

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 690 969**

51 Int. Cl.:

A01N 25/28 (2006.01)
A01N 25/04 (2006.01)
A01N 25/02 (2006.01)
A01N 25/18 (2006.01)
A01N 35/02 (2006.01)
A01N 37/02 (2006.01)
A01P 17/00 (2006.01)
A01P 19/00 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **27.09.2012** E 12186452 (4)

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **15.08.2018** EP 2580960

54 Título: **Preparación de liberación sostenida de feromona sexual del tipo dispersión en agua**

30 Prioridad:

12.10.2011 JP 2011224788

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

23.11.2018

73 Titular/es:

**SHIN-ETSU CHEMICAL CO., LTD. (100.0%)
6-1, Ohtemachi 2-chome Chiyoda-ku
Tokyo 100-0004, JP**

72 Inventor/es:

**YAMASHITA, MIYOSHI;
MOCHIZUKI, FUMIAKI y
FUKUMOTO, TAKEHIKO**

74 Agente/Representante:

CARPINTERO LÓPEZ, Mario

ES 2 690 969 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

Preparación de liberación sostenida de feromona sexual del tipo dispersión en agua

Antecedentes de la invención

1. Campo de la invención

- 5 La presente invención se refiere a una preparación de liberación sostenida de feromonas sexuales del tipo de dispersión en agua, más específicamente, una preparación de liberación sostenida de feromonas sexuales del tipo de dispersión en agua que puede pulverizarse usando un pulverizador común y que libera una sustancia feromona sexual durante un periodo predeterminado después de pulverizarse.

2. Descripción de la técnica relacionada

- 10 En los últimos años, los procedimientos de uso de feromonas de insectos dañinos han atraído la atención para controlar insectos dañinos en agricultura y selvicultura. Entre estos, el procedimiento que es el más efectivo y más popular en el mercado es un procedimiento de interrupción del apareamiento que utiliza una sustancia feromona sexual. Una feromona sexual es secretada por un insecto and utilizada para la comunicación y detección entre macho y hembra en el momento en que se produce el apareamiento. El procedimiento de interrupción del apareamiento comprende una etapa de difundir una pequeña cantidad of esta sustancia feromona sexual en un campo agrícola o un bosque para separar o interrumpir la comunicación and detección entre macho y hembra de modo tal que disminuya la cantidad de apareamientos, and se controle la reproducción y población de insectos dañinos.

- 20 En este procedimiento de interrupción del apareamiento, es necesario colocar una preparación de liberación sostenida de feromona sexual para liberar una sustancia feromona sexual en un campo agrícola o un bosque. En la actualidad, con respecto a las preparaciones de feromonas sexuales de liberación sostenida usadas normalmente, es necesario que los trabajadores coloquen varios cientos a miles de preparaciones por hectárea sobre cultivos o estructuras tales como pilas o pilares de soporte, y de este modo es sustancialmente difícil colocar las preparaciones en campos agrícolas o bosques amplios en áreas extensas. Por lo tanto, existe una demanda para obtener una preparación de liberación sostenida de feromona sexual que pueda pulverizarse usando una avioneta, un helicóptero, un tractor, un pulverizador de velocidad o similares.

- 30 Como preparaciones de liberación sostenida de feromonas sexuales del tipo de pulverización que se han desarrollado hasta ahora, se han descrito una preparación de liberación sostenida que utiliza una emulsión de resina sintética obtenida por polimerización de emulsión de un éster de ácido carboxílico insaturado y un monómero polimerizable (JP 60-252403A), una preparación de liberación sostenida obtenida con la mezcla de un polvo de un copolímero de etileno-acetato de vinilo impregnada con una sustancia feromona sexual, con una emulsión acrílica del tipo de aceite en agua (tipo Ac/A) (JP 7-231743A) , una preparación de liberación sostenida de una emulsión obtenida por polimerización de emulsión de un éster (met)acrílico monofuncional y un éster (met)acrílico multifuncional en presencia de una sustancia feromona sexual (JP2001-158843A, JP 2004-331625A y JP 2006-35210A) y similares.

- 35 Sin embargo, existen problemas importantes ya que estas preparaciones del tipo pulverización no pueden recuperarse después del uso, y las preparaciones del tipo pulverización mencionadas anteriormente permanecen sin descomponerse por los microorganismos y similares en el entorno y suponen una carga sobre el mundo natural ya que comprenden un polímero sintético como material de base para la liberación sostenida.

- 40 Por otro lado, se sabe que una ciclodextrina, que es un oligosacárido cíclico sintetizado a partir de almidón por una reacción enzimática, incluye un compuesto orgánico en un anillo de ciclodextrina que es hidrófobo en agua. Algunos ejemplos de ciclodextrina del tipo natural que se produce en forma industrial incluyen α -ciclodextrina, β -ciclodextrina y γ -ciclodextrina en la cual seis, siete y ocho anillos de glucosa se unen en una forma cíclica, respectivamente. Se sabe que estas ciclodextrinas de tipo natural no son tóxicas ni biodegradables.

- 45 Hasta ahora, se ha descrito una preparación de liberación sostenida en la cual una ciclodextrina en polvo que incluye una sustancia feromona sexual de insectos se sella en una botella de plástico o bolsa de plástico tal cual (Patente US-5.650.160 y Crop protection 28 (2009) 181-189).

- 50 La patente US4456587 describe una mezcla acuosa para pulverizar sobre las hojas de la planta para proporcionar la liberación lenta de la feromona de insecto Gossyplure (mezcla 1:1 de (7Z, 11E) - y (7Z, 11Z)-hexadeca-7,11-dien-1-il acetato. La mezcla acuosa comprende poli(alcohol vinílico) y polivinilpirrolidona, que se disuelven en agua antes de añadir la solución que comprende la feromona. La mezcla polimérica se cura en las hojas y puede suministrar los ingredientes activos durante un período de tiempo más largo. La feromona no forma complejos en un anillo de ciclodextrina.

Sumario de la invención

5 Sin embargo, se ha confirmado que existe el problema de que una preparación para pulverización en la cual una ciclodextrina en polvo que incluye una sustancia feromona sexual de insectos se dispersa en agua proporciona una liberación sorprendentemente rápida de la sustancia feromona sexual después de pulverizarse de modo tal que aproximadamente la mitad del contenido de la sustancia feromona sexual se libera inmediatamente después de pulverizarse. Por lo tanto, el periodo de liberación efectiva ha sido extremadamente corto, haciendo que su uso práctico sea difícil.

10 La presente invención se ha hecho en vista de la circunstancia mencionada anteriormente, y proporciona una preparación de liberación sostenida de feromonas sexuales del tipo de dispersión en agua que ha resuelto los problemas de la técnica anterior, que hace posible superar el exceso de liberación en la etapa inicial después de pulverizarse, y que puede liberar una sustancia feromona sexual en una cantidad constante durante un período predeterminado, y puede pulverizarse usando un pulverizador común.

15 Los presentes inventores han realizado estudios intensivos con el fin de lograr el objetivo mencionado anteriormente y como consecuencia encontraron que la liberación excesiva en el período inicial después de pulverizarse puede suprimirse, ampliando un período de liberación efectiva y liberando una sustancia feromona sexual en una cantidad constante durante un período predeterminado usando una preparación que comprende una sustancia feromona sexual de insectos que se incluye en un anillo de una ciclodextrina, una ciclodextrina sin inclusión que no incluye la sustancia feromona sexual de insectos, y un polímero soluble en agua, en un disolvente acuoso, y contempla la presente invención.

20 La presente invención proporciona una preparación para pulverización de liberación sostenida de feromonas sexuales del tipo de dispersión en agua, que comprende una sustancia feromona sexual de insectos que se incluye en un anillo de una ciclodextrina, una ciclodextrina de inclusión que incluye la sustancia feromona sexual de insectos, una ciclodextrina de no inclusión que no incluye la sustancia feromona sexual de insectos, un polímero soluble en agua, y agua,

25 en la que la sustancia feromona sexual de insectos es una o más sustancias feromonas sexuales de insectos seleccionadas del grupo que consiste en acetatos, ésteres, aldehídos, alcoholes, cetonas, epóxidos e hidrocarburos, teniendo cada uno de 4 a 23 átomos de carbono en total, incluido el número de carbonos de los grupos funcionales; dicha ciclodextrina de inclusión y dicha ciclodextrina de no inclusión pueden ser del mismo tipo o de diferentes tipos y se seleccionan del grupo que consiste en α -ciclodextrina, β -ciclodextrina y γ -ciclodextrina; dicho polímero soluble en agua se selecciona de poli(alcoholes vinílicos); la cantidad de ciclodextrina de inclusión es de 1,0 a 1,1 moles o de 2,0 a 2,2 moles por mol de la sustancia feromona sexual y dicha ciclodextrina de no inclusión está comprendida en una cantidad molar de 0,1 a 1,5 veces más que una cantidad molar de dicha sustancia feromona sexual de insectos.

35 Además, la presente invención proporciona un procedimiento para producir una preparación para pulverización de liberación sostenida de feromonas sexuales del tipo de dispersión en agua, que comprende una etapa de preparar una suspensión acuosa de sustancia feromona sexual de insectos que está incluida en una ciclodextrina, y una ciclodextrina de no inclusión que no incluye la sustancia feromona sexual de insectos, y añadir una solución acuosa de polímero soluble en agua seleccionado de poli(alcoholes vinílicos) a la suspensión acuosa.

40 De acuerdo con la presente invención, se proporciona una preparación de liberación sostenida de feromonas sexuales del tipo de dispersión en agua que puede liberar una sustancia feromona sexual de insectos en una cantidad constante durante un periodo predeterminado y puede pulverizarse usando un pulverizador común.

Breve descripción de los dibujos

45 La FIG. 1 muestra las relaciones entre el número de días transcurridos y la proporción residual de la sustancia feromona sexual en los Ejemplos 1 a 3 y Ejemplos comparativos 1 y 2;
La FIG. 2 muestra las relaciones entre el número de días transcurridos y la proporción residual de la sustancia feromona sexual en los Ejemplos 4 a 6 y Ejemplos comparativos 1 y 3;
La FIG. 3 muestra las relaciones entre el número de días transcurridos y la proporción residual de la sustancia feromona sexual en los Ejemplos 7 a 9 y Ejemplos comparativos 4 y 5; y
50 La FIG. 4 muestra las cantidades de insectos machos atraídos en las trampas de feromonas en el Ejemplo 10 y Ejemplo comparativo 6

Descripción detallada de las realizaciones preferidas

En lo sucesivo, la presente invención se explicará en mayor detalle.

55 La "sustancia feromona sexual de insectos" usada en el presente documento incluye una o más clases de sustancias feromonas sexuales de insectos.

Ejemplos de la sustancia feromona sexual de insectos que se usa en la presente invención pueden incluir una o más sustancias feromonas sexuales de insectos seleccionadas del grupo que consiste en acetatos, ésteres, aldehídos,

alcoholes, cetonas, epóxidos e hidrocarburos, cada uno con 4 hasta 23 átomos de carbono en total incluyendo la cantidad de carbonos de los grupos funcionales.

Algunos ejemplos específicos de la sustancia feromona sexual de insectos que es un acetato que tiene de 4 a 23 átomos de carbono en total incluido el número de carbonos del grupo funcional pueden incluir acetato de Z,Z-7,11-hexadecadienilo y acetato de Z,E-7,11-hexadecadienilo, que son las sustancias feromona sexual del gusano rosa (*Pectinophora gossypiella*); acetato de Z-8-dodecenilo, que es la sustancia feromona sexual de la polilla de la fruta oriental (*Grapholita molesta*); acetato de E-5-decenilo, que es la sustancia feromona sexual del minador del melocotonero (*Anarsia lineatella*); acetato de Z-9-dodecenilo, que es la sustancia feromona sexual de la polilla de las uvas (*Endopiza viteana*); acetato de E,Z-7,9-dodecadienilo, que es la sustancia feromona sexual de la polilla de la uva Europea (*Lobesia botrana*); acetato de E-11-tetradecenilo, que es la sustancia feromona sexual de la polilla marrón de las manzanas livianas (*Epiphyas postvittana*); acetato de Z-11-tetradecenilo, que es la sustancia feromona sexual del gusano de las hojas (Tortricidae); acetato de E,E-8,10-dodecadienilo, que es la sustancia feromona sexual del minador de la soja (*Leguminivora glycinivorella*); acetato de Z,E-9,11-tetradecadienilo y acetato de Z, E-9,12-tetradecadienilo, que son las sustancias feromona sexual del gusano cortador común (*Spodoptera litura*); acetato de Z-9-tetradecenilo, que es la sustancia feromona sexual del gusano cogollero; acetato de E-4-tridecenilo, que es la sustancia feromona sexual del minador del tomate; acetato de Z-13-hexadecen-il-inilo, que es la sustancia feromona sexual de la procesionaria del pino; y acetato de n-dodecilo, que es la sustancia feromona sexual del gusano de la caña de azúcar (*Melanotus okinawensis*).

Algunos ejemplos específicos de la sustancia feromona sexual de insectos que es un éster que tiene de 4 a 23 átomos de carbono en total incluido el número de carbonos del grupo funcional pueden incluir Z-7,15-hexadecadien-4-olida, que es la sustancia feromona sexual del gusano alargado amarillento (*Heptophylla picea*); butirato de E-9,11-dodecadienilo y hexanoato de E-9,11-dodecadienilo, que son las sustancias feromona sexual del gusano de la caña de azúcar (*Melanotus sakishimensis*); (R)-Z-5-(oct-1-enil)-oxaciclopentan-2-ona, que es la sustancia feromona sexual del gusano cuproso (*Anomala cuprea*); hexanoato de hexilo, hexanoato de E-2-hexenilo y butirato de octilo, que son las sustancias feromona sexual del insecto de la hoja de arroz (*Trigonotylus caelestialium*); S-5-metil-2-(1-propen-2-il)-4-hexenil-3-metil-2-butenato, que es la sustancia feromona sexual del insecto de las uvas (*Pseudococcus maritimus*); y gentisilquinonaisovalerato, que es la sustancia feromona sexual de la cucaracha alemana (*Blattella germanica*).

Algunos ejemplos específicos de la sustancia feromona sexual de insectos que es un aldehído que tiene de 4 a 23 átomos de carbono en total incluido el número de carbonos del grupo funcional pueden incluir Z-11-hexadecenal, que es la sustancia feromona sexual del gusano americano (*Helicoverpa armigera*); Z-9-hexadecenal, que es la sustancia feromona sexual del gusano del tabaco oriental (*Helicoverpa assulta*); y Z-11-hexadecenal y Z-13-octadecenal, que son las sustancias feromona sexual del minador del tallo de arroz (*Chilo suppressalis*).

Algunos ejemplos específicos de la sustancia feromona sexual de insectos que es un alcohol que tiene de 4 a 23 átomos de carbono en total incluido el número de carbonos del grupo funcional pueden incluir E, E-8,10-dodecadienol, que es la sustancia feromona sexual de la polilla del manzano (*Cydia pomonella*); y 2-butanol, que es la sustancia feromona sexual de *Dasylepida ishigakiensis*.

Algunos ejemplos específicos de la sustancia feromona sexual de insectos que es una cetona que tiene de 4 a 23 átomos de carbono en total incluido el número de carbonos del grupo funcional pueden incluir Z-7-eicosen-11-ona, que es la sustancia feromona sexual de la polilla de la fruta del melocotonero (*Carposina sasakii*).

Algunos ejemplos específicos de la sustancia feromona sexual de insectos que es un epóxido que de 4 a 23 átomos de carbono en total incluido el número de carbonos del grupo funcional pueden incluir 7,8-epoxi-2-metiloctadecano, que es la sustancia feromona sexual de la polilla gitana (*Lymantria dispar*).

Algunos ejemplos específicos de la sustancia feromona sexual de insectos que es un hidrocarburo que tiene de 4 a 23 átomos de carbono en total incluido el número de carbonos del grupo funcional pueden incluir 5,9-dimetilpentadecano y 5,9-dimetilhexadecano, que son las sustancias feromona sexual del minador de la hoja de café; 14-metil-1-octadeceno, que es la sustancia feromona sexual del minador de la hoja del melocotonero (*Lyonetia clerkella*); y Z-9-tricosenetricoseno, que es la sustancia feromona sexual de la mosca doméstica (*Musca domestica*).

Algunos ejemplos específicos de la sustancia feromona sexual de insectos que es una combinación de dos o más compuestos que tienen diferentes grupos funcionales, donde cada uno tiene de 4 a 23 átomos de carbono en total incluido el número de carbonos del grupo funcional, pueden incluir acetato de Z-11-hexadecenilo y Z-11-hexadecenal, que son las sustancias feromona sexual de la polilla con lomo de diamante (*Plutella xylostella*); acetato de Z-11-hexadecenilo, Z-11-hexadecenal y acetato de n-hexadecilo, que son las sustancias feromona sexual del noctuido de la col (*Mamestra brassicae*); acetato de Z,E-9,12-tetradecadienilo y Z-9-tetradecenal, que son las sustancias feromona sexual del gusano de la remolacha (*Spodoptera exigua*); hexilbutirato, E-2-hexenil butirato y E-4-oxo-2-hexenal, que son las sustancias feromona sexual de la chinche del sorgo (*Stenotus rubrovittatus*); y propionato de 6R-Z-3,9-dimetil-6-isopropenil-3,9-decadienilo y 6R-Z-3,9-dimetil-6-isopropenil-3,9-decadienol, que son las sustancias feromona sexual del piojo blanco del melocotonero (*Pseudaulacaspis pentagona*).

En cuanto a la cantidad de la sustancia feromona sexual de insectos que se usará, desde los puntos de vista del peso de la sustancia feromona sexual de insectos requerido por área individual de un campo, y el peso de un líquido para pulverización por área individual del campo, la preparación de liberación sostenida de feromonas sexuales del tipo de dispersión en agua, donde cada una comprende sustancia feromona sexual de insectos de preferentemente de 0,001 a 5,0 % en peso, más preferentemente de 0,01 a 3,0 % en peso, se pulveriza en una cantidad de preferentemente 5 a 500 l, más preferentemente 50 hasta 200 l por hectárea del campo. Cuando se usan dos o más sustancias feromonas sexuales, "una cantidad de la sustancia feromona sexual" significa una cantidad total de las dos o más sustancias feromonas sexuales.

Cuando el contenido de la sustancia feromona sexual de insectos en la preparación de liberación sostenida de feromonas sexuales del tipo de dispersión en agua es menor que 0,001 % en peso, la cantidad de líquido de pulverización por área individual del campo puede ser excesiva. Cuando el contenido es mayor que 5,0 % en peso, la cantidad de líquido de pulverización por área individual del campo es pequeña y puede requerirse un pulverizador especial.

De acuerdo con la presente invención, la preparación de liberación sostenida de feromonas sexuales del tipo de dispersión en agua comprende una ciclodextrina de inclusión que incluye una sustancia feromona sexual de insectos en el anillo y una ciclodextrina de no inclusión que no incluye la sustancia feromona sexual. La ciclodextrina de inclusión y la ciclodextrina de no inclusión puede ser el mismo tipo de ciclodextrina o diferentes tipos de ciclodextrinas.

La ciclodextrina que incluye una sustancia feromona sexual de insectos pueden incluir α -ciclodextrina, β -ciclodextrina y γ -ciclodextrina. Cualquiera de estos tres tipos de ciclodextrinas pueden seleccionarse en forma opcional de acuerdo con la estructura y el tamaño de la molécula y similares de la sustancia feromona sexual que desea recubrirse. Además, cualquiera de estas ciclodextrinas puede usarse sola, o en una combinación de dos o más tipos de éstas. Algunos ejemplos de productos comerciales pueden incluir CAVAMAX W6 (producto de Wacker Chemie AG) como α -ciclodextrina, CAVAMAX W7 (producto de Wacker Chemie AG) como β -ciclodextrina y CAVAMAX W8 (producto de Wacker Chemie AG) como γ -ciclodextrina.

La cantidad de la ciclodextrina que incluye una sustancia feromona sexual de insectos se determina basándose en el complejo de inclusión más estable. Por ejemplo, en el caso donde el complejo de inclusión se vuelve estable cuando la proporción estequiométrica entre la inclusión de la sustancia feromona sexual y la ciclodextrina es 1:1, la cantidad de la ciclodextrina es de 1,0 a 1,1 mol, más preferentemente de 1,0 a 1,03 mol por mol de la sustancia feromona sexual. En forma alternativa, en el caso en el que el complejo de inclusión se vuelve estable cuando la proporción estequiométrica entre la inclusión de la sustancia feromona sexual y la ciclodextrina es 1:2, la cantidad de la ciclodextrina es de 2,0 a 2,2 mol, preferentemente de 2,0 a 2,06 mol por mol de la sustancia feromona sexual.

La proporción estequiométrica de la inclusión entre la sustancia feromona sexual y la ciclodextrina para dar un complejo de inclusión estable depende del tipo de la sustancia feromona sexual y del tipo de la ciclodextrina. Esto puede determinarse por un procedimiento tal como el procedimiento de cambio continuo descrito en "Part V, 4. Method for Determining Stability Constant" en "Nanomaterial Cyclodextrins", editado por la Society of Cyclodextrins, Japan, Yoneda Shuppan. Algunos ejemplos específicos que dan complejos de inclusión estables cuando la proporción estequiométrica de la inclusión es 1:1 pueden incluir una combinación de una sustancia feromona sexual tales como acetato de Z-8-dodecenilo, acetato de E,E-8,10-dodecadienilo, acetato de E,Z-7,9-dodecadienilo, Z-11-hexadecenal, Z-9-hexadecenal o E,E-8,10-dodecadienol, y α -ciclodextrina o β -ciclodextrina; y una combinación de Z-9-hexadecenal, E,E-8,10-dodecadienol o similares y γ -ciclodextrina. Algunos ejemplos específicos que dan complejos de inclusión estables cuando la proporción estequiométrica de la inclusión es de 1: 2 pueden incluir una combinación de una sustancia feromona sexual tales como acetato de Z-8-dodecenilo, acetato de E,E-8,10-dodecadienilo, acetato de E,Z-7,9-dodecadienilo o Z-11-hexadecenal, y γ -ciclodextrina.

Además, un complejo de inclusión de la sustancia feromona sexual y ciclodextrina es muy estable. Cuando un complejo de inclusión se forma en la proporción estequiométrica de inclusión mencionada anteriormente, el complejo de inclusión que tiene la proporción estequiométrica de la inclusión puede aislarse casi cuantitativamente.

Se usa agua como disolvente cuando una sustancia feromona sexual de insectos está incluida en la ciclodextrina. Aunque la cantidad de agua no se limita en particular, es preferentemente de 500 g a 15.000 g, más preferentemente de 8.000 g a 15.000 g por mol de la α -ciclodextrina y/o γ -ciclodextrina en vista de la solubilidad en agua. Además, es preferentemente de 3.000 g a 15.000 g, más preferentemente de 7.000 a 15.000 g por mol de β -ciclodextrina dado que la solubilidad de la β -ciclodextrina en agua es relativamente baja.

Además, también puede usarse agua para disolver el polímero soluble en agua y la ciclodextrina de no inclusión que no incluye la sustancia feromona sexual de insectos. El contenido final preferible de agua que se incluye en la preparación de liberación sostenida de feromonas sexuales del tipo de dispersión en agua es preferentemente de 2.000 a 25.000.000 g por mol de la sustancia feromona sexual de insectos teniendo en cuenta el contenido de la sustancia que contiene feromonas en la preparación de liberación sostenida de feromonas sexuales del tipo de dispersión en agua, la solubilidad del polímero soluble en agua en agua y la viscosidad del líquido de la preparación de liberación sostenida de feromonas sexuales del tipo de dispersión en agua.

Como el procedimiento para producir una sustancia feromona sexual de insectos que está incluida en la ciclodextrina de acuerdo con la presente invención, puede usarse un procedimiento conocido, un procedimiento de combinación de dos o más etapas conocidas, o similares. Algunos ejemplos pueden incluir un procedimiento que comprende las etapas de disolver una ciclodextrina en agua para formar una solución acuosa, añadir una sustancia feromona sexual de insectos a la solución y agitar para formar un líquido en suspensión de la sustancia feromona sexual de insectos que está incluida en la ciclodextrina; un procedimiento que comprende una etapa de filtrar el líquido en suspensión mencionado anteriormente para producir un sólido de la sustancia feromona sexual de insectos que está incluida en la ciclodextrina; y un procedimiento que comprende una etapa de liofilizar el líquido en suspensión mencionado anteriormente para producir un sólido de la sustancia feromona sexual de insectos que está incluida en la ciclodextrina. La sustancia feromona sexual obtenida que está incluida en la ciclodextrina puede usarse como una suspensión líquida acuosa producida directamente, o como una suspensión líquida acuosa obtenida mediante la dispersión del sólido de la sustancia feromona sexual de insectos que está incluida en la ciclodextrina en agua después de la eliminación del agua por filtración, liofilización o similares.

La temperatura para formar la ciclodextrina que envuelve la sustancia feromona sexual de insectos es preferentemente 30 hasta 95 °C, más preferentemente 60 hasta 80 °C con respecto a α -ciclodextrina o β -ciclodextrina, mientras que la temperatura es preferentemente hasta 95 °C, más preferentemente hasta 30 °C con respecto a γ -ciclodextrina.

Algunos ejemplos de la ciclodextrina de no inclusión que no incluye la sustancia feromona sexual pueden incluir α -ciclodextrina, β -ciclodextrina y γ -ciclodextrina. Con respecto a estos tres tipos de ciclodextrinas, el tipo de la ciclodextrina de no inclusión puede ser igual o diferente al tipo de la ciclodextrina que incluye la sustancia feromona sexual de insectos. Además, cualquiera de estas ciclodextrinas puede usarse sola, o en una combinación de dos o más tipos de éstas.

La ciclodextrina de no inclusión que no incluye la sustancia feromona sexual de insectos es una cantidad molar de preferentemente 0,1 a 1,5, más preferentemente de 0,5 a 1,0 veces la cantidad molar total de la sustancia feromona sexual de insectos que se incluye en el anillo de la ciclodextrina. Esta cantidad de la ciclodextrina de no inclusión contiene la cantidad de la ciclodextrina que no ha incluido una sustancia feromona sexual de insectos en la preparación de la ciclodextrina que incluye la sustancia feromona sexual de insectos. Cuando la cantidad de la ciclodextrina de no inclusión es menor que 0,1 veces, no se puede conseguir el control de la liberación de la sustancia feromona sexual. Cuando la cantidad es mayor que 1,5 veces, la sustancia feromona sexual puede permanecer en la preparación de liberación sostenida del tipo de dispersión en agua al final de la liberación, acortando el periodo de liberación efectiva.

El contenido de la ciclodextrina de no inclusión que no incluye la sustancia feromona sexual de insectos y el contenido de ciclodextrina de inclusión que incluye la sustancia feromona sexual de insectos en la preparación de liberación sostenida de feromonas sexuales del tipo de dispersión en agua puede determinarse preferentemente por los cambios en las desviaciones químicas en la RMN de ^1H , un efecto de Overhauser nuclear en la RMN de dos dimensiones y una medición de un coeficiente de auto-difusión usando RMN de gradiente de campo pulsado, y similares.

La ciclodextrina de no inclusión que no incluye la sustancia feromona sexual se añade preferentemente a la suspensión acuosa que comprende la sustancia feromona sexual incluida en la ciclodextrina. Después de la adición de la ciclodextrina de no inclusión que no incluye la sustancia feromona sexual, la suspensión acuosa se dispersa en forma homogénea mediante un agitador u homogeneizador. En otra alternativa, cuando la ciclodextrina que incluye la sustancia feromona sexual y la ciclodextrina de no inclusión que no incluye la sustancia feromona sexual son del mismo tipo, puede añadirse una cantidad en exceso de ciclodextrina en el momento para permitir que la sustancia feromona sexual sea encerrada dentro de la ciclodextrina.

El polímero soluble en agua pueden incluir poli(alcoholes vinílicos); polietilenglicoles; polivinilpirolidonas; poliácridatos de sodio; poliácridamidas; polímeros de carboxivinilo; polímeros naturales a base de polisacáridos tales como goma arábica, carragenina, goma guar, goma de acacia, pectina, tragacanto y almidón; los polímeros naturales de microorganismos a base de polisacáridos tales como pululan, goma xantana y dextrina; proteínas de base animal tales como gelatina, caseína y condroitinato de sodio; derivados de la celulosa tales como metilcelulosa, etilcelulosa, carboximetilcelulosa, hidroxietilcelulosa e hidroxipropilcelulosa; y derivados del almidón tales como almidón oxidado, almidón modificado y almidón fosforilado. De acuerdo con la presente invención, el polímero soluble en agua se selecciona de poli(alcoholes vinílicos). Los poli(alcoholes vinílicos) son particularmente ventajosos en cuanto a la biodegradabilidad y capacidad de control fino de resistencia en agua y viscosidad por medio del cambio de un grado de polimerización y un grado de saponificación y similares. Algunos ejemplos de poli(alcoholes vinílicos) pueden incluir J POVAL JM-17 (grado promedio de polimerización de 1.700, grado de saponificación de 96,9 % en moles, producto de JAPAN VAM & POVAL Co., Ltd.), J POVAL JM-26 (grado promedio de polimerización de 2.600, grado de saponificación de 96,0 % en moles, producto de JAPAN VAM & POVAL Co., Ltd.).

El poli(alcohol vinílico) mencionado anteriormente tiene un grado de saponificación de preferentemente 90,0 a 99,0 % en moles, más preferentemente de 95,0 a 98,0 % en moles cuanto a la resistencia al agua y reducción de la cantidad residual de la sustancia feromona sexual en el polímero. Cuando el poli(alcohol vinílico) tiene un grado de

- 5 saponificación de menos de 90,0 % en moles, la preparación de liberación sostenida de feromonas sexuales del tipo de dispersión en agua puede hacerse desbordar por cascada o similares después de pulverizarse dado que dicho poli(alcohol vinílico) tiene una baja resistencia al agua. Cuando el poli(alcohol vinílico) tiene un grado de saponificación de más de 99,0 % en moles, la sustancia feromona sexual puede permanecer en la preparación de liberación sostenida del tipo de dispersión en agua en una etapa posterior de la liberación, acortando de este modo el período de liberación efectiva, y la pulverización usando un pulverizador común puede ser imposible debido al aumento de la viscosidad del líquido de la preparación de liberación sostenida del tipo de dispersión en agua. El grado de saponificación del poli(alcohol vinílico) puede medirse basándose en el procedimiento de análisis de poli(alcohol vinílico) de JIS K 6726.
- 10 El polímero soluble en agua tiene un grado promedio de polimerización de preferentemente 500 a 5.000, más preferentemente de 1.500 a 3.000, teniendo en cuenta la resistencia al agua y la reducción de la cantidad residual de la sustancia feromona sexual en el polímero en una etapa posterior de liberación. Cuando el grado promedio de polimerización del polímero soluble en agua es menor que 500, la preparación de liberación sostenida de feromonas sexuales del tipo de dispersión en agua puede hacerse desbordar por cascada o similares después de pulverizarse
- 15 dado que la preparación tiene una baja resistencia al agua. Cuando el grado promedio de polimerización es mayor que 5.000, la sustancia feromona sexual puede permanecer en la preparación de liberación sostenida del tipo de dispersión en agua en una etapa posterior de liberación, acortando el período de liberación efectiva. El grado promedio de polimerización del poli(alcohol vinílico) puede medirse de acuerdo con el procedimiento de análisis de poli(alcohol vinílico) de JIS K 6726.
- 20 El contenido del polímero soluble en agua es preferentemente de 0,01 a 20,0 % en peso, más preferentemente 0,05 a 10,0 % en peso en la preparación de liberación sostenida de feromonas sexuales del tipo de dispersión en agua teniendo en cuenta la resistencia al agua y la viscosidad de la solución. Cuando el contenido del polímero soluble en agua es menor que 0,01 % en peso, la preparación de liberación sostenida de feromonas sexuales del tipo de dispersión en agua puede hacerse desbordar por cascada o similares después de pulverizarse dado que la
- 25 preparación tiene una baja resistencia al agua. Cuando el contenido del polímero soluble en agua es mayor que 20,0 % en peso, la sustancia feromona sexual puede permanecer en la preparación de liberación sostenida del tipo de dispersión en agua en una etapa posterior de liberación, acortando el período de liberación efectiva, y la pulverización usando un pulverizador común puede convertirse en imposible dado que la viscosidad del líquido de la preparación de liberación sostenida del tipo de dispersión en agua aumenta.
- 30 En lo que respecta al polímero soluble en agua, es preferible preparar la dispersión acuosa mencionada anteriormente de la sustancia feromona sexual que se incluye en la ciclodextrina y la ciclodextrina de no inclusión que no incluye la sustancia feromona sexual, y a partir de ahí añadir una cantidad predeterminada de una solución acuosa de un poli(alcohol vinílico) que se ha disuelto con agua caliente por anticipado, en vista de la solubilidad del polímero soluble en agua y dispersabilidad y homogeneidad de la preparación de liberación sostenida del tipo de
- 35 dispersión en agua.
- Por lo tanto, un procedimiento para producir la preparación de liberación sostenida de feromonas sexuales del tipo de dispersión en agua comprende por lo menos las etapas de mezclar una suspensión acuosa de sustancia feromona sexual de insectos que está incluida en la ciclodextrina, con la ciclodextrina de no inclusión que no incluye la sustancia feromona sexual de insectos, y el polímero soluble en agua.
- 40 Una preparación de liberación sostenida en la cual una ciclodextrina en polvo que incluye una sustancia feromona sexual de insectos se dispersa en agua proporciona una liberación inicial sorprendentemente rápida después de pulverizarse de modo tal que aproximadamente la mitad de la cantidad del contenido de la sustancia feromona sexual se libera inmediatamente después de pulverizarse. Por otro lado, de acuerdo con la presente invención, la preparación de liberación sostenida puede suprimir la liberación inicial excesiva después de pulverizarse y permite liberar una cantidad constante en un período predeterminado. Esto se debe al siguiente motivo. El complejo de
- 45 inclusión de un compuesto orgánico en una ciclodextrina disocia gradualmente el compuesto orgánico por una reacción de equilibrio con moléculas de agua en presencia de una cantidad traza de humedad para mostrar un rendimiento de liberación sostenida. Se considera que la ciclodextrina de no inclusión en la preparación de liberación sostenida, que es co-existente con el complejo de la ciclodextrina de inclusión que incluye la sustancia feromona sexual de insectos, envolverá nuevamente la sustancia feromona sexual de insectos que se ha disociado
- 50 excesivamente del complejo de inclusión de la ciclodextrina de inclusión en una etapa inicial después de pulverizarse. Se considera además que el complejo de inclusión de ciclodextrina que incluye la sustancia feromona sexual de insectos y la ciclodextrina de no inclusión están contenidas de forma homogénea debido a la presencia del polímero soluble en agua, ajustando de este modo el suministro de la humedad que promueve la disociación de la sustancia feromona sexual de la ciclodextrina. Además, se considera que dado que el polímero soluble en agua no permite que la sustancia feromona sexual de insectos pase, se hace imposible controlar el área superficial de liberación de la sustancia feromona sexual de insectos a partir de la preparación de liberación sostenida.

Ejemplos

- 60 En lo sucesivo, la presente invención se explicará en forma específica con referencia a los Ejemplos y Ejemplos comparativos. Sin embargo, no debe entenderse que la presente invención está limitada por los siguientes Ejemplos.

En la siguiente descripción, las “partes en peso” de cada componente se refieren a una cantidad para dar 100 partes en peso de la preparación de liberación sostenida de feromonas sexuales del tipo de dispersión en agua in total. En otras palabras, indica la cantidad relativa de cada componente con respecto a 100 partes en peso de la preparación de liberación sostenida de feromonas sexuales del tipo de dispersión en agua obtenida.

5 Ejemplo 1

Se añadió agua de intercambio iónico (50,0 partes en peso) y β -ciclodextrina (5,1 partes en peso, CAVAMAX W7 producida por Wacker Chemie AG) a un reactor de vidrio equipado con un termómetro y un homogeneizador como un agitador, y la temperatura se elevó hasta 70 °C agitando con el homogeneizador (5.000 rpm). Después de la disolución de la β -ciclodextrina, se añadió acetato de E,E-8,10-dodecadienilo (1,0 partes en peso), que es un componente feromona sexual de *Leguminivora glycinivorella*. La solución se agitó a 70 °C durante 1 hora, se enfrió hasta 25 °C y se agitó durante 2 horas para producir un líquido en dispersión de β -ciclodextrina que incluye el acetato de E,E-8,10-dodecadienilo.

Al líquido en dispersión, se añadieron una β -ciclodextrina de no inclusión que es un sólido a 25 °C (5,1 partes en peso, CAVAMAX W7 producida por Wacker Chemie AG) y un poli(alcohol vinílico) (5,0 partes en peso, grado de polimerización de 1.700, grado de saponificación de 96,9 % en moles, J POVAL JM-17 producida por JAPAN VAM & POVAL Co., Ltd.) que se había disuelto en agua de intercambio iónico (33,8 partes en peso). La agitación a 25 °C durante 1 hora con el homogeneizador (5.000 rpm) produjo una preparación de liberación sostenida de feromonas sexuales del tipo de dispersión en agua. La composición de la preparación de liberación sostenida de feromonas sexuales del tipo de dispersión obtenida en agua se muestra en la Tabla 1.

Los 200 μ l (20 μ l x 10 gotitas) de la preparación de liberación sostenida de feromonas sexuales del tipo de dispersión en agua obtenida se aplicó gota a gota a un filtro de papel (70 ϕ , JIS P3801 N.º 2, producida por Advantec) y se dejó en una cámara con temperatura y humedad constante (temperatura de 25 °C, humedad de 55 %, velocidad del viento de 0,44 m/s). La proporción residual de la sustancia feromona sexual, acetato de E,E-8,10-dodecadienilo, se cuantificó, correspondiendo al número de días transcurridos. Los resultados se muestran en la Tabla 2 y la FIG. 1.

Confirmación de la cantidad de inclusión de β -ciclodextrina

Se produjo un líquido en dispersión de β -ciclodextrina que incluye el acetato de E,E-8,10-dodecadienilo a partir de una solución acuosa de β -ciclodextrina del mismo modo que en el caso anterior. La β -ciclodextrina que incluye el acetato de E,E-8,10-dodecadienilo que se había precipitado como un cristal en este líquido en dispersión se filtró, se lavó dos veces con agua de intercambio iónico (30,0 g) para eliminar la β -ciclodextrina de no inclusión, y se secó a presión reducida, y después una proporción estequiométrica de la inclusión y el rendimiento se midieron por RMN de ¹H. Un cristal (5,93 g) de la β -ciclodextrina que incluye el acetato de E,E-8,10-dodecadienilo se obtuvo en la proporción estequiométrica entre la inclusión de acetato de E,E-8,10-dodecadienilo y la β -ciclodextrina de 1,04:1,00 y un rendimiento del 97,9 %.

35 Ejemplo 2

A un líquido en dispersión de β -ciclodextrina que incluye el acetato de E, E-8,10-dodecadienilo que se produjo del mismo modo que en el Ejemplo 1, se añadió una β -ciclodextrina de no inclusión que es un sólido a 25 °C (3,8 partes en peso, CAVAMAX W7 producida por Wacker Chemie AG) y un poli(alcohol vinílico) (5,0 partes en peso, grado de polimerización de 1.700, grado de saponificación de 96,9 % en moles, J POVAL JM-17 producida por JAPAN VAM & POVAL Co., Ltd.) que se había disuelto en agua de intercambio iónico (35,1 partes en peso). La agitación a 25 °C durante 1 hora con un homogeneizador (5.000 rpm) produjo una preparación de liberación sostenida de feromonas sexuales del tipo de dispersión en agua. La composición de la preparación de liberación sostenida de feromonas sexuales del tipo de dispersión en agua obtenida se muestra en la Tabla 1.

Para la preparación de liberación sostenida de feromonas sexuales del tipo de dispersión en agua obtenida, la proporción residual de la sustancia feromona sexual, acetato de E,E-8,10-dodecadienilo, se cuantificó, correspondiendo al número de días transcurridos del mismo modo que en el Ejemplo 1. Los resultados se muestran en la Tabla 2 y la FIG. 1.

Ejemplo 3

A un líquido en dispersión de β -ciclodextrina que incluye el acetato de E, E-8,10-dodecadienilo que se produjo del mismo modo que en el Ejemplo 1, se añadió una β -ciclodextrina de no inclusión que es un sólido a 25 °C (2,5 partes en peso, CAVAMAX W7 producida por Wacker Chemie AG) y un poli(alcohol vinílico) (5,0 partes en peso, grado de polimerización de 1.700, grado de saponificación de 96,9 % en moles, J POVAL JM-17 producida por JAPAN VAM & POVAL Co., Ltd.) que se había disuelto en agua de intercambio iónico (36,4 partes en peso). La agitación a 25 °C durante 1 hora con un homogeneizador (5.000 rpm) produjo una preparación de liberación sostenida de feromonas sexuales del tipo de dispersión en agua. La composición de la preparación de liberación sostenida de feromonas sexuales del tipo de dispersión en agua obtenida se muestra en la Tabla 1.

Para la preparación de liberación sostenida de feromonas sexuales del tipo de dispersión en agua obtenida, la proporción residual de la sustancia feromona sexual, acetato de E,E-8,10-dodecadienilo, se cuantificó, correspondiendo al número de días transcurridos del mismo modo que en el Ejemplo 1. Los resultados se muestran en la Tabla 2 y la FIG. 1.

5 **Ejemplo 4**

10 A un líquido en dispersión de β -ciclodextrina que incluye el acetato de E, E-8,10-dodecadienilo que se produjo del mismo modo que en el Ejemplo 1, se añadió una β -ciclodextrina de no inclusión que es un sólido a 25 °C (5,1 partes en peso, CAVAMAX W7 producida por Wacker Chemie AG) y un poli(alcohol vinílico) (3,0 partes en peso, grado de polimerización de 1.700, grado de saponificación de 96,9 % en moles, J POVAL JM-17 producida por JAPAN VAM & POVAL Co., Ltd.) que se había disuelto en agua de intercambio iónico (35,8 partes en peso). La agitación a 25 °C durante 1 hora con un homogeneizador (5.000 rpm) produjo una preparación de liberación sostenida de feromonas sexuales del tipo de dispersión en agua. La composición de la preparación de liberación sostenida de feromonas sexuales del tipo de dispersión en agua obtenida se muestra en la Tabla 1.

15 Para la preparación de liberación sostenida de feromonas sexuales del tipo de dispersión en agua obtenida, la proporción residual de la sustancia feromona sexual, acetato de E,E-8,10-dodecadienilo, se cuantificó, correspondiendo al número de días transcurridos del mismo modo que en el Ejemplo 1. Los resultados se muestran en la Tabla 2 y la FIG. 2.

Ejemplo 5

20 A un líquido en dispersión de β -ciclodextrina que incluye el acetato de E, E-8,10-dodecadienilo que se produjo del mismo modo que en el Ejemplo 1, se añadió una β -ciclodextrina de no inclusión que es un sólido a 25 °C (3,8 partes en peso, CAVAMAX W7 producida por Wacker Chemie AG) y un poli(alcohol vinílico) (3,0 partes en peso, grado de polimerización de 1.700, grado de saponificación de 96,9 % en moles, J POVAL JM-17 producida por JAPAN VAM & POVAL Co., Ltd.) que se había disuelto en agua de intercambio iónico (37,1 partes en peso). La agitación a 25 °C durante 1 hora con un homogeneizador (5.000 rpm) produjo una preparación de liberación sostenida de feromonas sexuales del tipo de dispersión en agua. La composición de la preparación de liberación sostenida de feromonas sexuales del tipo de dispersión en agua obtenida se muestra en la Tabla 1.

25 Para la preparación de liberación sostenida de feromonas sexuales del tipo de dispersión en agua obtenida, la proporción residual de la sustancia feromona sexual, acetato de E,E-8,10-dodecadienilo, se cuantificó, correspondiendo al número de días transcurridos del mismo modo que en el Ejemplo 1. Los resultados se muestran en la Tabla 2 y la FIG. 2.

Ejemplo 6

35 A un líquido en dispersión de β -ciclodextrina que incluye el acetato de E,E-8,10-dodecadienilo que se produjo del mismo modo que en el Ejemplo 1, se añadió una β -ciclodextrina de no inclusión que es un sólido a 25 °C (2,5 partes en peso, CAVAMAX W7 producida por Wacker Chemie AG) y un poli(alcohol vinílico) (3,0 partes en peso, grado de polimerización de 1.700, grado de saponificación de 96,9 % en moles, J POVAL JM-17 producida por JAPAN VAM & POVAL Co., Ltd.) que se había disuelto en agua de intercambio iónico (38,4 partes en peso). La agitación a 25 °C durante 1 hora con un homogeneizador (5.000 rpm) produjo una preparación de liberación sostenida de feromonas sexuales del tipo de dispersión en agua. La composición de la preparación de liberación sostenida de feromonas sexuales del tipo de dispersión en agua obtenida se muestra en la Tabla 1.

40 Para la preparación de liberación sostenida de feromonas sexuales del tipo de dispersión en agua obtenida, la proporción residual de la sustancia feromona sexual, acetato de E,E-8,10-dodecadienilo, se cuantificó, correspondiendo al número de días transcurridos del mismo modo que en el Ejemplo 1. Los resultados se muestran en la Tabla 2 y la FIG. 2.

Ejemplo comparativo 1

45 A un líquido en dispersión de β -ciclodextrina que incluye el acetato de E, E-8,10-dodecadienilo que se produjo del mismo modo que en el Ejemplo 1, se añadió agua de intercambio iónico (43,9 partes en peso). La agitación a 25 °C durante 1 hora con un homogeneizador (5.000 rpm) produjo una preparación de liberación sostenida de feromonas sexuales del tipo de dispersión en agua. La composición de la preparación de liberación sostenida de feromonas sexuales del tipo de dispersión en agua obtenida se muestra en la Tabla 1.

50 Para la preparación de liberación sostenida de feromonas sexuales del tipo de dispersión en agua obtenida, la proporción residual de la sustancia feromona sexual, acetato de E,E-8,10-dodecadienilo, se cuantificó, correspondiendo al número de días transcurridos del mismo modo que en el Ejemplo 1. Los resultados se muestran en la Tabla 2 y FIGS. 1 y 2.

Ejemplo comparativo 2

5 A un líquido en dispersión de β-ciclodextrina que incluye el acetato de E, E-8,10-dodecadienilo que se produjo del mismo modo que en el Ejemplo 1, se añadió un poli(alcohol vinílico) (5,0 partes en peso, grado de polimerización de 1.700, grado de saponificación de 96,9 % en moles, J POVAL JM-17 producida por JAPAN VAM & POVAL Co., Ltd.) que se había disuelto en agua de intercambio iónico (38,9 partes en peso) a 25 °C. La agitación a 25 °C durante 1 hora con un homogeneizador (5.000 rpm) produjo una preparación de liberación sostenida de feromonas sexuales del tipo de dispersión en agua. La composición de la preparación de liberación sostenida de feromonas sexuales del tipo de dispersión en agua obtenida se muestra en la Tabla 1.

10 Para la preparación de liberación sostenida de feromonas sexuales del tipo de dispersión en agua obtenida, la proporción residual de la sustancia feromona sexual, acetato de E, E-8, 10-dodecadienilo, se cuantificó, correspondiendo al número de días transcurridos del mismo modo que en el Ejemplo 1. Los resultados se muestran en la Tabla 2 y la FIG. 1.

Ejemplo comparativo 3

15 A un líquido en dispersión de β-ciclodextrina que incluye el acetato de E, E-8,10-dodecadienilo que se produjo del mismo modo que en el Ejemplo 1, se añadió un poli(alcohol vinílico) (3,0 partes en peso, grado de polimerización de 1.700, grado de saponificación de 96,9 % en moles, J POVAL JM-17 producida por JAPAN VAM & POVAL Co., Ltd.) que se había disuelto en agua de intercambio iónico (40,9 partes en peso) a 25 °C. La agitación a 25 °C durante 1 hora con un homogeneizador (5.000 rpm) produjo una preparación de liberación sostenida de feromonas sexuales del tipo de dispersión en agua. La composición de la preparación de liberación sostenida de feromonas sexuales del tipo de dispersión en agua obtenida se muestra en la Tabla 1.

20 Para la preparación de liberación sostenida de feromonas sexuales del tipo de dispersión en agua obtenida, la proporción residual de la sustancia feromona sexual, acetato de E,E-8,10-dodecadienilo, se cuantificó, correspondiendo al número de días transcurridos del mismo modo que en el Ejemplo 1. Los resultados se muestran en la Tabla 2 y la FIG. 2.

25

Tabla 1

	ciclodextrina de inclusión			ciclo dextrina no de inclusión *2 (partes en peso)	poli(alcohol)vinílico *3 (partes en peso)	agua (partes en peso)
	feromona sexual *1 (partes en peso)	ciclodextrina *2 (partes en peso)	total (partes en peso)			
Ejemplo 1	1,0	5,1	6,1	5,1	5,0	83,8
Ejemplo 2	1,0	5,1	6,1	3,8	5,0	85,1
Ejemplo 3	1,0	5,1	6,1	2,5	5,0	86,4
Ejemplo 4	1,0	5,1	6,1	5,1	3,0	85,8
Ejemplo 5	1,0	5,1	6,1	3,8	3,0	87,1
Ejemplo 6	1,0	5,1	6,1	2,5	3,0	88,4
Ej. comp. 1	1,0	5,1	6,1	0,0	0,0	93,9
Ej. comp. 2	1,0	5,1	6,1	0,0	5,0	88,9
Ej. comp. 3	1,0	5,1	6,1	0,0	3,0	90,9
*1 el acetato de E,E-8,10-dodecadienilo se usó como una sustancia feromona sexual.						
*2 se usó β-ciclodextrina.						
*3 se usó poli(alcohol vinílico) (grado de polimerización de 1.700, grado de saponificación de 96,9 % en moles)						

Tabla 2

	proporción residual (%) respecto al número de días transcurridos														
	0 días	2 días	5 días	10 días	15 días	20 días	25 días	30 días	35 días	40 días	45 días	50 días			
Ejemplo 1	100,0	90,1	81,3	69,7	59,8	50,7	43,2	36,6	32,4	29,1	26,4	23,6			
Ejemplo 2	100,0	85,1	72,4	60,8	51,3	42,9	35,5	31,5	26,4	24,1	21,5	18,7			
Ejemplo 3	100,0	76,2	63,5	50,4	41,1	33,2	27,7	23,2	20,6	18,0	16,0	14,2			
Ejemplo 4	100,0	84,7	74,0	61,3	51,7	42,9	37,2	33,5	29,6	26,9	24,3	22,0			
Ejemplo 5	100,0	77,2	64,3	51,4	42,9	35,4	29,6	26,9	24,3	21,6	19,2	17,1			
Ejemplo 6	100,0	69,5	55,7	43,5	34,5	28,4	23,8	21,0	18,3	16,0	13,5	12,0			
Ej. comparativo 1	100,0	49,8	35,4	25,8	19,5	13,5	9,3	6,3	-	-	-	-			
Ej. comparativo 2	100,0	66,7	49,8	36,3	28,0	22,7	20,0	19,0	-	-	-	-			
Ej. comparativo 3	100,0	60,2	44,0	32,0	26,0	21,6	19,5	18,3	-	-	-	-			

El comportamiento de liberación de la sustancia feromona de la preparación de liberación sostenida de feromonas sexuales del tipo de dispersión en agua puede considerarse a partir de los resultados de los Ejemplos 1 a 6 y Ejemplos Comparativos 1 a 3.

5 En los Ejemplos 1 a 6, la liberación inicial se controló mejor y la uniformidad de la cantidad de liberación se mejoró más, prolongando de este modo el período de liberación efectiva en comparación con la de los Ejemplos comparativos 1 a 3.

En el Ejemplo comparativo 1, el período de liberación efectiva fue corto ya que la liberación inicial fue rápida. En los Ejemplos comparativos 2 y 3, la liberación inicial también fue rápida y una reducción en la cantidad de liberación se observó en la última mitad de la liberación, acortando de este modo el período de liberación efectiva.

10 **Ejemplo 7**

15 Se añadió agua de intercambio iónico (50,0 partes en peso) y γ -ciclodextrina (5,4 partes en peso, CAVAMAX W8 producida por Wacker Chemie AG) a un reactor de vidrio equipado con un termómetro y un homogeneizador como un agitador, y la agitación se realizó usando el homogeneizador (5.000 rpm) a 25 °C. Después de la disolución de la γ -ciclodextrina, se añadió Z-9-hexadecenal, que es el componente feromona sexual de *Helicoverpa assulta* (1,0 partes en peso). La agitación a 25°C durante 3 horas produjo un líquido en dispersión de γ -ciclodextrina en la que se incluye el Z-9-hexadecenal.

20 Al líquido en dispersión, se añadió una γ -ciclodextrina de no inclusión que es un sólido a 25 °C (5,4 partes en peso, CAVAMAX W8 producida por Wacker Chemie AG) y un poli(alcohol vinílico) (5,0 partes en peso, grado de polimerización de 1.700, grado de saponificación de 96,9 % en moles, J POVAL JM-17 producida por JAPAN VAM & POVAL Co., Ltd.) que se había disuelto en agua de intercambio iónico (33,2 partes en peso). La agitación a 25°C durante 1 hora con un homogeneizador (5.000 rpm) produjo una preparación de liberación sostenida de feromonas sexuales del tipo de dispersión en agua. La composición de la preparación de liberación sostenida de feromonas sexuales del tipo de dispersión en agua obtenida se muestra en la Tabla 3.

25 Los 200 μ l (20 μ l x 10 gotitas) de la preparación de liberación sostenida de feromonas sexuales del tipo de dispersión en agua obtenida se aplicó gota a gota a un filtro de papel (70 ϕ , JIS P3801 N.º 2, producida por Advantec) y se dejó en una cámara con temperatura y humedad constante (temperatura de 25 °C, humedad de 55 %, velocidad del viento de 0,44 m/s). La proporción residual de la sustancia feromona sexual, Z-9-hexadecenal, se cuantificó, correspondiendo al número de días transcurridos. Los resultados se muestran en la Tabla 4 y la FIG. 3.

Confirmación de la cantidad de inclusión de γ -ciclodextrina

30 Un líquido en dispersión de γ -ciclodextrina que incluye el Z-9-hexadecenal se preparó a partir de una solución acuosa de γ -ciclodextrina del mismo modo que en el caso anterior. La γ -ciclodextrina que incluye el Z-9-hexadecenal que había precipitado como un cristal en este líquido en dispersión se filtró, se lavó dos veces con agua de intercambio iónico (30,0 g) para eliminar la γ -ciclodextrina de no inclusión, y se secó a presión reducida, y luego se midió una proporción estequiométrica de la inclusión y el rendimiento por RMN de ¹H. Un cristal (6,34 g) de la γ -ciclodextrina que incluye el Z-9-hexadecenal se obtuvo en la proporción estequiométrica de la inclusión de Z-9-hexadecenal y γ -ciclodextrina de 1,08:1,00 y el rendimiento fue de 98,4 %.

35 **Ejemplo 8**

40 A un líquido en dispersión de γ -ciclodextrina que incluye el Z-9-hexadecenal que se preparó del mismo modo que en el Ejemplo 7, se añadió una γ -ciclodextrina de no inclusión que es un sólido a 25 °C (4,1 partes en peso, CAVAMAX W8 producida por Wacker Chemie AG) y un poli(alcohol vinílico) (5,0 partes en peso, grado de polimerización de 1.700, grado de saponificación de 96,9 % en moles, J POVAL JM-17 producida por JAPAN VAM & POVAL Co., Ltd.) que se había disuelto en agua de intercambio iónico (34,5 partes en peso). La agitación a 25 °C durante 1 hora con un homogeneizador (5.000 rpm) produjo una preparación de liberación sostenida de feromonas sexuales del tipo de dispersión en agua. La composición de la preparación de liberación sostenida de feromonas sexuales del tipo de dispersión en agua obtenida se muestra en la Tabla 3.

45 Para la preparación de liberación sostenida de feromonas sexuales del tipo de dispersión en agua obtenida, la proporción residual de la sustancia feromona sexual, Z-9-hexadecenal, se cuantificó, correspondiendo al número de días transcurridos del mismo modo que en el Ejemplo 7. Los resultados se muestran en la Tabla 4 y la FIG. 3.

Ejemplo 9

50 A un líquido en dispersión de γ -ciclodextrina que incluye el Z-9-hexadecenal que se preparó del mismo modo que en el Ejemplo 7, se añadió una γ -ciclodextrina de no inclusión que es un sólido a 25 °C (2,7 partes en peso, CAVAMAX W8 producida por Wacker Chemie AG) y un poli(alcohol vinílico) (5,0 partes en peso, grado de polimerización de 1.700, grado de saponificación de 96,9 % en moles, J POVAL JM-17 producida por JAPAN VAM & POVAL Co., Ltd.) que se había disuelto en agua de intercambio iónico (35,6 partes en peso). La agitación a 25 °C durante 1 hora con un homogeneizador (5.000 rpm) produjo una preparación de liberación sostenida de feromonas sexuales del tipo

de dispersión en agua. La composición de la preparación de liberación sostenida de feromonas sexuales del tipo de dispersión en agua obtenida se muestra en la Tabla 3.

5 Para la preparación de liberación sostenida de feromonas sexuales del tipo de dispersión en agua obtenida, la proporción residual de la sustancia feromona sexual, Z-9-hexadecenal, se cuantificó, correspondiendo al número de días transcurridos del mismo modo que en el Ejemplo 7. Los resultados se muestran en la Tabla 4 y la FIG. 3.

Ejemplo comparativo 4

10 A un líquido en dispersión de γ -ciclodextrina que incluye el Z-9-hexadecenal que se preparó del mismo modo que en el Ejemplo 7, se añadió agua de intercambio iónico (43,6 partes en peso). La agitación a 25 °C durante 1 hora con un homogeneizador (5.000 rpm) produjo una preparación de liberación sostenida de feromonas sexuales del tipo de dispersión en agua. La composición de la preparación de liberación sostenida de feromonas sexuales del tipo de dispersión en agua obtenida se muestra en la Tabla 3.

Para la preparación de liberación sostenida de feromonas sexuales del tipo de dispersión en agua obtenida, la proporción residual de la sustancia feromona sexual, Z-9-hexadecenal, se cuantificó, correspondiendo al número de días transcurridos del mismo modo que en el Ejemplo 7. Los resultados se muestran en la Tabla 4 y la FIG. 3.

15 **Ejemplo comparativo 5**

20 A un líquido en dispersión de γ -ciclodextrina que incluye el Z-9-hexadecenal que se preparó del mismo modo que en el Ejemplo 7, se añadió un poli(alcohol vinílico) (5,0 partes en peso, grado de polimerización de 1.700, grado de saponificación de 96,9 % en moles, J POVAL JM-17 producida por JAPAN VAM & POVAL Co., Ltd.) que se había disuelto en agua de intercambio iónico (38,6 partes en peso) a 25 °C. La agitación a 25 °C durante 1 hora con un homogeneizador (5.000 rpm) produjo una preparación de liberación sostenida de feromonas sexuales del tipo de dispersión en agua. La composición de la preparación de liberación sostenida de feromonas sexuales del tipo de dispersión en agua obtenida se muestra en la Tabla 3.

25 Para la preparación de liberación sostenida de feromonas sexuales del tipo de dispersión en agua obtenida, la proporción residual de la sustancia feromona sexual, Z-9-hexadecenal, se cuantificó, correspondiendo al número de días transcurridos del mismo modo que en el Ejemplo 7. Los resultados se muestran en la Tabla 4 y la FIG. 3.

Tabla 3

	ciclodextrina de inclusión			ciclo dextrina no de inclusión *2 (partes en peso)	poli(alcohol)vi nílico *3 (partes en peso)	agua (partes en peso)
	feromona sexual *1 (partes en peso)	ciclodextrina *2 (partes en peso)	total (partes en peso)			
Ejemplo 7	1,0	5,4	6,4	5,4	5,0	83,2
Ejemplo 8	1,0	5,4	6,4	4,1	5,0	84,5
Ejemplo 9	1,0	5,4	6,4	2,7	5,0	85,6
Ej. comp. 4	1,0	5,4	6,4	0,0	0,0	93,6
Ej. comp. 5	1,0	5,4	6,4	0,0	5,0	88,6

*1 el acetato de E,E-8,10-dodecadienilo se usó como una sustancia feromona sexual.
 *2 se usó γ -ciclodextrina.
 *3 se usó poli(alcohol vinílico) (grado de polimerización de 1.700, grado de saponificación de 96,9 % en moles)

Tabla 4

	proporción residual (%) respecto al número de días transcurridos										
	0 días	2 días	5 días	10 días	20 días	30 días	40 días	50 días	60 días	70 días	80 días
Ej. 7	100,0	90,1	86,0	77,7	67,0	53,7	43,8	32,3	24,4	20,5	13,6
Ej. 8	100,0	83,3	76,8	70,0	57,1	47,1	34,4	25,8	20,5	13,6	9,4
Ej. 9	100,0	76,2	69,7	62,9	50,4	38,0	27,6	19,6	13,9	8,9	4,7
Ej. comp. 4	100,0	54,9	51,8	48,2	38,0	26,5	17,2	11,1	5,0	-	-
Ej. comp 5	100,0	65,7	60,4	55,1	44,6	33,8	28,3	25,8	23,5	-	-

El comportamiento de liberación de la sustancia feromona de la preparación de liberación sostenida de feromonas sexuales del tipo de dispersión en agua puede considerarse a partir de los resultados de los Ejemplos 7 a 9 y Ejemplos comparativos 4 y 5.

5 En los Ejemplos 9 a 11, la liberación inicial se controló mejor y la uniformidad de la cantidad de liberación se mejoró más, prolongando de este modo el período de liberación efectiva en comparación con la de los Ejemplos comparativos 4 y 5.

En el Ejemplo comparativo 4, el periodo de liberación efectiva fue corto ya que la liberación inicial fue rápida. En el Ejemplo comparativo 5, la liberación inicial también fue rápida, se observó una reducción en la cantidad de liberación en la última mitad de la liberación, acortando de este modo el periodo de liberación efectiva.

10 Ensayo de interrupción del apareamiento en un campo agrícola real

Ejemplo 10

15 Un ensayo de efecto sobre la interrupción del apareamiento se llevó a cabo en un campo agrícola de soja (520 m², 40 m x 13 m, variedad: "ENREI", ancho de la hilera: 75 cm, separación entre hileras: 18 cm) usando la preparación de liberación sostenida de feromonas sexuales del tipo de dispersión en agua descrita en el Ejemplo 1. El campo agrícola de soja se dividió en forma equivalente en dos divisiones (cada una de las divisiones A y B, 260 m², 20 m x 20
20 La División A se asignó a una división de tratamiento (Ejemplo 10) y se sometió a pulverización de una preparación de liberación sostenida de feromonas sexuales del tipo de dispersión en agua (500,0 g, que contiene 5,0 g (1,0 % en peso) de acetato de E,E-8,10-dodecadienilo que es el componente feromona sexual de *Leguminivora glycinivorella*) usando una máquina de pulverización presurizada el 2 de septiembre. Una trampa de feromonas para atraer insectos machos adultos también se instaló en la división del tratamiento, y se confirmó el número de insectos machos adultos atrapados después de la pulverización y se obtuvo una proporción de interrupción del apareamiento.

25 Las trampas de feromonas llevan la misma feromona sexual que la feromona sexual liberada por insectos hembras adultos. La feromona sexual atrae a los insectos machos adultos de modo tal que puede descartarse la emergencia de insectos perjudiciales durante la instalación. El número de insectos atrapados es cada vez más bajo en un campo agrícola en el cual una preparación de liberación sostenida de feromona sexual se ha instalado o pulverizado que en un campo agrícola no tratado. Por consiguiente, este procedimiento se usa para descartar el efecto de la interrupción del apareamiento. Como valor que muestra el efecto de la interrupción del apareamiento, se ilustra a continuación la proporción de interrupción del apareamiento.

30 Proporción de interrupción del apareamiento (%) = 100 (número de insectos atrapados en la división de tratamiento / número de insectos atrapados en la división no tratada) x 100

El número de insectos atrapados con las feromonas y la proporción de interrupción del apareamiento en la división tratada se muestran en la Tabla 5 y la FIG. 4.

Ejemplo comparativo 6

35 Otra división del campo agrícola de la soja que se muestra en el Ejemplo 10, División B, se asignó a una división sin tratamiento y la emergencia de *Leguminivora glycinivorella* se controló desde el 20 de agosto mediante la instalación de una trampa de feromonas sin pulverizar una preparación de liberación sostenida de feromonas sexuales del tipo de dispersión en agua. El número de insectos atrapados se confirmó y una proporción de interrupción del apareamiento se obtuvo del mismo modo que en el Ejemplo 10. Las cantidades de insectos atrapados con las feromonas y la proporción de interrupción del apareamiento en la división sin tratamiento se muestran en la Tabla 5
40 y la FIG. 4.

Tabla 5

fecha	número de insectos atrapados con las feromonas (insectos)											
	Agosto											
	20	21	22	23	24	25	26	27	28	29	30	31
Ejemplo 10 (división de tratamiento)	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Ej. comp. 6 (división sin tratamiento)	1	3	4	4	4	8	4	15	1	3	0	20
Proporción de interrupción del apareamiento	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-

ES 2 690 969 T3

		número de insectos atrapados con las feromonas (insectos)											
fecha	Septiembre												
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13
Ejemplo 10 (división de tratamiento)	-	0	0	0	1	0	0	0	0	0	0	0	0
Ej. comp. 6 (división sin tratamiento)	22	17	6	21	9	51	10	23	11	8	0	12	11
Proporción de interrupción del apareamiento	0	100	100	100	89	100	100	100	100	100	-	100	100

		número de insectos atrapados con las feromonas (insectos)											
fecha	Septiembre												
	14	15	16	17	18	19	20	21	22	23	24	25	
Ejemplo 10 (división de tratamiento)	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	
Ej. comp. 6 (división sin tratamiento)	2	5	0	3	7	0	3	3	1	0	0	0	
Proporción de interrupción del apareamiento	100	100	-	100	100	-	100	100	100	-	-	-	

5 En la división de tratamiento (Ejemplo 10), después de pulverizar la preparación de liberación sostenida de feromonas sexuales del tipo de dispersión en agua, el número de insectos atrapados con las feromonas fue extremadamente baja, solo un insecto macho adulto, en todo el período desde el 2 de septiembre hasta el 25 de septiembre. Por otro lado, 203 insectos machos adultos se atraparón dentro del mismo período en la división sin tratamiento (Ejemplo comparativo 6). La proporción de interrupción del apareamiento después de la pulverización de la preparación de liberación sostenida de feromonas sexuales del tipo de dispersión en agua fue de 99,5 %, y por lo tanto, se confirmó un efecto de interrupción del apareamiento extremadamente alto.

10

REIVINDICACIONES

1. Una preparación para pulverización de liberación sostenida de feromonas sexuales del tipo de dispersión en agua, que comprende al menos:

5 una sustancia de feromona sexual de insectos que está incluida dentro de un anillo de una ciclodextrina de inclusión,
la ciclodextrina de inclusión que incluye la sustancia de feromona sexual de insectos,
una ciclodextrina de no inclusión que no incluye la sustancia feromona sexual de insectos,
un polímero soluble en agua y
agua,

10 en la
que la sustancia de feromona sexual de insectos es una o más sustancias de feromonas sexuales de insectos seleccionadas del grupo que consiste en acetatos, ésteres, aldehídos, alcoholes, cetonas, epóxidos e hidrocarburos, teniendo cada una de 4 a 23 átomos de carbono en total, incluido el número de carbonos de los grupos funcionales;
15 dicha ciclodextrina de inclusión y dicha ciclodextrina de no inclusión pueden ser del mismo tipo o de diferentes tipos y se seleccionan del grupo que consiste en α -ciclodextrina, β -ciclodextrina y γ -ciclodextrina;
dicho polímero soluble en agua se selecciona de poli(alcoholes vinílicos);
la cantidad de ciclodextrina de inclusión es de 1,0 a 1,1 moles o de 2,0 a 2,2 moles por mol de la sustancia de feromona sexual y
20 dicha ciclodextrina de no inclusión está comprendida en una cantidad molar de 0,1 a 1,5 veces la cantidad molar de dicha sustancia de feromona sexual de insectos.

2. Un procedimiento de producción de la preparación para pulverización de liberación sostenida de feromonas sexuales del tipo de dispersión en agua de la reivindicación 1, que comprende las etapas de:

25 preparar una suspensión acuosa de una sustancia de feromona sexual de insectos que está incluida dentro de una ciclodextrina y una ciclodextrina de no inclusión que no incluye la sustancia de feromona sexual de insectos
y
añadir una solución acuosa del polímero soluble en agua seleccionado de poli(alcoholes vinílicos) a la suspensión acuosa.

FIG.1

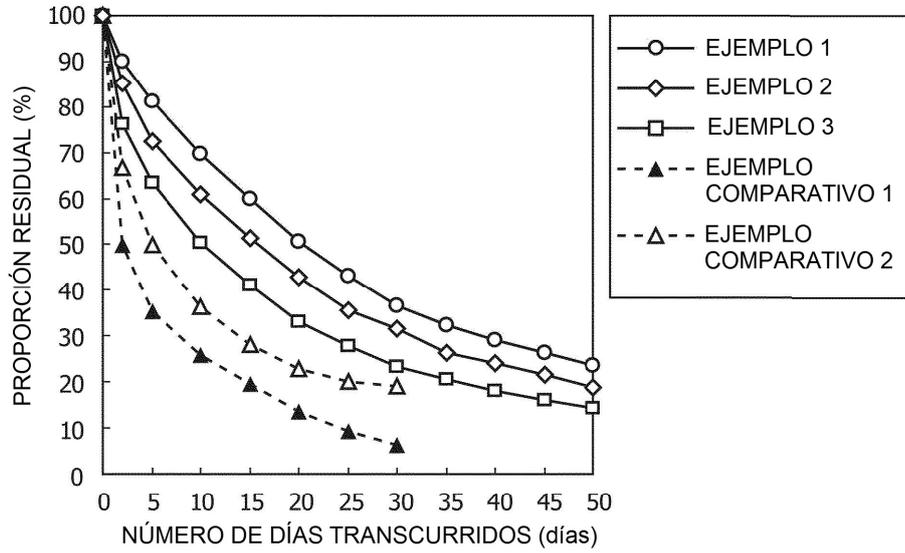


FIG.2

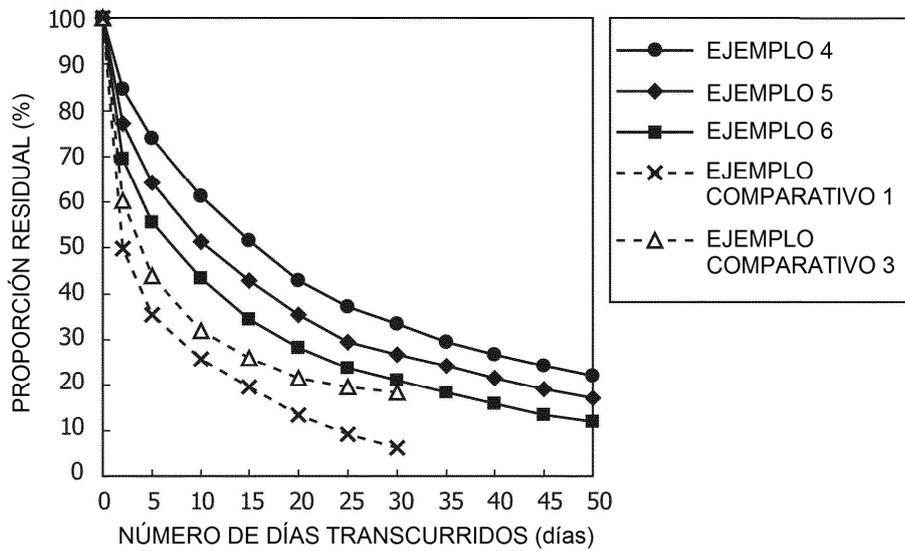


FIG.3

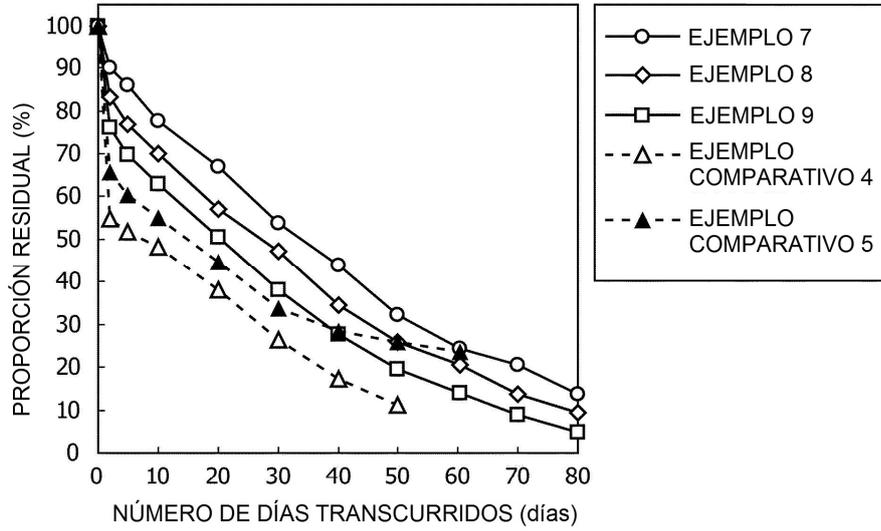


FIG.4

