes) apropiados son sales de metales alcalinos, metales alcalinotérreos y de amonio de ácidos sulfónicos aromáticos, tales como ácido ligninsulfónico (tipos Borresperse®, Borregard, Noruega), ácido fenolsulfónico, ácido naftalenosulfónico (tipos Morwet®, Akzo Nobel, EE. UU.), ácido dibutilnaftaleno sulfónico (tipos Nekal®, BASF, Alemania) y ácidos grasos, alquilsulfonatos, alquilarilsulfonatos, alquilsulfatos, lauriléter sulfatos, sulfatos de alcoholes grasos y hexa-, hepta- y octadecanolatos sulfatados, glicoléteres de alcohol graso sulfatado, además de condensados de naftaleno o de ácido naftalenosulfónico con fenol y formaldehído, éter de polioxi-etileno octilfenilo, isooctilfenol etoxilado, octilfenol, nonilfenol, éteres de alquilfenil poliglicol, éter de tributilfenil poliglicol, éter de detriestearil-fenil poliglicol, alcoholes de alquilaril poliéter, condensados de alcohol y alcohol graso/óxido de etileno, aceite de ricino etoxilado, éteres de alquil polioxietileno, polioxipropileno etoxilado, poliglicol éter acetal de alcohol laurílico, ésteres de sorbitol, licores de desechos de lignina-sulfito y proteínas, proteínas desnaturalizadas, polisacáridos (por ejemplo, metilcelulosa), almidones modificados hidrófobamente, poli(alcoholes vinílicos) (tipos Mowiol®, Clariant, Suiza), policarboxilatos (tipos Sokolan®, BASF, Alemania), polialcoxilatos, polivinilaminas (tipos Lupasol®, BASF, Alemania), polivinilpirrolidona y los copolímeros de los mismos.

Se pueden agregar bactericidas para la conservación y estabilización de la composición. Ejemplos de bactericidas apropiados son los basados en diclorofeno y alcohol bencilico hemi formal (Proxel® de ICI o Acticide® RS de Thor Chemie y Kathon® MK de Rohm & Haas) y derivados de isotiazolinona tales como alquilisotiazolinonas y benzisotiazolinonas (Acticide® MBS de Thor Chemie). Ejemplos de agentes anticongelantes apropiados son etilenglicol, propilenglicol, urea y glicerina. Ejemplos de agentes antiespumantes son emulsiones de silicona (tales como, por ejemplo, Silikon® SRE, Wacker, Alemania o Rhodorsil®, Rhodia, Francia), alcoholes de cadena larga, ácidos grasos, sales de ácidos grasos, compuestos fluoroorgánicos y mezclas de los mismos.

Ejemplos de un agente colorante es un tinte o un pigmento, tal como Rodamina B, C.I. Pigment Red 112, C.I. Solvent Red 1, pigmento azul 15:4, pigmento azul 15:3, pigmento azul 15:2, pigmento azul 15:1, pigmento azul 80, pigmento amarillo 1, pigmento amarillo 13, pigmento rojo 112, pigmento rojo 48:2, pigmento rojo 48:1, pigmento rojo 57:1, pigmento rojo 53:1, pigmento naranja 43, pigmento naranja 34, pigmento naranja 5, pigmento verde 36, pigmento verde 7, pigmento blanco 6, pigmento marrón 25, violeta básico 10, violeta básico 49, rojo ácido 51, rojo ácido 52, rojo ácido 14, azul ácido 9, amarillo ácido 23, rojo básico 10, rojo básico 108, amaranto, laca de aluminio de amaranto, eritrosina, laca de aluminio de eritrosina, new coccine, floxina, rosa de Bengala, rojo ácido, tartrazina, laca de aluminio de tartrazina, Sunset Yellow FCF, laca de aluminio Sunset Yellow FCF, Fast Green FCF, laca de aluminio de Fast Green FCF, Brilliant Blue FCF, laca de aluminio de Brilliant Blue FCF, carmín de índigo, laca de aluminio de carmín de índigo, beta-caroteno, clorofila de cobre.

La presente invención se refiere además a un método para preparar el dispensador según la invención que comprende

- a) mezclar el ácido carboxílico C_1 a C_{10} y el espesante y
- b) rellenar con la mezcla de la etapa a) el dispensador.

Preferiblemente, la etapa a) comprende mezclar el espesante a una temperatura inferior a 35 °C con el ácido carboxílico C_1 a C_{10} .

Preferiblemente, la etapa a) comprende

- a1) mezclar el ácido carboxílico C_1 a C_{10} y el azúcar y
- a2) añadir a la mezcla de a1) el espesante.

Para facilitar el rellenado con la mezcla del dispensador en la etapa b), la mezcla puede calentarse hasta 90 °C, preferiblemente hasta 60 °C.

5 La mezcla de la etapa a) comprende normalmente de 15 a 85 % en peso de ácido carboxílico C₁ a C₁₀ puro, más preferiblemente de 35 a 65 % en peso, incluso más preferiblemente de 45 a 55 % en peso, con base en el peso total de la mezcla resultante en la etapa a). El ácido carboxílico C₁ a C₁₀ se puede añadir como compuesto puro o, preferiblemente, como solución acuosa. Más preferiblemente, el ácido carboxílico C₁ a C₁₀ se agrega como solución acuosa de ácido fórmico a del 70 a 99 % en peso, más preferiblemente al 80 a 97 % en peso.

10 La mezcla de la etapa a) comprende normalmente de 1 a 50 % en peso de espesante, más preferiblemente de 5 a 40 % en peso, incluso más preferiblemente de 20 a 30 % en peso, con base en el peso total de la mezcla resultante en la etapa a). En el caso de que el espesante contenga humedad, la concentración se refiere al peso del espesante en seco.

La mezcla de la etapa a) comprende opcionalmente de 1 a 50 % en peso de azúcar, más preferiblemente de 3 a 30 % en peso, incluso más preferiblemente de 10 a 20 % en peso, basado en el peso total de la mezcla resultante en la etapa a).

15 La mezcla de la etapa a) comprende normalmente hasta un 100 % en peso de agua, con base en el peso total del gel.

20 La presente invención se refiere además a un método para el control de ácaros en colmenas de abejas que comprende colocar el dispensador según la invención en el interior o cerca, preferiblemente en el interior, de una colmena de abejas. El término "colmena de abejas" corresponde a todas las disposiciones que se utilizan para mantener las abejas (incluidos los núcleos de apareamiento para las reinas). El momento de aplicación se basará en los principios establecidos en la Gestión Integrada de Plagas. El momento de aplicación preferido es durante el flujo de miel (por ejemplo, cuando se encuentran en las colmenas las alzas (cajas de madera para almacenar miel). Generalmente se usa una cantidad de 10 a 500 g de gel, preferiblemente de 50 a 300 g, por tratamiento y por colmena. La cantidad depende del tamaño de la colmena y puede ser adoptada fácilmente por un experto según sea necesario.

La presente invención también se refiere a un uso del dispensador según la invención para el control de ácaros en colmenas de abejas.

La presente invención también se refiere a un uso del dispensador según la invención para el control de ácaros en el entorno agrícola, industrial o doméstico.

30 La presente invención se refiere además a un método para el control de nosema en colmenas de abejas que comprende colocar el dispensador según la invención en el interior o cerca, preferiblemente en el interior, de una colmena de abejas. El momento de aplicación se basará en los principios establecidos en la Gestión Integrada de Plagas. El nosema (también llamado nosemosis) es una enfermedad muy conocida en apicultura. Las infecciones por nosema a menudo son causadas por el microsporidio *Nosema apis* o *Nosema ceranae* (Bourgeois et al., Journal of Invertebrate Pathology, 2010, 103, 53-58). Se conoce a partir del documento WO 2005/110384 el control de nosema en abejas melíferas, por ejemplo, con composiciones que comprenden ácido acetilsalicílico o el antibiótico fumagilina.

La presente invención también se refiere a un uso del dispensador según la invención para el control de nosema en colmenas de abejas.

40 La presente invención también se refiere a un uso del dispensador según la invención para el control de nosema en un entorno agrícola, industrial o doméstico.

45 Las ventajas de la presente invención son que aumenta de forma significativa la salud de las colonias de abejas. Por ejemplo, los ácaros varroa se pueden controlar con eficacia. El dispensador puede ser manipulado fácilmente por el apicultor, ya que el corrosivo ácido fórmico está bien protegido dentro del dispensador. Debido a la membrana de poliéster particular que permite la difusión controlada del ácido fórmico, no se requiere perforar o cortar ranuras en los rellenos de ácido fórmico para liberar el ácido fórmico. Otra ventaja de la invención es que puede aplicarse durante todo el año, incluso en los calurosos meses de verano. El gel no es tóxico para las abejas. El dispositivo y/o el gel son biodegradables. Otra ventaja más es evitar los antibióticos para el tratamiento de nosema.

50 Los ejemplos de la invención que siguen dan una ilustración adicional de la invención, la cual, sin embargo, no está restringida a estos ejemplos.

Ejemplos

Ejemplo 1: Preparación de un gel de ácido fórmico

5 Una solución de ácido fórmico (56,9 partes en peso de una solución acuosa al 85 % en peso; que corresponde a 48,4 partes en peso de ácido fórmico puro) se calentó a 40 - 50 °C. Se añadió sacarosa granulada (16,1 partes en peso) y se agitó hasta que se disolvió. La solución de ácido fórmico/sacarosa se enfrió. Se añadió almidón de maíz en polvo (27,0 partes en peso; contenido de humedad 10 % en peso) (y opcionalmente un colorante alimentario) y se mezcló. La solución se enfrió hasta que se formó una pasta.

Ejemplo 2: Preparación de una bolsa

10 La pasta preparada en el Ejemplo 1 entonces se dosificó (50, 100, 150 o 200 g) y se vertió o bombeó en una bolsa de membrana permeable. Se usa una bolsa de membrana permeable al vapor para encapsular el gel. La bolsa se selló y la pasta se conformó a presión en una tira. Las tiras se envolvieron en una bolsa externa y se colocaron en una cubeta de HDPE para su almacenamiento. A temperatura ambiente se formará un gel translúcido muy rígido, esencialmente un sólido. Si se licua por calor (por ejemplo, hasta 100 °C), vuelve a un gel rígido a temperatura ambiente.

15 La bolsa estaba fabricada con una membrana de poliéster biodegradable, que estaba hecha de un copoliéster alifático-aromático (policondensado de 1,4-butanodiol, ácido adípico y ácido tereftálico; punto de fusión de 110-120 °C según lo determinado por DSC; resistencia a la tracción de 34 N/mm² según lo determinado por la norma ISO 527; alargamiento máximo antes de rotura (MD) del 560 % según lo determinado por la norma ISO 527; coeficiente de permeabilidad al agua de 140 g/(m²*d) según lo determinado por la norma DIN 53122). El espesor de película de la membrana era de 32 µm.

20

Ejemplo 3: Ensayos de campo (Florida)

Se realizó un ensayo de eficacia y salud de colonias en 34 colonias de abejas melíferas en Gainesville, Florida, de marzo a abril de 2009, con un período de evaluación de seguimiento de un mes después de la aplicación del tratamiento.

25 Cuando las colonias recibieron una sola bolsa de 200 gramos (preparada como en el Ejemplo 2) dentro del área del racimo, el nivel de los ácaros varroa se redujo a un umbral muy inferior al del tratamiento y se mantuvo así. No se previeron tratamientos adicionales necesarios durante un mínimo de 4 meses. La salud de la colonia no pareció verse afectada de ninguna manera.

30 El ácido fórmico se difundió desde la bolsa al área de la colonia a una velocidad tal que, al cabo de 72 horas, había descendido a una concentración del 10 % en peso desde el 48,4 % en peso inicial.

El sistema de administración fue completamente convertible en compost y las abejas iniciaron la eliminación masticando. El apicultor había eliminado el producto gastado sin riesgo para su salud.

Ejemplo 4: Ensayos de campo (Canadá)

35 Se realizó un ensayo de estrés y salud de colonias en 12 colonias de abejas en Frankford, Ontario en mayo de 2009. Se aplicó hasta tres veces una bolsa de 200 g (preparada como en el Ejemplo 2) a las colonias. Los reductores de entrada se activaron durante las primeras 24 horas en las colonias tratadas y luego se eliminaron. A siete colmenas en el ensayo se les aplicó 1,5, 2 y 3 veces el tratamiento de 200 gramos, más uno en el nivel de 200 gramos sin reductor de entrada. Cuatro colonias fueron controles no tratados sin reductores de entrada.

40 Las reinas estaban todas bien. Se produjeron algunos daños menores en las crías y se dio mortalidad en cantidades más altas en las abejas adultas, pero esto pudo haberse moderado si los reductores de entrada no se hubieran utilizado desde el comienzo del ensayo. La resistencia de la colonia no influyó en los resultados.

45 Examen de la cría de zánganos una semana después de la aplicación: Se coloca un panal con crías de zánganos operculadas en una superficie plana y limpia. Con una horquilla desoperculadora, la larva del zángano operculada se pinchó horizontalmente y se extrajo. La larva parecía estar sana. A veces se veía varroa muerta en las pupas. Cuando el bastidor se giraba lentamente para que el lado de donde la larva del zángano había sido extraída quedara orientado hacia la superficie plana y se le daba una fuerte sacudida, la varroa muerta se caía. Algunos de ellos eran solo envueltas vacías.

Varroa forética: se realizó un lavado con alcohol (3 bastidores con cría desde el centro del nido de cría sacudidos en

una bañera, 200-300 abejas por muestra, 12 colonias) en las colonias del ensayo. Ninguna de las colonias tratadas presentó varroa después del tratamiento. A modo de comparación, los ácaros Varroa estaban presentes en los lavados con alcohol de las colmenas de control.

5 La formulación de dulce de azúcar fórmico, cuando se probó con hasta tres veces la dosis más probable recomendada de 200 g, no logró matar a las reinas, incluso con las entradas reducidas al tamaño de invernada durante las primeras 24 horas. Los ácaros varroa parecían ser altamente susceptibles al tratamiento cuando eran foréticos y sobre los zánganos en ninfosis.

Ejemplo 5: Ensayos de campo (Francia)

10 Se seleccionaron 39 colmenas (3 apiarios de 13 colmenas cada uno con 4 a 5 colmenas por modalidad y alrededor de 35.000 abejas por colmena) para este ensayo, que se realizó en Francia entre agosto y octubre. Los principales cultivos coadyuvantes de floración fueron de alfalfa. Las bolsas de ácido fórmico se aplicaron en dos modalidades: dentro de las colmenas equipadas con alza y dentro de las colmenas sin alza. En estas dos modalidades, tres
15 bolsas de 100 g cada una (dosis total de 300 g) se colocaron en la parte superior de los panales en el día cero (D0) y se retiraron a continuación tres días después (D+3). En cada uno de los apiarios se usaron de cuatro a cinco colmenas como control. Estas no se trataron con bolsas, sino que se mantuvieron en las mismas condiciones a efectos comparativos. Estas colonias indujeron datos que validaron el rendimiento del ensayo.

Descripción e identificación de las modalidades:

Modalidad n.º 1: colmenas de control sin alza (no según la invención)

Modalidad n.º 2: colmenas tratadas con alza (3 bolsas por colmena)

20 Modalidad n.º 3: colmenas tratadas sin alza (3 bolsas por colmena)

Durante los 28 días posteriores a la aplicación de las bolsas en las colmenas, no se encontraron efectos adversos sobre la resistencia y el desarrollo de la colonia.

A) Evaluación de la mortalidad de Varroa

25 La mortalidad de los ácaros Varroa se evaluó con el método de recuentos en placas adhesivas. Los registros se llevaron a cabo en D-3, D0 (día de la aplicación de las bolsas), D+3, D+7, D+10, D+13, D+16, D+19 y D+22 (véase la tabla 1). En la modalidad no tratada (n.º 1), el número de ácaros en las tablas adhesivas permaneció bastante estable desde D0 hasta D+22. En las modalidades tratadas (n.º 2 y 3), la aplicación de las bolsas en D0 produce un
30 pico de mortalidad de Varroa en D+3. El efecto sobre la mortalidad de Varroa continúa hasta D+13. Al final del ensayo (D+22), la mortalidad promedio de Varroa de las dos modalidades tratadas estaba por debajo de la no tratada. Para la modalidad "con alza" (n.º 2), la mortalidad de Varroa es mayor que la registrada en la modalidad "sin alza" (n.º 3) en dos de los tres apiarios. La presencia de alza en las colmenas parece aumentar la eficacia del elemento de prueba. Puede explicarse por el aumento de contactos de las abejas con la bolsa, ya que las abejas se encuentran entre la colmena y el alza.

35 Método de placa adhesiva: una placa se cubrió con grasa y se instaló, con la cara adhesiva hacia arriba, debajo del piso de la colmena específica para los recuentos de ácaros de Varroa (piso de rejilla). La placa se extrae después de 3-4 días y los ácaros detectados naturalmente fueron contados y eliminados directamente.

Tabla 1: Promedio de Varroa detectado mediante el método de tabla adhesiva

Fecha	Modalidad 1 ^a)	Modalidad 2	Modalidad 3
D-3	4,3	5,3	4,4
D-3	13,9	22,8	17,3
D0	43,9	39,9	39,9
D+3	43,3	568,2	488,6
D+7	46,0	183,9	181,6
D+10	54,0	135,6	93,9
D+13	38,4	112,3	75,6
D+16	79,0	54,7	50,5

D+19	30,2	36,8	66,5
D+22	47,0	18,8	26,0
D+28	10,6	0,5	1,1
a) modalidad de control, no de acuerdo con la invención.			

B) Niveles de infestación

Los niveles de infestación de las abejas se evaluaron con el método de lavado con alcohol en D-3 y D+28 (Tabla 2). La infestación fue aumentando en la modalidad no tratada en un promedio de 4 a 10 % de abejas infectadas. La eficacia es excelente en la modalidad 2 "con alza" (eficacia media del 96,5 %) y en la modalidad 3 "sin alza" (eficacia media del 89,5 %). La eficacia (%) se calculó mediante la fórmula de Henderson y Tilton: $100 \times (1 - (Pt \times Ta) / (Pa \times Tt))$, en donde Pa = % de infestación en la modalidad tratada antes de la aplicación; Pt = % de infestación en la modalidad tratada después de la aplicación; Ta = % de infestación en la modalidad no tratada antes de la aplicación; Tt = % de infestación en la modalidad no tratada después de la aplicación.

- 5
- 10
- Método de lavado con alcohol: se abrió la colmena y se tomaron muestras de una taza llena de abejas adultas (aproximadamente 300 abejas) y se colocaron en una jarra medio llena con una solución de alcohol a aproximadamente 50 %. La jarra se sacudió suavemente y luego el contenido se filtró en un colador para retener las abejas. Los ácaros pasaron a través del colador y luego se retuvieron en una fina red de malla para ser contados.

15 Tabla 2: niveles de infestación promedio determinados por el método de lavado con alcohol

Fecha	Modalidad 1 ^a)	Modalidad 2	Modalidad 3
D-3	4,3	5,3	4,4
D+28	10,6	0,5	1,1
Eficacia [%]	0,0	96,5	89,5
a) modalidad de control, no de acuerdo con la invención			

C) Varroa en cría

Tres días después de la aplicación (D+3) se tomaron muestras de cría de cada colmena para evaluar el número de ácaros Varroa por larva de abeja y por larva de zángano. Desafortunadamente, debido a lo tardío de la temporada (agosto), la cría de zánganos se redujo o faltó. La media de los datos se presenta en la tabla 3.

- 20
- 25
- En la modalidad no tratada (n.º 1), los recuentos de muestras de cría mostraron el mismo número de ácaros Varroa vivos o muertos por cada 100 larvas de abeja (5,1 y 5,6 respectivamente) y mostraron algo más de Varroa viva que muerta en larvas de zánganos (1,9 y 0,4 respectivamente). En las modalidades tratadas (n.º 2 y 3) se observaron muchos más ácaros Varroa muertos en las larvas de abejas: alrededor de 21 ácaros muertos por cada 100 larvas de abeja y 1 vivo en la modalidad "con alza" y alrededor de 11 ácaros muertos por 100 larvas de abeja en la modalidad "sin alza". Con respecto a las larvas de zánganos se observan aproximadamente dos veces más ácaros muertos que vivos.

Tabla 3: Número promedio de ácaros Varroa en crías de zánganos y abejas

Modalidad		1 ^a)	2	3
Por 100 larvas de abeja	Muertos	5,1	21,6	11,6
	Vivos	5,6	1,0	1,2
Por 20 larvas de zánganos	Muertos	0,4	3,1	2,2
	Vivos	1,9	1,3	1,2
a) modalidad de control, no de acuerdo con la invención.				

D) Análisis de Nosema

5 Se recogieron 25 abejas recolectoras por modalidad justo enfrente de la colmena el día de la aplicación (DO) y tres días después de la aplicación (D+3). Las abejas se congelaron hasta el análisis de la espora de nosema. El nivel de esporas de las colmenas tratadas fue mucho menor tanto para la Modalidad n.º 2 como para la Modalidad n.º 3 en comparación con las colmenas de control no tratadas de la Modalidad n.º 1.

C) Varroa en cría

Tres días después de la aplicación (D+3) se tomaron muestras de cría de cada colmena para evaluar el número de ácaros Varroa por larva de abeja y por larva de zángano. Desafortunadamente, debido a lo tardío de la temporada (agosto), la cría de zánganos se redujo o faltó. La media de los datos se presenta en la tabla 3.

10 En la modalidad no tratada (n.º 1), los recuentos de muestras de cría mostraron el mismo número de ácaros Varroa vivos o muertos por cada 100 larvas de abeja (5,1 y 5,6 respectivamente) y mostraron algo más de Varroa viva que muerta en larvas de zánganos (1,9 y 0,4 respectivamente).

15 En las modalidades tratadas (n.º 2 y 3) se observaron muchos más ácaros Varroa muertos en las larvas de abejas: alrededor de 21 ácaros muertos por cada 100 larvas de abeja y 1 vivo en la modalidad "con alza" y alrededor de 11 ácaros muertos por 100 larvas de abeja en la modalidad "sin alza". Con respecto a las larvas de zánganos se observan aproximadamente dos veces más ácaros muertos que vivos.

Tabla 3: Número promedio de ácaros Varroa en crías de zánganos y abejas

Modalidad		1 ^{a)}	2	3
Por 100 larvas de abeja	Muertos	5,1	21,6	11,6
	Vivos	5,6	1,0	1,2
Por 20 larvas de zánganos	Muertos	0,4	3,1	2,2
	Vivos	1,9	1,3	1,2
a) modalidad de control, no de acuerdo con la invención.				

20 D) Análisis de Nosema

Se recogieron 25 abejas recolectoras por modalidad justo enfrente de la colmena el día de la aplicación (DO) y tres días después de la aplicación (D+3). Las abejas se congelaron hasta el análisis de la espora de nosema. El nivel de esporas de las colmenas tratadas fue mucho menor tanto para la Modalidad n.º 2 como para la Modalidad n.º 3 en comparación con las colmenas de control no tratadas de la Modalidad n.º 1.

25

REIVINDICACIONES

1. Un dispensador, que se rellena con un gel que comprende un ácido carboxílico C₁ a C₁₀ y un espesante, que comprende una membrana de poliéster, en el que el poliéster es un copoliéster semiaromático.
2. Un dispensador según la reivindicación 1, en el que el espesante es un polisacárido.
- 5 3. Un dispensador según la reivindicación 1 o 2, en el que el espesante es un almidón natural.
4. Un dispensador según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, en el que el dispensador es una bolsa hecha de la membrana.
5. Un dispensador según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, en el que el gel comprende al menos un 5 % en peso de espesante.
- 10 6. Un dispensador según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, en el que el poliéster comprende 1,4-butanodiol, ácido adipico y ácido tereftálico en forma polimerizada.
7. Un dispensador según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6, en el que la membrana de poliéster está unida a un sustrato de recubrimiento.
8. Un dispensador según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 7, en el que el gel comprende un azúcar.
- 15 9. Un dispensador según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 8, en el que el ácido carboxílico es ácido fórmico, ácido acético, ácido oxálico, ácido málico, ácido tartárico, ácido glicólico, ácido láctico, ácido cítrico, ácido mandélico o mezclas de estos.
10. Un dispensador según la reivindicación 8, en el que el gel comprende al menos un 3 % en peso de azúcar.
11. Un método para preparar el dispensador según las reivindicaciones 1 a 9, que comprende
 - a) mezclar ácido carboxílico C₁ a C₁₀ y el espesante y
 - b) rellenar con la mezcla de la etapa a) el dispensador.
- 20 12. El método de acuerdo con la reivindicación 11, en el que la etapa a) comprende mezclar el espesante a una temperatura por debajo de 30 °C con el ácido carboxílico C₁ a C₁₀.
13. Un método para el control de ácaros en colmenas de abejas que comprende colocar el dispensador según las reivindicaciones 1 a 9 en el interior o cerca de una colmena de abejas.
14. Un uso del dispensador según las reivindicaciones 1 a 9 para el control de ácaros en entornos agrícolas, industriales o domésticos.
- 30 15. Un método para el control de nosema en colmenas de abejas que comprende colocar el dispensador según las reivindicaciones 1 a 9 en el interior o cerca de una colmena de abejas.
16. Un uso del dispensador según las reivindicaciones 1 a 9 para el control de nosema en entornos agrícolas, industriales o domésticos.