

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 780 356**

51 Int. Cl.:

A01N 25/04 (2006.01)

A01N 25/18 (2006.01)

A01N 25/20 (2006.01)

A01N 25/34 (2006.01)

A01N 53/00 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **14.05.2013 PCT/EP2013/059917**

87 Fecha y número de publicación internacional: **21.11.2013 WO13171199**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **14.05.2013 E 13723472 (0)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **22.01.2020 EP 2849563**

54 Título: **Formulación insecticida de agua en aceite (AG/AC)**

30 Prioridad:

16.05.2012 EP 12168250

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

25.08.2020

73 Titular/es:

**BAYER CROPSCIENCE AG (100.0%)
Alfred-Nobel-Straße 50
40789 Monheim am Rhein, DE**

72 Inventor/es:

**KIJLSTRA, JOHAN;
AKLE, FRANCOIS;
BERNI, JOSÉ y
HEINRICH, JEAN-LUC**

74 Agente/Representante:

GONZÁLEZ PECES, Gustavo Adolfo

Observaciones:

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

ES 2 780 356 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

Formulación insecticida de agua en aceite (AG/AC)

5 La invención se refiere a una formulación insecticida de agua en aceite (AG/AC), con al menos un principio activo insecticida y al menos una sal de combustión, y a la preparación de esta formulación. La formulación de acuerdo con la invención es particularmente adecuada para el tratamiento de soportes adecuados, en particular de soportes de papel, en un procedimiento económico de una etapa con la ayuda de procedimientos de aplicación convencionales. Además, la presente invención se refiere a productos insecticidas que pueden arder sin llama, que pueden prepararse tratando un soporte con la formulación de acuerdo con la invención.

10 El documento US-A-2009/0163582 describe una formulación de agua en aceite (AG/AC) en la que se emplea un éster de ácido graso de poliglicerol o un éster de ácido graso de sorbitán como un emulsionante, un pesticida, por ejemplo un piretroide, como principio activo y éster de acetilo, éster de metilo, un citrato de tributilo de acetilo, un aceite mineral blanco o una combinación de estos como el disolvente. Esta formulación toma la forma de una formulación en aerosol para el usuario final.

15 El documento WO-A-2007/131679 describe un papel impregnado con un principio activo insecticida. En el presente documento, el papel se prepara en un procedimiento de dos etapas en el que, en primer lugar, el papel se trata previamente con una solución acuosa de nitrato de potasio con una concentración del 6 % y después se seca, y luego, en una etapa adicional, se impregna con la solución de principio activo. El documento WO-A-2007/131679 no divulga ninguna formulación en la que el papel pueda tratarse en un procedimiento de una etapa, en particular con un principio activo insecticida y la sal de nitrato de potasio.

20 El documento WO-A-2011/092722 describe un papel impregnado con un principio activo insecticida, dicho papel, nuevamente, se prepara en un procedimiento de dos etapas. De forma análoga al procedimiento del documento WO-A-2007/131679, en primer lugar, el papel se trata con un nitrato de potasio antes de secarse y después se impregna con el principio activo.

25 El objetivo de la presente invención era proporcionar una formulación que sea estable en términos físico-químicos con respecto a un principio activo insecticida (es decir, por ejemplo un piretroide) y una sal de combustión y que, por lo tanto, sea adecuada en particular para el tratamiento de un soporte tal como, por ejemplo, un papel. Preferentemente, la formulación se pretende para hacer posible el tratamiento del soporte en un procedimiento de una etapa económica e industrialmente robusto. En este procedimiento de una etapa, el peso de aplicación requerido de la formulación de acuerdo con la invención se aplica al soporte en una etapa de procedimiento, de manera tal que el soporte contenga
30 en adelante los componentes de formulación funcionales tales como, por ejemplo, el principio activo y la sal de combustión, de una manera suficiente y homogéneamente distribuida.

35 Las formulaciones descritas en la técnica anterior no son adecuadas para lograr este objetivo. En particular, no es posible con estas formulaciones conocidas combinar, en una formulación, un principio activo insecticida junto con la sal de combustión requerida y emplear la combinación con el propósito de acuerdo con la invención. En particular, tales formulaciones carecen de la estabilidad físico-química suficiente (a la coalescencia y el cremado) y carecen de las propiedades reológicas que son necesarias para el propósito requerido de la invención y/o no pueden adaptarse simplemente a la maquinaria y procedimientos tradicionales para aplicar la formulación a un soporte adecuado.

Inesperadamente, ahora se descubierto que el objetivo se logra por una formulación de agua en aceite (AG/AC) que comprende

40 a) al menos un sistema emulsionante tensioactivo que tiene una solubilidad en una solución de sal de nitrato de potasio al 16 % menor de 1 g/l a una temperatura de 20 °C, utilizándose un agente tensioactivo no iónico con un valor HLB en el intervalo de aproximadamente 2 a aproximadamente 10 o un agente tensioactivo iónico seleccionado del grupo que consiste en alquilsulfonatos, arilsulfonatos, alquilarilsulfonatos, sulfonatos de éter de arilo, lignosulfonatos, sulfatos de alquilo, sulfatos de éter de alquilo, sulfosuccinatos, ésteres de fosfato alifático y
45 aromático, ésteres de fosfato alcoxilado, alquilcarboxilatos así como policarboxilatos; en cada caso como sal con cationes monovalentes o polivalentes, y al menos está presente en este sistema emulsionante un agente tensioactivo no iónico adicional, teniendo dicho agente tensioactivo no iónico adicional un valor HLB en el intervalo de aproximadamente 8 a aproximadamente 18,

b) al menos un disolvente no acuoso,

50 c) al menos una sal de combustión,

d) al menos un principio activo insecticida, siendo el al menos un principio activo insecticida un piretroide

y

e) agua.

Una formulación AG/AC generalmente describe un sistema de fases múltiples en el que una fase acuosa se dispersa

en una fase aceitosa continua. La expresión "aceite" en este contexto es un término paraguas para líquidos y disolventes insolubles en agua que, mezclados con agua o soluciones acuosas de sal, generan separación de fases. Ejemplos son disolventes alifáticos y aromáticos, aceites vegetales y animales y sus derivados, perfumes o sus mezclas.

- 5 En términos experimentales, se diferencia entre una formulación AG/AC y una AC/AG por la determinación de la conductividad específica. Las soluciones acuosas de sal, con una concentración de sal del 5 % en peso y más, normalmente tendrán una alta conductividad específica en el intervalo mS/cm, mientras que la conductividad específica de los disolventes alifáticos y aromáticos normalmente estará en el intervalo $\mu\text{S/cm}$ o inferior. Como consecuencia, una formulación que contenga una sal de combustión se clasificará experimentalmente como una
10 formulación AG/AC cuando su conductividad específica sea menor de 0,1 mS/cm. La conductividad de la presente formulación AG/AC de acuerdo con la invención es, por lo tanto, preferentemente menor de 0,1 mS/cm, medida a temperatura ambiente (20 °C).

- Emulsionantes tensioactivos que son adecuados para las formulaciones AG/AC de acuerdo con la invención, como un sistema emulsionante tensioactivo, son aquellos que, en cada caso, tienen una solubilidad en una solución de sal de nitrato de potasio al 16 % menor de 1 g/l (determinándose la solubilidad por procedimientos convencionales a una
15 temperatura de 20 °C).

- Los sistemas emulsionantes tensioactivos adecuados que tienen una solubilidad en una solución de sal de nitrato de potasio al 16 % menor de 1 g/l son emulsionantes tensioactivos no iónicos (también denominados agentes tensioactivos no iónicos) con un valor HLB en el intervalo de aproximadamente 2 a aproximadamente 10,
20 preferentemente 2 a 10, más preferentemente entre aproximadamente 2 a aproximadamente 8, preferentemente 2 a 8 y, en especial, preferentemente entre aproximadamente 3 y aproximadamente 6, preferentemente entre 3 y 6. Algunos de los agentes tensioactivos que pueden usarse de acuerdo con la invención se enumeran, por ejemplo, en Kirk-Othmer, "Encyclopedia of Chemical Technology", 3ª Edición, 1979, Volumen 8, página 913.

- El valor HLB (HLB = balance hidrofílico-lipofílico) es una escala empírica definida por W. C. Griffin (J. Soc. Cosmetic Chemists, 1, 311 (1949)) que expresa la naturaleza anfifílica de los agentes emulsionantes (en particular de agentes tensioactivos no iónicos). Los valores HLB más bajos se asignan a los agentes tensioactivos con la hidrofiliencia más baja. Los procedimientos para determinar el HLB son bien conocidas en la técnica, y cualquiera de tales procedimientos puede emplearse para determinar el HLB. Una descripción del sistema HLB y los procedimientos para determinar el HLB se describen en "The HLB-System: a time saving guide to emulsifier selection", ICI Americas Inc.,
25 Wilmington, Delaware, 1976.

- Emulsionantes tensioactivos no iónicos que son adecuados de acuerdo con la invención se seleccionan de forma preferente del grupo que consiste en etoxilatos de alquifenol, etoxilatos de alcanol, etoxilatos de alquilamina, ésteres de sorbitán (tales como la serie Span) y sus etoxilatos (tales como la serie Tween), etoxilatos de aceite de ricino, copolímeros en bloque de óxido de propileno/óxido de etileno, copolímeros de óxido de etileno/óxido de
35 alcanol/propileno, poligliceroles y ésteres de poliglicerol.

El balance de hidrofiliencia/lipofiliencia (HLB) en agentes tensioactivos no iónicos puede ajustarse por la modificación del grado de etoxilación.

- Son ejemplos de los emulsionantes tensioactivos no iónicos para formulaciones AG/AC que pueden usarse para la invención (el orden de la lista es: nombre comercial, Valor HLB, fabricante); Brij 52 alcohol POE-(2)-cetílico, 5,3; Croda; Brij 72 alcohol POE-(2)-estearílico, 4,9, Croda; Brij 92V alcohol POE-(2)-oleilo, 4,9, Croda; Disponil TA 1,3, Cognis; Span 20, monolaurato de sorbitán, 8,6, Croda; Span 40 monopalmitato de sorbitán, 6,7, Croda; Span 60 monoestearato de sorbitán, 4,7, Croda; Span 80 monooleato de sorbitán, 4,3, Croda; Span 85, trioleato de sorbitán, 1,8, Croda; Hostacerin SFO, 3-4, Clariant; AGNIQUE® FOH 7OC-2 EO (Synative 3370) Cognis; Dehypon OCP 502, Cognis; Dehypon OCP 503, Cognis; AGNIQUE® FOH 9OC-5, 4,9, Cognis; AGNIQUE® FOH 9OC-3, 6,6, Cognis;
45 AGNIQUE® FOH 5OC-4, 9, Cognis; Genapol O 020, 5, Clariant; Atlox 4912, 5-6; Atlox 4914, 5-7, Emulsogen V 1816, 6, Clariant; Emulsogen V 1816-1, 8, Clariant; Genapol PF 10, 2, Clariant; Genapol PF 20 P, 4, Clariant; Genapol PF 40, 6, Clariant; Genapol 2822, 6, Clariant; Genapol 3970, 3, Clariant; Agrimer AL 25, 3-5, ISP; Agrimer AL 23, 9-11, ISP; Agrimer AL 31, 7-8, ISP; Agrimer VA-3, 4-7, ISP; LAMEFORM® TGI, Cognis; Monomuls 90-O 18, Cognis; DEHYMULS® PGPH, Cognis; Hostacerin DGI, 5, Clariant; GW 1250 (HLB 5), 5, Evonik.

- 50 Un sistema emulsionante tensioactivo que es adecuado de acuerdo con la invención es también un agente tensioactivo iónico que tiene una solubilidad en una solución de sal de nitrato de potasio al 16 % (midiéndose la solubilidad a una temperatura de 20 °C, por el uso de procedimientos tradicionales) menor de 1 g/l.

- Los agentes tensioactivos iónicos para el sistema emulsionante se seleccionan del grupo de los agentes tensioactivos no iónicos que consiste en alquilsulfonatos, arilsulfonatos, alquilarilsulfonatos, sulfonatos de éter de arilo, lignosulfonatos, sulfatos de alquilo, sulfatos de éter de alquilo, sulfosuccinatos, ésteres de fosfato alifático y aromático,
55 ésteres de fosfato alcoxilado, alquilcarboxilatos y policarboxilatos; en cada caso como sales con cationes monovalentes o polivalentes (por ejemplos sales de metales alcalinos, sales de metales alcalinos-térreos, sales de amonio) o junto con un agente tensioactivo catiónico (tal como, por ejemplo, aminas alifáticas principales, secundarias

y terciarias de la serie Armeen® de AkzoNobel).

Los agentes tensioactivos no iónicos para el sistema emulsionante se seleccionan de forma especialmente preferente del grupo que consiste en sulfatos de alcohol alifático, alquilarilsulfonatos o lignosulfonatos; en cada caso como sales con cationes monovalentes o polivalentes.

- 5 Los agentes tensioactivos no iónicos están, en cada caso, preferentemente presentes en la formulación de acuerdo con la invención como sales de metales con cationes polivalentes (por ejemplo sal de calcio, sal de magnesio, sal de aluminio y sal de hierro).

Las sales de cationes polivalentes que preferentemente se emplean son sales de metales alcalinos-térreos, e incluso más preferentemente sales de calcio.

- 10 En una realización preferente adicional de la invención, el al menos un sistema emulsionante para formulaciones AG/AC que se emplea para la formulación se selecciona del grupo que consiste en: alquilsulfonatos, arilsulfonatos, alquilarilsulfonatos, sulfonatos de éter de arilo, lignosulfonatos, sulfatos de alquilo, sulfatos de éter de alquilo, sulfosuccinatos, ésteres de fosfato alifático y aromático, ésteres de fosfato alcoxilado, alquilcarboxilatos y policarboxilatos; en cada caso como sales de cationes polivalentes, preferentemente sales de metales alcalinos-térreos, e incluso más preferentemente sales de calcio.

Un ejemplo de un sistema emulsionante tal son sales de calcio de alquilarilsulfonatos CALSOGEN® 4814 (Clariant) y NANSA EVM 70/2E (Huntsmann), Emulsionante 1371 A (Clariant), y también, por ejemplo, jabones de calcio, jabones de magnesio y jabones de aluminio de un rango muy amplio de ácidos grasos (tales como, por ejemplo, Liga estearato de calcio CPR-5, Ligamed MF-2-V y Ligastar ALG-V de Peter Greven Fett-Chemie GmbH & Co. KG).

- 20 En una realización preferente adicional de la invención, el al menos un sistema emulsionante para formulaciones AG/AC empleado para la formulación es un agente tensioactivo no iónico seleccionado del grupo que consiste en etoxilatos de alquilfenol, etoxilatos de alcanol, etoxilatos de alquilamina, ésteres de sorbitán y sus etoxilatos, etoxilatos de aceite de ricino, copolímeros en bloque de óxido de etileno/óxido de propileno, copolímeros de óxido de etileno/óxido de alcanol/propileno, poligliceroles, ésteres de poliglicerol, o un sistema emulsionante seleccionado del grupo que consiste en alquilsulfonatos, arilsulfonatos, alquilarilsulfonatos, sulfonatos de éter de arilo, lignosulfonatos, sulfatos de alquilo, sulfatos de éter de alquilo, sulfosuccinatos, ésteres de fosfato alifático y aromático, ésteres de fosfato alcoxilado, alquilcarboxilatos y policarboxilatos; en cada caso como sales de cationes polivalentes.

- 25 En general, la formulación AG/AC comprende del 0,1 al 15 % en peso, preferentemente del 0,5 al 10 % en peso, más preferentemente entre el 1,5 y el 5 % en peso, de al menos un sistema emulsionante tensioactivo que tiene una solución en una solución de sal de nitrato de potasio al 16 % menor de 1 g/l.

- 30 La formulación de agua en aceite de acuerdo con la invención comprende, además del sistema emulsionante tensioactivo descrito con anterioridad, también al menos otro agente tensioactivo no iónico adicional, teniendo dicho agente tensioactivo adicional un valor HLB en el intervalo de aproximadamente 8 a aproximadamente 18, preferentemente 8 a 18, más preferentemente entre aproximadamente 10 a aproximadamente 16, preferentemente 10 a 16, incluso más preferentemente entre aproximadamente 11 y aproximadamente 16, preferentemente 11 a 16. Preferentemente, la fracción de peso de este agente tensioactivo no iónico adicional está entre el 0,1 y el 10 % en peso, preferentemente entre el 1 y el 7 % en peso, con base en la formulación AG/AC.

- 35 Ejemplos de segundos agentes tensioactivos que pueden usarse para la invención son (orden del listado: nombre comercial, valor HLB, fabricante): Arkopal N 040, 9, Clariant; Arkopal N 100, 13, Clariant; Arkopal N 150, 15, Clariant; Brij 30 alcohol POE-(4)-laurílico, 9,7, Croda; Brij 58 alcohol POE-(20)-cetílico, 15,7, Croda; Brij 76 alcohol POE-(10)-estearílico, 12,4, Croda; Brij 96V alcohol POE-(10)-oleilo, 12,4, Croda; Brij 98V alcohol POE-(20)-oleilo, 15,3, Croda; Lubrol alcohol 17A17 POE-(17)-oleilo, 14,9, Croda; Synperonic L11 alcohol POE-(11)-laurílico, 15, Croda; Tween 20 monolaurato de POE-(20)-sorbitán 16,7; Tween 21 monolaurato de POE-(4)-sorbitán, 13,3; Tween 40 monopalmitato de POE-(20)-sorbitán, 15,6; Tween 60 monoestearato de POE-(20)-sorbitán, 14,9; Tween 65 monoestearato de POE-(4)-sorbitán, 9,6; Tween 65 triestearato de POE-(20)-sorbitán, 10,5; Tween 80 monooleato de POE-(20)-sorbitán, 15; Tween 81 monooleato de POE-(5)-sorbitán, 10; Tween 85 trioleato de POE-(20)-sorbitán, 11; Cremophor RH 40 aceite de ricino hidrogenado con polioxilo 40, 14-16, BASF; Cremophor RH 60 aceite de ricino hidrogenado con PEG-60, 15-17, BASF; Atlox 4913, 11-12; Emulsogen V 1816-2, 12, Clariant; Genapol V 4829, 14, Clariant; Emulsogen V 2436, 11, Clariant; Emulsogen 3510, 11, Clariant.

- 40 En una realización adicional de la invención, se prefiere añadir un agente tensioactivo aniónico adicional (tercero) a la formulación AG/AC a fin de ajustar en particular las propiedades de viscosidad y espuma de la formulación. Este agente tensioactivo aniónico está preferentemente presente en la forma de sales con cationes monovalentes. La fracción de peso de este agente tensioactivo aniónico adicional está preferentemente entre el 0 y el 10 % en peso, preferentemente entre el 1 y el 4 % en peso, con base en la formulación AG/AC.

- 45 Los disolventes no acuosos que pueden usarse para la presente invención son numerosos y moderadamente solubles en agua. Los disolventes no acuosos que son especialmente adecuados para uso en la presente formulación AG/AC comprenden hidrocarburos aromáticos tales como, por ejemplo, alquilbencenos o alquilnaftalenos (por ejemplo

5 Solvesso 100, Solvesso 150 y Solvesso 200, Solvesso es una marca registrada; xilenos; Reutasolv DI, Reutasolv MP, Reutasolv BP 4201, Reutasolv es una marca registrada); disolventes alifáticos (por ejemplo queroseno, Exxsol D60 y D80 de ExxonMobil), cetonas (por ejemplo ciclohexanona o metilciclohexanona); alcoholes (por ejemplo alcohol bencílico, alcohol furfurílico o butanol); N-alquilpirrolidonas (por ejemplo N-metilpirrolidona o N-octilpirrolidona); dimetilamidas de ácidos grasos (por ejemplo dimetilamida de ácido graso C₈-C₁₀); aceites vegetales y animales e hidrocarburos clorados (por ejemplo clorobenzenos).

10 La expresión aceites vegetales como se usa en el presente contexto incluye aceites de todas las plantas productoras de aceite, tales como aceite de semilla de colza, aceite de soja, aceite de palma, aceite de girasol, aceite de semilla de algodón, aceite de maíz, aceite de semilla de lino, aceite de coco, aceite de alazor o aceite de ricino. La expresión
 15 aceite animal como se usa en el presente contexto incluye aceites de animales productores de aceite, tales como aceite de sebo. Otros ejemplos de los disolventes no acuosos son los productos de transesterificación de estos aceites, tales como ésteres de alquilo, por ejemplo ésteres de metilo de aceite de semilla de colza, tales como Radia 7961 (Fina Chemicals, Belgium), o ésteres de etilo de aceite de semilla de colza. Los aceites vegetales son preferentemente ésteres de ácidos grasos C₁₀-C₂₂, preferentemente C₁₂-C₂₂. Los ejemplos de tales ésteres de ácidos grasos C₁₀-C₂₂
 20 son ésteres de ácidos grasos C₁₀-C₂₂ no saturados o saturados, en particular aquellos con un número par de átomos de carbono, tales como, por ejemplo, ácido cis-erúxico, ácido isoerúxico, ácido láurico, ácido palmítico, ácido mirístico, en particular ácidos grasos C₁₈, tales como ácido esteárico, ácido linoleico o ácido linoléico. Ejemplos de ésteres de ácidos grasos C₁₀-C₂₂ son aquellos ésteres que son obtenibles por la reacción de glicerol o glicol con ácidos grasos C₁₀-C₂₂ y que están presentes por ejemplo en aceites de plantas productoras de aceite, y ésteres de ácidos grasos (C₁₀-C₂₂) de alquilo (C₁-C₂₀), que pueden obtenerse por ejemplo por la transesterificación de estos ésteres de ácidos grasos C₁₀-C₂₂ de glicerol o glicol con alcoholes C₁-C₂₀ (tales como metanol, etanol, propanol o butanol). La transesterificación puede llevarse a cabo por procedimientos generalmente conocidos en la técnica que se describen, por ejemplo, en Römpps Chemie Lexikon, 9^a edición, volumen 2, página 1343, Thieme Verlag, Stuttgart. Los ésteres de ácidos grasos C₁-C₂₂ de alquilo C₁-C₂₀ que preferentemente se usan son ésteres de metilo, ésteres de etilo, n-propilésteres, isopropilésteres, n-butilésteres, isobutilésteres, n-pentilésteres, isopentilésteres, neopentilésteres, n-hexilésteres, isohexilésteres, n-heptilésteres, isoheptilésteres, n-octilésteres, 2-etilhexilésteres, n-nonilésteres, isononilésteres y dodecilésteres. Los ésteres de ácidos grasos C₁₀-C₂₂ de glicerol y glicol preferentes son los ésteres de glicerol o glicol uniformes o mezclados de ácidos grasos C₁₀-C₂₂, en particular de ácidos grasos con un número par de átomos de carbono, tales como ácido cis-erúxico, ácido isoerúxico, ácido láurico, ácido palmítico, ácido mirístico, en particular de un ácido graso C₁₈, tal como ácido esteárico, ácido linoleico o ácido linoléico.

25 Los disolventes no acuosos especialmente preferentes de acuerdo con la invención son dimetilamidas de ácidos grasos (tales como, por ejemplo, Genagen), aceites vegetales (tales como, por ejemplo, ésteres de metilo de aceite de semilla de colza) y alquilnaftalenos (tales como, por ejemplo, Solvesso).

35 En una realización preferente, el principio activo es soluble en el disolvente seleccionado. Puede ser ventajoso incluir uno o más co-disolventes, en particular cuando el principio activo no es muy fácilmente soluble en los disolventes mencionados con anterioridad.

De acuerdo con la invención, la formulación AG/AC preferentemente comprende del 5 al 75 % en peso, preferentemente del 15 al 55 % en peso, de al menos un disolvente no acuoso como componente de la formulación AG/AC de acuerdo con la invención.

40 Un componente adicional de la formulación de acuerdo con la invención es al menos una sal de combustión. Las sales de combustión permiten que los soportes que se tratan con la formulación de acuerdo con la invención, se controlen tras la ignición y la extinción posterior de la llama y que ardan uniformemente. Por lo tanto, la sal de combustión es capaz de asegurar la combustibilidad del soporte tratado con respecto a la velocidad e integridad de la combustión sin permitir una ignición espontánea.

45 Una sal de combustión preferentemente se selecciona del grupo de sales de nitrato (por ejemplo nitrato de potasio, nitrato de cromo, nitrato de hierro, nitrato de cobre, nitrato de sodio). Preferentemente se emplea nitrato de potasio como la sal de combustión.

50 De acuerdo con la invención, la formulación AG/AC preferentemente comprende del 6 al 25 % en peso, preferentemente del 8 al 15 % en peso, de al menos una sal de combustión como componente de la formulación AG/AC de acuerdo con la invención.

En la formulación AG/AC de acuerdo con la invención se emplea al menos un principio activo insecticida seleccionado del grupo de los piretroides. Además, también es posible proporcionar dos o más principios activos insecticidas juntos en el soporte, en particular el soporte de papel, tal como, por ejemplo, 2, 3, 4 o más principios activos insecticidas.

55 Los piretroides para los propósitos de la invención se seleccionan en particular del grupo que consiste en acrinatrina, aletrina, d-aletrina, d-trans-aletrina, d-cis-trans-aletrina, alfametrina, batrina, bifentrina, bioaletrina, S-bioaletrina, isómero de ciclopentilo de bioaletrina-S, bioetanometrina, biopermetrina, bioresmetrina, clocitrina, clovaportrina, cicloprotrina, ciflutrina, beta-ciflutrina, cihalotrina, gamma-cihalotrina, lambda-cihalotrina, cipermetrina, alfa-cipermetrina, beta-cipermetrina, cis-cipermetrina, teta-cipermetrina, zeta-cipermetrina, cifenotrina, deltametrina,

depaletina, empentrina, empentrina (isómero 1R), esbiotrina, esfenvalerato, etofenprox, fenflutrina, fenpropatrina, fenpiritrina, fenvalerato, flubrocitrinato, flucitrinato, tau-fluvalinato, flumetrina, fubfenprox, halfenprox, imiprotrina, kadetrina, metoflutrina, neopinamina, permetrina, cis-permetrina, trans-permetrina, fenotrina, fenotrina (isómero 1R-trans), d-fenotrina, praletrina, proflutrina, protifenbuto, pinamin forte, piresmetrina, piretrina, resmetrina, cis-resmetrina, RU 15525, silafluofén, tau-fluvalinato, teflutrina, tetrametrina (ftaltrina), tetrametrina (isómero 1R), teraletrina, tralometrina, transflutrina, ZXI 8901, piretrinas (piretro) y cualquier mezcla de los principios activos mencionados con anterioridad.

Esbiotrina, lambda-cihalotrina, d-aletrina, S-bioaletrina, praletrina, metoflutrina, piretro y/o transflutrina se usa/n de forma especialmente preferente como el piretroide. Se usa, de forma muy especialmente preferente, transflutrina.

10 De acuerdo con la invención, la formulación AG/AC preferentemente comprende del 0,1 al 20 % en peso, preferentemente del 1 al 10 % en peso, de al menos un insecticida como componente de la formulación AG/AC de acuerdo con la invención.

Los siguientes compuestos son ejemplos de principios activos insecticidas adicionales que pueden usarse para la formulación de acuerdo con la invención:

15 (1) Inhibidores de esterasa de acetilcolina (ACE) tales como, por ejemplo, carbamatos, por ejemplo alanicarb (II-1-1), aldicarb (II-1-2), bendiocarb (II-1-3), benfuracarb (II-1-4), butocarboxim (II-1-5), butoxicarboxim (II-1-6), carbarilo (II-1-7), carbofurán (II-1-8), carbosulfán (II-1-9), etiofencarb (II-1-10), fenobucarb (II-1-11), formetanato (II-1-12), furatiocarb (II-1-13), isoprocarb (II-1-14), metiocarb (II-1-15), metomilo (II-1-16), metolcarb (II-1-17), oxamilo (II-1-18), pirimicarb (II-1-19), propoxur (II-1-20), tiodicarb (II-1-21), tiofanox (II-1-22), triazamato (II-1-23), trimetacarb (II-1-24), XMC (II-1-25) y xililcarb (II-1-26); u organofosfatos, por ejemplo acefato (II-1-27), azametifós (II-1-28), azinfós-etilo (II-1-29), azinfós-metilo (II-1-30), cadusafós (II-1-31), cloretoxifós (II-1-32), clorfenvinfós (II-1-33), clormefós (II-1-34), clorpirifós (II-1-35), clorpirifós-metilo (II-1-36), coumafós (II-1-37), cianofós (II-1-38), demetón-S-metilo (II-1-39), diazinón (II-1-40), diclorvós/DDVP (II-1-41), dicrotofós (II-1-42), dimetoato (II-1-43), dimetilvinfós (II-1-44), disulfotón (II-1-45), EPN (II-1-46), etión (II-1-47), etoprofós (II-1-48), famfur (II-1-49), fenamifós (II-1-50), fenitrotión (II-1-51), fentiión (II-1-52), fostiazato (II-1-53), heptenofós (II-1-54), imiciafós (II-1-55), isofenfós (II-1-56), salicilato de O-(metoxiaminotio-fosforil) isopropilo (II-1-57), isoxatiión (II-1-58), malatiión (II-1-59), mecarbam (II-1-60), metamidofós (II-1-61), metidatiión (II-1-62), mevinfós (II-1-63), monocrotofós (II-1-64), naled (II-1-65), ometoato (II-1-66), oxidemetón-metilo (II-1-67), paratiión (II-1-68), paratiión-metilo (II-1-69), fentoato (II-1-70), forato (II-1-71), fosalona (II-1-72), fosmet (II-1-73), fosfamidón (II-1-74), foxim (II-1-75), pirimifós-metilo (II-1-76), profenofós (II-1-77), propetamfós (II-1-78), protiofós (II-1-79), piraclófós (II-1-80), piridafentiión (II-1-81), quinalfós (II-1-82), sulfotep (II-1-83), tebupirimfós (II-1-84), temefós (II-1-85), terbufós (II-1-86), tetraclorvinfós (II-1-87), tiometón (II-1-88), triazofós (II-1-89), triclorfón (II-1-90) y vamidotión (II-1-91).

(2) Antagonistas del canal de cloruro controlado por GABA tales como, por ejemplo, organoclorinas de ciclodieno, por ejemplo clordano (II-2-1) y endosulfán (II-2-2); o fenilpirazoles (fiproles), por ejemplo etiprol (II-2-3) y fipronilo (II-2-4).

35 (3) Modulares del canal de sodio / bloqueadores del canal de sodio dependientes del voltaje tales como, por ejemplo, piretroides, por ejemplo acrinatrina (II-3-1), aletrina (II-3-2), d-cis-trans-aletrina (II-3-3), d-trans-aletrina (II-3-4), bifentrina (II-3-5), bioaletrina (II-3-6), isómero de S-ciclopentenilo de bioaletrina (II-3-7), bioresmetrina (II-3-8), cicloprotrina (II-3-9), ciflutrina (II-3-10), beta-ciflutrina (II-3-11), cihalotrina (II-3-12), lambda-cihalotrina (II-3-13), gamma-cihalotrina (II-3-14), cipermetrina (II-3-15), alfa-cipermetrina (II-3-16), beta-cipermetrina (II-3-17), teta-cipermetrina (II-3-18), zeta-cipermetrina (II-3-19), cifenotrina [isómeros (1R)-trans] (II-3-20), deltametrina (II-3-21), empentrina [isómeros (EZ)-(1R)] (II-3-22), esfenvalerato (II-3-23), etofenprox (II-3-24), fenpropatrina (II-3-25), fenvalerato (II-3-26), flucitrinato (II-3-27), flumetrina (II-3-28), tau-fluvalinato (II-3-29), halfenprox (II-3-30), imiprotrina (II-3-31), kadetrina (II-3-32), permetrina (II-3-33), fenotrina [isómero (1R)-trans] (II-3-34), praletrina (II-3-35), piretrinas (piretro) (II-3-36), resmetrina (II-3-37), silafluofén (II-3-38), teflutrina (II-3-39), tetrametrina (II-3-40), tetrametrina [isómeros (1R)] (II-3-41), tralometrina (II-3-42) y transflutrina (II-3-43); o DDT (II-3-44); o metoxiclor (II-3-45).

45 (4) Agonistas del receptor nicotínrgico de acetilcolina (nAChR) tales como, por ejemplo, neonicotinoides, por ejemplo acetamiprida (II-4-1), clotianidina (II-4-2), dinotefurán (II-4-3), imidacloprida (II-4-4), nitenpiram (II-4-5), tiacloprida (II-4-6) y tiametoxam (II-4-7); o nicotina (II-4-8).

(5) Activadores alostéricos del receptor nicotínrgico de acetilcolina (nAChR) tales como, por ejemplo, espinosinas, por ejemplo espinetoram (II-5-1) y espinosad (II-5-2).

50 (6) Activadores del canal de cloruro tales como, por ejemplo, avermectinas/milbemecinas, por ejemplo abamectina (II-6-1), benzoato de emamectina (II-6-2), lepimectina (II-6-3) y milbemectina (II-6-4).

(7) Miméticos de la hormona juvenil tales como, por ejemplo, análogos de la hormona juvenil, por ejemplo hidropreno (II-7-1), quinopreno (II-7-2) y metopreno (II-7-3); o fenoxicarb (II-7-4); o piriproxifeno (II-7-5).

55 (8) Principios activos con mecanismos de acción desconocidos o no específicos tales como, por ejemplo, haluros de alquilo, por ejemplo bromuro de metilo (II-8-1) y otros haluros de alquilo; o cloropicrina (II-8-2); o fluoruro de sulfurilo (II-8-3); o borax (II-8-4); o tártaro emético (II-8-5).

- (9) Antialimentarios selectivos, por ejemplo pimetrozina (II-9-1); o flonicamid (II-9-2).
- (10) Inhibidores del crecimiento de ácaros, por ejemplo clofentezina (II-10-1), hexitiazox (II-10-2) y diflovidazina (II-10-3); o etoxazol (II-10-4).
- 5 (11) Interruptores microbianos de la membrana estomacal de los insectos, por ejemplo *Bacillus thuringiensis* subespecies israelensis (II-11-1), *Bacillus sphaericus* (II-11-2), *Bacillus thuringiensis* subespecies aizawai (II-11-3), *Bacillus thuringiensis* sub-especie kurstaki (II-11-4), *Bacillus thuringiensis* sub-especie tenebrionis (II-11-5) y proteínas de plantas BT: Cry1Ab, Cry1Ac, Cry1Fa, Cry2Ab, mCry3A, Cry3Ab, Cry3Bb, Cry34/35Ab1 (II-11-6).
- 10 (12) Inhibidores de la fosforilación oxidativa, interruptores de ATP, tales como, por ejemplo, diafentiurón (II-12-1); o compuestos de organotina, por ejemplo azociclotina (II-12-2), cihexatina (II-12-3) y óxido de fenbutatina (II-12-4); o propargita (II-12-5); o tetradifón (II-12-6).
- (13) Desacopladores de la fosforilación oxidativa por la interrupción del gradiente del protón H tales como, por ejemplo, clorfenapir (II-13-1), DNOC (II-13-2) y sulfuramida (II-13-3).
- (14) Antagonistas del receptor nicotínico de acetilcolina tales como, por ejemplo, bensultap (II-14-1), clorhidrato de cartap (II-14-2), tiociclam (II-14-3) y tiosultap-sodio (II-14-4).
- 15 (15) Inhibidores de la biosíntesis de la quitina, de Tipo 0, tales como, por ejemplo, bistriflurón (II-15-1), clorfluazurón (II-15-2), diflubenzurón (II-15-3), fluciclozurón (II-15-4), flufenoxurón (II-15-5), hexaflumurón (II-15-6), lufenurón (II-15-7), novalurón (II-15-8), noviflumurón (II-15-9), teflubenzurón (II-15-10) y triflumurón (II-15-11).
- (16) Inhibidores de la biosíntesis de la quitina de Tipo 1, tales como, por ejemplo, buprofezina (II-16-1).
- (17) Interruptores de la muda, dípteros, tales como, por ejemplo ciromazina (II-17-1).
- 20 (18) Agonistas del receptor de ecdisona tales como, por ejemplo, cromafenozida (II-18-1), halofenozida (II-18-2), metoxifenozida (II-18-3) y tebufenozida (II-18-4).
- (19) Agonistas octopaminérgicos, tales como, por ejemplo, amitraz (II-19-1).
- (20) Inhibidores del transporte de electrones del complejo III tales como, por ejemplo, hidrametilnón (II-20-1); o acequinocilo (II-20-2); o fluacipirim (II-20-3).
- 25 (21) Inhibidores del transporte de electrones del complejo I, por ejemplo acaricidas METI, por ejemplo fenazaquina (II-21-1), fenpiroximato (II-21-2), pirimidifén (II-21-3), piridabén (II-21-4), tebufenpirad (II-21-5) y tolfenpirad (II-21-6); o rotenona (derris) (II-21-7).
- (22) Bloqueadores del canal de sodio dependientes del voltaje, por ejemplo indoxacarb (II-22-1); o metaflumizona (II-22-2).
- 30 (23) Inhibidores de Acetil-CoA carboxilasa tales como, por ejemplo derivados del ácido tetrónico y tetrámico, por ejemplo espirodiclofén (II-23-1), espiromesifén (II-23-2) y espirotetramat (II-23-3).
- (24) Inhibidores del transporte de electrones del complejo IV, tales como, por ejemplo, fosfinas, por ejemplo fosfuro de aluminio (II-24-1), fosfuro de calcio (II-24-2), fosfina (II-24-3) y fosfuro de zinc (II-24-4); o cianuro (II-24-5).
- (25) Inhibidores del transporte de electrones del complejo II tales como, por ejemplo, cienopirafén (II-25-1).
- 35 (28) Efectores del receptor de rianodina tales como, por ejemplo, diamidas, por ejemplo clorantraniliprol (II-28-1) y flubendiamida (II-28-2).
- Otros principios activos con un mecanismo de acción desconocido, tales como, por ejemplo amidoflomet (II-29-1), azadiractina (II-29-2), benclotiaz (II-29-3), benzoximato (II-29-4), bifenazato (II-29-5), bromopropilato (II-29-6), quinometionato (II-29-7), criolita (II-29-8), ciantraniliprol (ciazipir) (II-29-9), ciflumetofén (II-29-10), dicofol (II-29-11), diflovidazina (II-29-12), fluensulfona (II-29-13), flufenerim (II-29-14), flufiprol (II-29-15), fluopiram (II-29-16), fufenozida (II-29-17), imidaclotiz (II-29-18), iprodiona (II-29-19), meperflutrina (II-29-20), piridalil (II-29-21), pirifluquinazón (II-29-22), tetrametilflutrina (II-29-23) y yodometano (II-29-24); otras preparaciones basadas en *Bacillus firmus* (en particular la cepa CNCM I-1582, por ejemplo VOTIVO™, BioNem) (II-29-25) y los siguientes compuestos activos conocidos: 3-bromo-N-{2-bromo-4-cloro-6-[(1-ciclopropil)etil]carbamoil]fenil}-1-(3-cloropiridin-2-il)-1H-pirazol-5-carboxamida (II-29-26) (conocido del documento WO2005/077934), 4-[[[(6-bromopirid-3-il)metil](2-fluoroetil)amino]furan-2(5H)-ona (II-29-27) (conocido del documento WO2007/115644), 4-[[[(6-fluoropirid-3-il)metil](2,2-difluoroetil)amino]furan-2(5H)-ona (II-29-28) (conocido del documento WO2007/115644), 4-[[[(2-cloro-1,3-tiazol-5-il)metil](2-fluoroetil)amino]furan-2(5H)-ona (II-29-29) (conocido del documento WO2007/115644), 4-[[[(6-cloropirid-3-il)metil](2-fluoroetil)amino]furan-2(5H)-ona (II-29-30) (conocido del documento WO2007/115644), flupiradifurona (II-29-31), 4-[[[(6-cloro-5-fluoropirid-3-il)metil](metil)amino]furan-2(5H)-ona (II-29-32) (conocido del documento WO2007/115643), 4-[[[(5,6-dicloropirid-3-il)metil](2-fluoroetil)amino]furan-2(5H)-ona (II-29-33) (conocido del documento WO2007/115646), 4-[[[(6-cloro-5-fluoropirid-3-il)metil](ciclopropil)amino]furan-2(5H)-

ona (II-29-34) (conocido del documento WO2007/115643), 4-[[6-cloropiridin-3-il]metil](ciclopropil)amino}furan-2(5H)-ona (II-29-35) (conocido del documento EP-A-0 539 588), 4-[[6-cloropiridin-3-il]metil](metil)amino}furan-2(5H)-ona (II-29-36) (conocido del documento EP-A-0 539 588), [[1-(6-cloropiridin-3-il)etil](metil)óxido-λ⁴-sulfaniliden]cianamida (II-29-37) (conocido del documento WO2007/149134) y sus diastereómeros [[(1R)-1-(6-cloropiridin-3-il)etil](metil)óxido-λ⁴-sulfaniliden]cianamida (A) (II-29-38) y [[(1S)-1-(6-cloropiridin-3-il)etil](metil)óxido-λ⁴-sulfaniliden]cianamida (B) (II-29-39) (también conocido del documento WO2007/149134) y sulfoxaflor (II-29-40) y sus diastereómeros [(R)-metil(óxido){(1R)-1-[6-(trifluorometil)piridin-3-il]etil}-λ⁴-sulfaniliden]cianamida (A1) (II-29-41) y [(S)-metil(óxido){(1S)-1-[6-(trifluorometil)piridin-3-il]etil}-λ⁴-sulfaniliden]cianamida (A2) (II-29-42), denominado grupo diastereómero A (conocido del documento WO2010/074747, WO2010/074751), [(R)-metil(óxido){(1S)-1-[6-(trifluorometil)piridin-3-il]etil}-λ⁴-sulfaniliden]cianamida (B1) (II-29-43) y [(S)-metil(óxido){(1R)-1-[6-(trifluorometil)piridin-3-il]etil}-λ⁴-sulfaniliden]cianamida (B2) (II-29-44), denominado grupo diastereómero B (también conocido del documento WO2010/074747, WO2010/074751) y 11-(4-cloro-2,6-dimetilfenil)-12-hidroxi-1,4-dioxo-9-azadispiro[4.2.4.2]tetradec-11-en-10-ona (II-29-45) (conocido del documento WO2006/089633), 3-(4'-fluoro-2,4-dimetilbifenil-3-il)-4-hidroxi-8-oxa-1-azaspiro[4.5]dec-3-en-2-ona (II-29-46) (conocido del documento WO2008/067911), 1-(2-fluoro-4-metil-5-[(2,2,2-trifluoroetil)sulfonil]fenil)-3-(trifluorometil)-1H-1,2,4-triazol-5-amina (II-29-47) (conocido del documento WO2006/043635), [(3S,4aR,12R,12aS,12bS)-3-[(ciclopropilcarbonil)oxi]-6,12-dihidroxi-4,12b-dimetil-11-oxo-9-(piridin-3-il)-1,3,4,4a,5,6,6a,12,12a,12b-decahidro-2H,11H-benzo[f]pirano[4,3-b]cromen-4-il]metilciclopropanocarboxilato (II-29-48) (conocido del documento WO2008/066153), 2-ciano-3-(difluorometoxi)-N,N-dimetilbencensulfonamida (II-29-49) (conocido del documento WO2006/056433), 2-ciano-3-(difluorometoxi)-N-metilbencensulfonamida (II-29-50) (conocido del documento WO2006/100288), 2-ciano-3-(difluorometoxi)-N-etilbencensulfonamida (II-29-51) (conocido del documento WO2005/035486), 1,1-dióxido de 4-(difluorometoxi)-N-etil-N-metil-1,2-benzotiazol-3-amina (II-29-52) (conocido del documento WO2007/057407), N-[1-(2,3-dimetilfenil)-2-(3,5-dimetilfenil)etil]-4,5-dihidro-1,3-tiazol-2-amina (II-29-53) (conocido del documento WO2008/104503), {1'-[(2E)-3-(4-clorofenil)prop-2-en-1-il]-5-fluorospiro[indol-3,4'-piperidin]-1(2H)-il]}(2-cloropiridin-4-il)metanona (II-29-54) (conocido del documento WO2003/106457), 3-(2,5-dimetilfenil)-4-hidroxi-8-metoxi-1,8-diazaspiro[4.5]dec-3-en-2-ona (II-29-55) (conocido del documento WO2009/049851), etilcarbonato de 3-(2,5-dimetilfenil)-8-metoxi-2-oxo-1,8-diazaspiro[4.5]dec-3-en-4-ilo (II-29-56) (conocido del documento WO2009/049851), 4-(but-2-in-1-iloxi)-6-(3,5-dimetilpiperidin-1-il)-5-fluoropirimidina (II-29-57) (conocido del documento WO2004/099160), (2,2,3,3,4,4,5,5-octafluoropentil)(3,3,3-trifluoropropil)malononitrilo (II-29-58) (conocido del documento WO2005/063094), (2,2,3,3,4,4,5,5-octafluoropentil)(3,3,4,4,4-pentafluorobutil)malononitrilo (II-29-59) (conocido del documento WO2005/063094), 8-[2-(ciclopropilmetoxi)-4-(trifluorometil)fenoxi]-3-[6-(trifluorometil)piridazin-3-il]-3-azabicyclo[3.2.1]octano (II-29-60) (conocido del documento WO2007/040280), flometoquina (II-29-61), PF1364 (Núm. del Registro CAS 1204776-60-2) (II-29-62) (conocido del documento JP2010/018586), 5-[5-(3,5-diclorofenil)-5-(trifluorometil)-4,5-dihidro-1,2-oxazol-3-il]-2-(1H-1,2,4-triazol-1-il)benzonitrilo (II-29-63) (conocido del documento WO2007/075459), 5-[5-(2-cloropiridin-4-il)-5-(trifluorometil)-4,5-dihidro-1,2-oxazol-3-il]-2-(1H-1,2,4-triazol-1-il)benzonitrilo (II-29-64) (conocido del documento WO2007/075459), 4-[5-(3,5-diclorofenil)-5-(trifluorometil)-4,5-dihidro-1,2-oxazol-3-il]-2-metil-N-{2-oxo-2-[(2,2,2-trifluoroetil)amino]etil}benzamida (II-29-65) (conocido del documento WO2005/085216), 4-[[6-cloropiridin-3-il]metil](ciclopropil)amino}-1,3-oxazol-2(5H)-ona (II-29-66), 4-[[6-cloropiridin-3-il]metil](2,2-difluoroetil)amino}-1,3-oxazol-2(5H)-ona (II-29-67), 4-[[6-cloropiridin-3-il]metil](etil)amino}-1,3-oxazol-2(5H)-ona (II-29-68), 4-[[6-cloropiridin-3-il]metil](metil)amino}-1,3-oxazol-2(5H)-ona (II-29-69) (todos conocidos del documento WO2010/005692), NNI-0711 (II-29-70) (conocido del documento WO2002/096882), 1-acetil-N-[4-(1,1,1,3,3,3-hexafluoro-2-metoxipropan-2-il)-3-isobutilfenil]-N-isobutiril-3,5-dimetil-1H-pirazol-4-carboxamida (II-29-71) (conocido del documento WO2002/096882), 2-[2-({[3-bromo-1-(3-cloropiridin-2-il)-1H-pirazol-5-il]carbonil}amino)-5-cloro-3-metilbenzoil]-2-metilhidrazincarboxilato de metilo (II-29-72) (conocido del documento WO2005/085216), 2-[2-({[3-bromo-1-(3-cloropiridin-2-il)-1H-pirazol-5-il]carbonil}amino)-5-ciano-3-metilbenzoil]-2-etilhidrazincarboxilato de metilo (II-29-73) (conocido del documento WO2005/085216), 2-[2-({[3-bromo-1-(3-cloropiridin-2-il)-1H-pirazol-5-il]carbonil}amino)-5-ciano-3-metilbenzoil]-2-metilhidrazincarboxilato de metilo (II-29-74) (conocido del documento WO2005/085216), 2-[3,5-dibromo-2-({[3-bromo-1-(3-cloropiridin-2-il)-1H-pirazol-5-il]carbonil}amino)benzoil]-1,2-dietilhidrazincarboxilato de metilo (II-29-75) (conocido del documento WO2005/085216), 2-[3,5-dibromo-2-({[3-bromo-1-(3-cloropiridin-2-il)-1H-pirazol-5-il]carbonil}amino)benzoil]-2-etilhidrazincarboxilato de metilo (II-29-76) (conocido del documento WO2005/085216), (5RS,7RS;5RS,7SR)-1-(6-cloro-3-piridilmetil)-1,2,3,5,6,7-hexahidro-7-metil-8-nitro-5-propoxiimidazo[1,2-a]piridina (II-29-77) (conocido del documento WO2007/101369), 2-[6-[2-(5-fluoropiridin-3-il)-1,3-tiazol-5-il]piridin-2-il]pirimidina (II-29-78) (conocido del documento WO2010/006713), 2-[6-[2-(piridin-3-il)-1,3-tiazol-5-il]piridin-2-il]pirimidina (II-29-79) (conocido del documento WO2010/006713), 1-(3-cloropiridin-2-il)-N-[4-ciano-2-metil-6-(metilcarbamoil)fenil]-3-[[5-(trifluorometil)-1H-tetrazol-1-il]metil]-1H-pirazol-5-carboxamida (II-29-80) (conocido del documento WO2010/069502), 1-(3-cloropiridin-2-il)-N-[4-ciano-2-metil-6-(metilcarbamoil)fenil]-3-[[5-(trifluorometil)-2H-tetrazol-2-il]metil]-1H-pirazol-5-carboxamida (II-29-81) (conocido del documento WO2010/069502), N-[2-(terc-butilcarbamoil)-4-ciano-6-metilfenil]-1-(3-cloropiridin-2-il)-3-[[5-(trifluorometil)-1H-tetrazol-1-il]metil]-1H-pirazol-5-carboxamida (II-29-82) (conocido del documento WO2010/069502), N-[2-(terc-butilcarbamoil)-4-ciano-6-metilfenil]-1-(3-cloropiridin-2-il)-3-[[5-(trifluorometil)-2H-tetrazol-2-il]metil]-1H-pirazol-5-carboxamida (II-29-83) (conocido del documento WO2010/069502), (1E)-N-[(6-cloropiridin-3-il)metil]-N'-ciano-N-(2,2-difluoroetil)etanimidamida (II-29-84) (conocido del documento WO2008/009360), N-[2-(5-amino-1,3,4-tiadiazol-2-il)-4-cloro-6-metilfenil]-3-bromo-1-(3-cloropiridin-2-il)-1H-pirazol-5-carboxamida (II-29-85) (conocido del documento CN102057925) y 2-[3,5-dibromo-2-({[3-bromo-1-(3-cloropiridin-2-il)-1H-pirazol-5-il]carbonil}amino)benzoil]-2-etil-1-metilhidrazincarboxilato de metilo (II-29-86) (conocido del documento WO2011/049233).

Los principios activos, que en el presente documento se denominan por el "nombre común", son conocidos y se describen, por ejemplo, en el manual de pesticidas ("The Pesticide Manual" 14th Ed., British Crop Protection Council 2006) o pueden

hallarse en Internet (por ejemplo <http://www.alanwood.net/pesticides>).

La presente formulación AG/AC comprende agua como un componente adicional. La formulación AG/AC de acuerdo con la invención preferentemente comprende del 20 al 85 % en peso, más preferentemente del 35 al 60 % en peso, de agua.

- 5 En una realización preferente de la presente invención, la formulación AG/AC de acuerdo con la invención comprende además preferentemente al menos un colorante y/o al menos un perfume. Preferentemente, la formulación de acuerdo con la invención comprende al menos un colorante y al menos un perfume.

Los colorantes que pueden emplearse son pigmentos inorgánicos, por ejemplo óxido de hierro, óxido de titanio, Azul de Prusia, pigmentos y tintes orgánicos tales como trifenilmetanos, difenilmetanos, oxazinas, xantenos, iminonaftoquinonas, azometinas y antraquinonas, tales como, por ejemplo, Amarillo Petróleo #101, Amarillo Petróleo #103, Rosa Petróleo #312, Rojo Petróleo, Verde Petróleo BG, Azul Petróleo BOS, Azul Petróleo #603, Negro Petróleo BY, Negro Petróleo BS, Negro Petróleo T-505 (Orient Kagaku Kogyo), Azul Puro Victoria BOH (Hodogaya Kagaku), Azul Puro Patente (Sumitomo Mikuni Kagaku), Violeta Círculo (CI 4255) Violeta de Metilo (CI 42535), Violeta de Etilo, Rodamina B (CI 145170B), Verde de Malaquita (CI 142000). Azul de Metileno (CI 52015), Azul Brillante, Verde de Metilo, Eritrocina B, Fucsina Básica, Púrpura de m-Cresol, auramina, 4-p-dietilaminofeniliminaftoquinona, tintes de leucobases y tintas de acrilamina principales o secundarios, tales como, por ejemplo, trifenilamina, difenilamina, o-cloroanilina, 1,23,-trifenilganidina, naftilamina, diaminodifenilmetano, p,p-bis-dimetilaminodifenilamina, 1,2-dianilinoetileno, p,p',p"-tris-dimetilaminotrifenilmetano, p,p'-bis-dimetilaminodifenilmetilimina, p,p,p"-triamino-ometiltrifenilmetano, p,p'-bis-dimetilaminodifenil-4-anilinaftilmetano, p,p',p"-triaminotrifenilmetano y similares.

20 Se prefiere emplear colorantes aniónicos, catiónicos o básicos tales como, por ejemplo, tintes de xanteno Ceravon Fast Rhodamine B 400 % (DixonChew) y Sanolin Rhodamin B02 (Clariant), el colorante sustantivo Levacell Violeta BB fl. 40 % (Lanxess), el colorante de azo Bayscript Magenta LB fl. (Lanxess), Ceracryl Magenta (DixonChew), Astra Rojo Violeta 3RC liq. (Lanxess), Astra Phloxin G (Lanxess) y Cartazine Violeta 4EK liq. (Clariant).

25 Se prefiere especialmente usar colorantes aniónicos tales como, por ejemplo, los tintes de xanteno Ceravon Fast Rhodamine B 400 % (DixonChew) y Sanolin Rhodamine B02 (Clariant), el colorante sustantivo Levacell Violeta BB fl. 40 % (Lanxess) y el colorante de azo Bayscript Magenta LB fl. (Lanxess).

Dependiendo de la solubilidad de los colorantes, se emplean sustancias tensioactivas adicionales de acuerdo con la invención a fin de disolver los colorantes. Si, por ejemplo, se emplea un triaminotrifenilmetano, el colorante se disuelve por el uso de agua y una sustancia tensioactiva, preferentemente a temperaturas elevadas (hasta 70 °C), antes de añadirse a la formulación de acuerdo con la invención. Una sustancia tensioactiva adecuada es, por ejemplo, un agente tensioactivo no iónico de alcohol etoxilado (como se describe en forma adicional con anterioridad).

Pueden seleccionarse perfumes naturales, por ejemplo, del grupo que consiste en lavanda, almizcle, civeta, ámbar gris, castoreum y perfumes similares: aceite de ajowan, aceite de almendra, absoluto de semilla de ambreta, aceite de raíz de angélica, anisol, aceite de albahaca, aceite de laurel, resinoide de benzoína, esencia de bergamota, aceite de abedul, aceite de palisandro, aceite de ferula, aceite de cayeput, aceite de cananga, aceite de capsicum, aceite de alcaravea, aceite de cardamomo, aceite de semilla de zanahoria, aceite de cassia, aceite de madera de cedro, aceite de semilla de apio, aceite de corteza de canela, aceite de citronela, aceite de salvia romana, aceite de clavo, aceite de cognac, aceite de coriandro, aceite de cubebas, aceite de alcanfor, aceite de eneldo, aceite de estragón, aceite de eucalipto, aceite de hinojo dulce, resinoide de galbanum, aceite de ajo, aceite de geranio, aceite de jengibre, aceite de pomelo, aceite de lúpulo, absoluto de jacinto, absoluto de jazmín, aceite de baya de enebro, resinoide labdanum, aceite de lavanda, aceite de hoja de laurel, aceite de limón, aceite de pasto de limón, aceite de apio de montaña, aceite de macis, aceite de mandarina, absoluto de Nfisoma, absoluto de mirra, aceite de mostaza, absoluto de narciso, aceite de neroli, aceite de nuez moscada, absoluto de musgo de encina, resinoide olibanum, aceite de cebolla, resinoide opoponax, aceite de naranja, aceite de la flor de naranja, concreto de iris, aceite de pimienta, aceite de menta, bálsamo del Perú, aceite de petitgrain, aceite de acículas de pino, absoluto de rosa, aceite de rosa, aceite de romero, aceite de sándalo, aceite de sage, aceite de menta crespita, aceite de benjuí, aceite de tomillo, bálsamo de tolú, absoluto de haba tonka, absoluto de tuberosa, aceite de trementina, absoluto de vaina de vainilla, aceite de vetiver, absoluto de hoja de violeta, aceite de ylang-ylang y aceites de plantas similares, así como similares y sus mezclas.

Los perfumes sintéticos que pueden añadirse a la formulación de acuerdo con la invención son: pineno, limoneno e hidrocarburos similares, 3,3,5-trimetilciclohexanol, linalool, geraniol, nerol, citronelol, mentol, borneol, borneilmetoxiciclohexanol, alcohol bencílico, alcohol anisílico, alcohol cinámico, alcohol β-feniletílico, cis-3-hexanol, terpineol y alcoholes similares; anetoles, xileno de almizcle, isoeugenol, metileugenol y fenoles similares; amilcinamaldehído, anisalaldehído, n-butiraldehído, cuminaldehído, ciclamenaldehído, decilaldehído, isobutiraldehído, hexilaldehído, heptilaldehído, n-nonilaldehído nonadienol, citral, citronela, hidroxicitronelal, benzaldehído, metilnonil acetaldehído, cinamalaldehído, dodecanol, hexilcinamalaldehído, undecanal, heliotropina, vanillina, etilvanillina y aldehídos similares, cetona de amil metilo, cetona de β-naftil metilo, cetona de nonil metilo, cetona de almizcle, diacetilo, acetilpropionilo, acetilbutirilo, carvona, metona, alcanfor, acetofenona, p-metilacetofenona, yonona, metilionona y cetonas similares; butirrolactona de amilo, óxido de difenilo, fenilglicidato de metilo, nonilacetona, cumarina, cineol, metilfenilglicidato de etilo y lactonas u óxidos similares, metilformato, formato de isopropilo, formato

de linalilo, acetato de etilo, acetato de octilo, acetato de metilo, acetato de bencilo, acetato de cinamilo, propionato de butilo, acetato de isoamilo, isobutirato de isopropilo, isovalerato de geranilo, capronato de alilo, heptilato de butilo, caprilato de octilo, heptincarboxilato de metilo, octincarboxilato de metilo, caprilato de isoamilo, laurato de metilo, miristato de etilo, miristato de metilo, benzoato de etilo, benzoato de bencilo, carbinilfenilacetato de metilo, fenilacetato de isobutilo, cinamato de metilo, estiracina, salicilato de metilo, anisato de etilo, antranilato de metilo, piruvato de etilo, butilbutirato de etilo, propionato de bencilo, acetato de butilo, butirato de butilo, acetato de p-terc-butilciclohexilo, acetato de cedrilo, acetato de citronelilo, formato de citronelilo, acetato de p-cresilo, butirato de etilo, caproato de etilo, cinamato de etilo, fenilacetato de etilo, brasilato de etileno, acetato de geranilo, formato de geranilo, salicilato de isoamilo, valerato de isoamilo, acetato de isobornilo, acetato de linalilo, antranilato de metilo, dihidrojasmonato de metilo, acetato de nonilo, acetato de β -feniletilo, acetato de triclorometilenefenilcarbinilo, acetato de terpinilo, acetato de vetiverilo y ésteres similares. Estos perfumes pueden usarse individualmente, o al menos dos de estos pueden usarse como una mezcla entre sí. Además del perfume, la formulación de acuerdo con la invención puede, de ser adecuado, contener además los aditivos convencionalmente usados en la industria de los perfumes, tales como aceite de Patchouli o agentes inhibidores de la volatilización similares tales como eugenol o agentes reguladores de la viscosidad similares.

Las formulaciones de acuerdo con la invención también pueden contener agentes desodorizantes tales como, por ejemplo, metacrilato de laurilo, crotonato de geranilo, miristato de acetofenona, p-metilacetofenona, benzaldehído, acetato de bencilo, propionato de bencilo, amilcinamalaldehído, anisalaldehído, óxido de difenilo, benzoato de metilo, benzoato de etilo, acetato de metilfenilo, acetato de etilfenilo, neolin, safrol y similares.

Los perfumes ya son preferentemente un componente del disolvente no acuoso.

En general, la formulación AG/AC preferentemente comprende del 1 al 75 % en peso, más preferentemente del 2 al 55 % en peso, de un perfume, incluso más preferentemente en una cantidad del 5 al 15 % en peso.

Como una realización preferente adicional de la invención, la formulación AG/AC preferentemente comprende del 0,01 al 5 % en peso, más preferentemente del 0,01 al 1 % en peso, de un colorante. Todos los porcentajes en peso que hacen referencia a la formulación AG/AC de los componentes descritos con anterioridad no dan más del 100 % en total.

Si se desea, la formulación AG/AC de acuerdo con la invención comprende además aditivos o adyuvantes, preferentemente agentes anticongelamiento, agentes amargantes, estabilizadores, agentes antiespuma, humectantes, antiespumantes y conservantes. Son ejemplos de agentes anticongelamiento adecuados glicol de etileno, glicol de monopropileno, glicerol, glicol de hexileno, 1-metoxi-2-propanol, ciclohexanol, en particular glicol de monopropileno. Los agentes amargantes que son adecuados son particular en aceites aromáticos, preferentemente aceite de menta, aceite de eucalipto, aceite de almendra amarga, mentol, sustancias aromáticas frutales, preferentemente sustancias aromáticas de limones, naranjas, toronja, pomelo o sus mezclas, y/o benzoato de denatonio. Los estabilizadores que pueden opcionalmente añadirse a la formulación son ácidos, preferentemente ácidos orgánicos tales como ácido dodecilbencensulfónico, ácido acético, ácido propionico o ácido cítrico, en particular ácido cítrico, y antioxidantes tales como butilhidroxitolueno (BHT), butilhidroxianisol (BHA), en particular butilhidroxitolueno. Los agentes antiespuma y desespumantes preferentes están basados en silicona, son especialmente preferentes una emulsión acuosa de dialquilpolisiloxanos, comercialmente disponible como Rhodorsil®; 426R de Rhodia Chimie France, Wacker SE series de Wacker, Germany, y una mezcla de dialquilpolisiloxanos como un aceite, comercialmente disponible como Rhodorsil®; 416 de Rhodia Chimie, France, Wacker 5184 o Wacker SL de Wacker, Germany.

Las formulaciones de acuerdo con la invención opcionalmente también comprenden aditivos funcionales adicionales que logran las propiedades de combustión u otras propiedades de los soportes que se tratan con la formulación de acuerdo con la invención. Los ejemplos de tales aditivos que pueden mencionarse son sales de fosfato (tales como, por ejemplo, fosfatos de sodio, fosfatos de monoamonio), ácidos orgánicos (por ejemplo citrato trisódico, citrato tripotásico, acetato de sodio, tartrato de sodio, ácido succínico, ácido malónico y similares) y ceras. Son ejemplos adicionales de tales aditivos sustancias inorgánicas minerales tales como dióxido de titanio, carbonato de calcio, filosilicatos tales como caolín, y llenadores orgánicos tales como celulosa microcristalina.

Un tópico adicional de la invención se refiere al uso de una formulación de acuerdo con la invención para tratar un soporte.

De acuerdo con la invención "tratar" se refiere a un procedimiento en el que un soporte se pone en contacto con la formulación. Un procedimiento de tratamiento adecuado es la impregnación, por ejemplo por la pulverización del soporte con la formulación de acuerdo con la invención, seguido por el secado, por ejemplo al aire, o la inmersión del soporte en la formulación de acuerdo con la invención, seguido por el secado, por ejemplo al aire. Otros procedimientos de impregnación adecuados son impregnación por medio de una pipeta. Un procedimiento de tratamiento adecuado y preferente adicional que es particularmente adecuado es la impresión del soporte con la formulación de acuerdo con la invención.

Para imprimir el soporte con la formulación, se prefiere emplear procedimientos de aplicación establecidos o

instalaciones de revestimiento para operación continua. Los procedimientos de impresión adecuados y las instalaciones correspondientes son conocidos, por ejemplo, de la industria gráfica (procedimientos de impresión directa e indirecta) y de la industria del papel (procedimientos de revestimiento e impregnación). Otras instalaciones/procedimientos conocidos son la prensa de revestimiento con cuchilla, la prensa de película, la prensa de encolado, el procedimiento de revestimiento con cortina y otros.

Los procedimientos especialmente preferentes son los de huecograbado, en los que la formulación de acuerdo con la invención se aplica directamente del cilindro de huecograbado giratorio al soporte.

Se ha descubierto que la presente solicitud es particularmente adecuada para aplicarse homogéneamente a un soporte por medio de un proceso de huecograbado. En el presente documento, las formulaciones de acuerdo con la invención permanecen físicamente estables y pueden adaptarse fácilmente al procedimiento de huecograbado seleccionado con respecto a las propiedades reológicas (en particular propiedades de viscosidad y humectación). En el contexto de la presente invención, la expresión "físicamente estable" significa que en una escala de tiempo relevante para la aplicación de la formulación en un procedimiento de revestimiento de una etapa, en particular por medio de un procedimiento de huecograbado, no se produce una separación de fase significativa o macroscópica, o cremado, de la fase de agua y la fase de aceite.

Bajo ciertas circunstancias, puede ser necesario adaptar la viscosidad de la formulación al procedimiento de revestimiento a fin de evitar efectos colaterales causados por el procedimiento (tales como, por ejemplo, división y empañamiento no homogéneos de la película, que puede dar lugar a heterogeneidades en el revestimiento). En este respecto, las propiedades de viscosidad preferentemente se controlan vía la alteración de las fracciones de peso del sistema emulsionante tensioactivo y/o vía la alteración de la composición del sistema emulsionante tensioactivo y/o vía la modificación de las proporciones de la fase acuosa relativa a la "fase de aceite" continua.

Se ha descubierto que, cuando se usa un procedimiento de huecograbado tradicional y el soporte de papel preferente definido a continuación en el presente documento, es ventajosa una viscosidad de Bingham de la formulación AG/AC de acuerdo con la invención de, entre, 20 y 200, preferentemente 30 a 150, mPa·s a 20 °C.

La determinación de la viscosidad de Bingham se basa en la medición de la tensión de cizallamiento a una tasa de cizallamiento en aumento. Los valores de la tensión de cizallamiento resultantes [Pa] se trazan versus la tasa de cizallamiento [s^{-1}]. La viscosidad de Bingham a mayores tasas de cizallamiento se deriva como la pendiente de la línea de regresión.

La viscosidad se mide a una temperatura de 20 °C por el uso de un viscosímetro giratorio por el uso de sistemas de medición de tipo cilindro (también denominados sistemas de doble hueco) estandarizados como se especifica en el documento DIN EN ISO 321, cuya tasa de cizallamiento puede ajustarse de una manera definida, por ejemplo a partir de Haake, Bohlin, Mettler, Contraves y otros. El viscosímetro debe posibilitar mediciones en un intervalo de una tasa de cizallamiento de 0,1 a 1200 s^{-1} .

Una ventaja de las formulaciones AG/AC de acuerdo con la invención es que la viscosidad de Bingham puede ajustarse sin emplear espesantes poliméricos y que, por lo tanto, puede asegurarse una transferencia muy buena y homogénea de la formulación del cilindro huecograbado al soporte, incluso con una velocidad de producción aumentada. Los residuos de formulación que se han secado sobre el cilindro huecograbado pueden eliminarse fácilmente con agua o con limpiadores acuosos habituales, en contraste con las formulaciones con espesantes poliméricos.

Los soportes que son adecuados de acuerdo con la invención son, en particular, materiales sólidos que pueden arder sin llama tales como materiales de celulosa, materiales textiles, materiales plásticos y similares. Los soportes basados en celulosa son, por ejemplo, papel, cartón, madera, astillas de madera o aserrín, cáscaras de arroz, hilos de la mazorca de maíz (preferentemente sin granos), cáscaras de nueces pecan y cáscaras de maní. El cartón de partículas delgadas también es adecuado como el soporte. Se describe un soporte basado en celulosa adecuado, por ejemplo, en la Solicitud de Patente Alemana DE 43 223 76 A1, cuya divulgación se incluye como referencia en el presente documento.

Los soportes hechos de materiales textiles son, por ejemplo, poliéster sintético o fibras de nylon o fibras naturales tales como algodón, viscosa, una mezcla de lino-viscosa o una mezcla de fibras sintéticas y naturales tales como celulosa-poliéster (papel sintético) o algodón-poliéster. Otros ejemplos son feltina de lana y satén de trevira.

Los soportes hechos de materiales de polímero son, por ejemplo, policarbonatos, poliésteres, poliamidas y politereftalatos.

Se prefiere especialmente dentro del ámbito de la presente invención el uso de un soporte basado en celulosa, en particular un soporte de papel.

En principio, no se imponen limitaciones especiales al soporte de papel usado en el presente documento, con la condición de que sea generalmente adecuado para absorber al menos un principio activo insecticida en cuestión y, tras la ignición y extinción del soporte de papel, liberar el al menos un principio activo insecticida sin descomponerlo esencialmente.

Sin embargo, se ha descubierto que los soportes de papel con un peso de papel de preferentemente 25 a 300 g/m², en particular 25 a 270 g/m², especialmente preferente 25 a 250 g/m², muy especialmente preferente 25 a 230 g/m², de forma muy especialmente preferente adicional 25 a 215 g/m², específicamente 25 a 200 g/m², son especialmente adecuados para el propósito de acuerdo con la invención.

- 5 Además, se prefiere que el espesor del soporte de papel esté en un intervalo de 0,05 a 0,50 mm, especialmente preferente 0,07 a 0,40 mm, muy especialmente preferente 0,08 a 0,35, de forma muy especialmente preferente adicional entre 0,08 y 0,25 mm, específicamente 0,08 a 0,20 mm.

Asimismo, se describen soportes adecuados y procedimientos para tratar los soportes en la memoria descriptiva de dominio público WO2007/131679A2.

- 10 Otra materia de la presente invención se refiere al uso de la formulación de agua en aceite de acuerdo con la invención para tratar un soporte. El "tratamiento" preferentemente se lleva a cabo por la impresión del soporte. Incluso más preferentemente, la impresión del soporte se lleva a cabo vía un procedimiento de huecograbado, preferentemente por un procedimiento de impresión de "una etapa".

- 15 Un tema adicional de la presente invención se refiere a un soporte que se ha tratado con una formulación de agua en aceite de acuerdo con la invención.

Se prefiere que el peso de la aplicación de la formulación (AG/AC) al soporte (preferentemente el soporte de papel) esté en un intervalo de 5 a 30 ml/m², de forma especialmente preferente de 12 a 22 ml/m² y de forma muy especialmente preferente de 15 a 20 ml/m².

- 20 El contenido de principio activo insecticida sobre un soporte de acuerdo con la invención, en particular un soporte de papel, está preferentemente entre el 0,05 y el 5,0 % en peso, más preferentemente entre el 0,1 y el 2,5 % en peso e incluso más preferentemente entre el 0,2 y el 1,5 % en peso.

Se prefiere que el contenido de la sal de combustión del soporte tratado (preferentemente un soporte de papel) esté en el intervalo del 0,1 al 6 % en peso, de forma especialmente preferente del 1 al 5 % en peso y de forma muy especialmente preferente del 1,5 al 3 % en peso.

- 25 En general, el soporte de acuerdo con la invención (en particular un soporte de papel) preferentemente comprende del 0,01 al 10 % en peso, más preferentemente del 0,05 al 5 % en peso, de forma especialmente preferente del 0,1 al 2 % en peso, de al menos un sistema emulsionante tensioactivo utilizándose un agente tensioactivo no iónico con un valor HLB en el intervalo de aproximadamente 2 a aproximadamente 10 o un agente tensioactivo iónico seleccionado del grupo que consiste en alquilsulfonatos, arilsulfonatos, alquilarilsulfonatos, sulfonatos de éter de arilo, lignosulfonatos, sulfatos de alquilo, sulfatos de éter de alquilo, sulfosuccinatos, ésteres de fosfato alifático y aromático, ésteres de fosfato alcoxilado, alquilcarboxilatos así como policarboxilatos; en cada caso como sal con cationes monovalentes o polivalentes.
- 30

- En una realización preferente de la invención, el El soporte de acuerdo con la invención (preferentemente un soporte de papel) comprende, además del sistema emulsionante tensioactivo descrito con anterioridad, además, al menos, otro agente tensioactivo no iónico adicional, dicho agente tensioactivo adicional tiene un valor HLB en el intervalo de aproximadamente 8 a aproximadamente 18, preferentemente 8 a 18, más preferentemente entre aproximadamente 10 a aproximadamente 16, preferentemente 10 a 16, incluso más preferentemente entre aproximadamente 11 a aproximadamente 16, preferentemente 11 a 16. Preferentemente la fracción de peso de este agente tensioactivo no iónico adicional equivale a entre el 0,1 y el 4 % en peso, preferentemente entre el 0,3 y el 1,5 % en peso, con base en el soporte de acuerdo con la invención.
- 35
- 40

Se prefiere que el soporte tratado comprenda un perfume que tenga un efecto positivo sobre el olor del producto final, que puede arder sin llama antes y después de la combustión.

- 45 Se prefiere que el contenido de perfume del soporte tratado (preferentemente un soporte de papel) esté en el intervalo del 0,1 al 10 % en peso, de forma especialmente preferente del 0,5 al 5 % en peso y de forma muy especialmente preferente del 1,0 al 3 % en peso.

- En una realización preferente adicional de la invención, el soporte de acuerdo con la invención (preferentemente un soporte de papel) además comprende un agente tensioactivo aniónico adicional (tercero). La fracción de peso de este agente tensioactivo aniónico adicional está preferentemente entre el 0 y el 5 % en peso, preferentemente entre el 0,1 y el 2,5 % en peso, con base en el soporte de acuerdo con la invención. Los porcentajes en peso restantes, que suman no más del 100 %, se refieren al soporte (preferentemente a un soporte de papel) propiamente dicho.
- 50

Un tópico adicional de la invención se refiere a un procedimiento para preparar la formulación de agua en aceite de acuerdo con la invención, que comprende los siguientes pasos:

- a) disolver al menos una sal de combustión en agua,
- b) disolver, en al menos un disolvente no acuoso, al menos un principio activo insecticida, siendo el al menos un

principio activo insecticida un piretroide, y al menos un sistema emulsionante que tiene una solubilidad en una solución de sal de nitrato de potasio al 16 % menor de 1 g/l a una temperatura de 20 °C, y un agente tensioactivo no iónico con un valor HLB en el intervalo de aproximadamente 2 a aproximadamente 10 o un agente tensioactivo iónico seleccionado del grupo que consiste en alquilsulfonatos, arilsulfonatos, alquilarilsulfonatos, sulfonatos de éter de arilo, lignosulfonatos, sulfatos de alquilo, sulfatos de éter de alquilo, sulfosuccinatos, ésteres de fosfato alifático y aromático, ésteres de fosfato alcoxlado, alquilcarboxilatos así como policarboxilatos; en cada caso como sal con cationes monovalentes o polivalentes, y al menos está presente en este sistema emulsionante un agente tensioactivo no iónico adicional, teniendo dicho agente tensioactivo no iónico adicional un valor HLB en el intervalo de aproximadamente 8 a aproximadamente 18,

5

10 c) mezclar la solución de acuerdo con la etapa b) con la solución de la etapa a).

Si, opcionalmente, componentes de formulación solubles en agua adicionales (tales como, por ejemplo, colorantes catiónicos o aniónicos, aditivos adicionales) han de formar parte del componente de la formulación AG/AC, se añaden al agua en la etapa a), junto con la sal de combustión.

15

Si, opcionalmente, componentes de formulación líquidos insolubles en agua adicionales (tales como, por ejemplo, perfumes, aditivos adicionales) han de formar parte del componente de la formulación AG/AC, se mezclan en el disolvente no acuoso antes de la etapa b).

La mezcla de la etapa c) para dar una formulación AG/AC de acuerdo con la invención se lleva a cabo por la homogeneización vía agitación simple o vía un procedimiento emulsionante convencional.

20

Un tópico adicional de la presente invención se refiere a un producto que puede arder sin llama, insecticida, que comprende un soporte descrito con anterioridad y los componentes de la formulación de agua en aceite descrita con anterioridad de acuerdo con la invención, en el que el disolvente no acuoso puede evaporarse del soporte durante la preparación (por ejemplo durante un paso de secado que sigue a la preparación o en un punto en el tiempo posterior).

25

Un tópico adicional de la invención es un procedimiento para preparar un producto que puede arder sin llama insecticida, caracterizado porque un soporte se trata con una formulación de agua en aceite de acuerdo con la invención. Preferentemente, la preparación se lleva a cabo por la impresión del soporte con la formulación de agua en aceite de acuerdo con la invención. Más preferentemente, la impresión del soporte se lleva a cabo vía un procedimiento de huecograbado, preferentemente por un procedimiento de impresión de "una etapa".

Ejemplos:

Ejemplo 1: Descripción de la preparación de las formulaciones de acuerdo con la invención

30

De acuerdo con el protocolo de preparación especificado con anterioridad (véase la página 21), se hicieron las siguientes formulaciones de acuerdo con la invención con transflutrina (FI B = formulación B de acuerdo con la invención; FI A = formulación A no de acuerdo con la invención como comparación; FI C = formulación C no de acuerdo con la invención como comparación):

35

Tabla 1: Especificación de los componentes de formulación en porcentaje en peso, con base en las formulaciones AG/AC respectivas de acuerdo con la invención (FI B = formulación B de acuerdo con la invención).

Formulación	FI B
Composición	% en peso
Transflutrina, grado técnico	3,30
OM 2044 (fragancia, IFF Inc.)	9,60
Solvesso 100	12,50
Span 80	5,70
Tween 80	1,95
Nitrato de potasio	12,50

(continuación)

Formulación	FI B
Composición	% en peso
Agua	54,45
Total	100,00

Con fines de comparación, también se hizo la siguiente formulación no inventiva con translutrina, procediendo como se especifica en el protocolo de preparación mencionado con anterioridad:

5 Tabla 2: Formulación A (FI A) y C (FI C) no de acuerdo con la invención para comparación.

Formulación	FI A	FI C
Composición	% en peso	% en peso
Translutrina, grado técnico	3,30	3,30
OM 2044 (fragancia, IFF Inc.)	9,60	9,60
Solvesso 100	12,50	12,50
Span 80	7,65	0
Tween 80	0	7,65
Nitrato de potasio	12,50	12,50
Agua	54,45	54,45
Total	100,00	100,00

La mezcla de las formulaciones como se especifica en la etapa de preparación c) (véase la página 21) se llevó a cabo por agitación simple con la ayuda de un agitador magnético convencional.

10 La conductividad específica se caracterizó con la ayuda de un aparato de laboratorio de Knick (Portames® 911 Cond en combinación con un sensor de conductividad SE 204). La viscosidad de Bingham de las formulaciones homogeneizadas se determinó por el uso de un reómetro de Haake (Haake RS-150, Sensor Z20 Din Ti) a 20 °C. Los resultados de las dos mediciones se muestran en la Tabla 3 a continuación:

Tabla 3: Viscosidad de Bingham y conductividad específica de las formulaciones preparadas de acuerdo con el Ejemplo 1.

Formulación	FI A	FI B	FI C
Viscosidad de Bingham (mPa.s)	37	65	12
Conductividad específica	0,6 µS/cm	1,5 µS/cm	59,4 mS/cm
Tipo de emulsión	AG/AC	AG/AC	AC/AG

15 **Ejemplo 2: Descripciones de la preparación del producto que puede arder sin llama insecticida de acuerdo con la invención**

20 Para preparar los papeles insecticidas, se aplicaron las formulaciones de principio activo descritas en el Ejemplo 1 (FI A, FI B y FI C como control) de forma homogénea a toda la superficie del soporte en un peso de aplicación definido, por el uso de un proceso de huecogrado. El soporte empleado era el papel offset Tauro Offset 90 gm (Robert Horn Group). Las formulaciones en una etapa por el uso del probador de imprimibilidad PhantomQD™ Proofer (HARPER Graphics GmbH) y el rollo reticulado 306 140 100 20.0C (volumen teórico de la espátula de aproximadamente 31 cm³/m² y ángulo de huecogrado de 60 grados, HARPER Graphics GmbH). La formulación se transfirió directamente del cilindro huecogrado a una tira de papel a una presión constante y un peso de aplicación de 25 aproximadamente 16 g/m². Las tiras de papel impresas se secaron al aire ambiente durante al menos una hora y después se probaron por la calidad de la impresión (vía evaluación visual de la homogeneidad de la tinta del papel) y comportamiento que puede arder sin llama.

30 El comportamiento que puede arder sin llama se verificó por el plegado de las tiras de papel revestidas en sentido longitudinal, su ignición en un lado, el soplado de la llama resultante y la colocación sobre un soporte ignífugo de manera que pueda arder completamente. El grado en el que la tira de papel arde o se carboniza se considera una medición del comportamiento que puede arder sin llama de la tira de papel revestida.

Tabla 4: Calidad del revestimiento y comportamiento que puede arder sin llama de los productos que pueden arder sin llamas insecticidas preparados de acuerdo con el Ejemplo 2.

Producto que puede arder sin llama insecticida			
Formulación aplicada	FI A	FI B	FI C
Peso de aplicación (g/m ²)	16	16	16
Calidad del revestimiento	Homogénea	Homogénea	No Homogénea
Comportamiento que puede arder sin llama	Completo	Completo	Incompleto

5 La figura 1 muestra la calidad del revestimiento de los productos que pueden arder sin llamas insecticidas preparados de acuerdo con el Ejemplo 2 (formulaciones aplicadas, izquierda a derecha: FI A, FI B y FI C). Mientras que FI A y FI B muestran un revestimiento homogéneo, un revestimiento no homogéneo es discernible en FI C.

Ejemplo 3: Descripción de la preparación de una formulación de acuerdo con la invención sin fragancia y de un producto que puede arder sin llama insecticida

10 De forma análoga al Ejemplo 1, la presente formulación D de acuerdo con la invención (FL D) se hizo con translutrina y sin fragancia, siguiendo el protocolo de preparación especificado con anterioridad (véase la página 21)

Formulación	FI D
Composición	% en peso
Translutrina, grado técnico	3,30
Solvesso 100	20,00
Span 80	5,70
Tween 80	1,95
Nitrato de potasio	12,50
Agua	56,55
Total	100,00

15 La formulación D se empleó de forma análoga al Ejemplo 2 para la preparación de un papel insecticida. Las formulaciones se aplicaron en una etapa por el uso del probador de imprimibilidad PhantomQD™ (HARPER Graphics GmbH) y el rollo reticulado 306 140 100 20.0C (volumen teórico de la espátula de aproximadamente 31 cm³/m² y ángulo de huecograbado de 60 grados, HARPER Graphics GmbH) al papel offset Tauro Offset 90 gm (Robert Horn Group). La formulación AG/AC que tiene una conductividad específica de < 0,1 mS/cm se transfirió directamente del cilindro huecograbado a una tira de papel a una presión constante y un peso de aplicación de efectivamente aproximadamente 16 g/m². Una vez seco el papel en el aire ambiente, se obtuvo un papel insecticida homogéneamente entintado. El papel insecticida ardió completamente.

20

REIVINDICACIONES

1. Una formulación de agua en aceite que comprende
 - a) al menos un sistema emulsionante tensioactivo que tiene una solubilidad en una solución de sal de nitrato de potasio al 16 % menor de 1 g/l a una temperatura de 20 °C, utilizándose un agente tensioactivo no iónico con un valor HLB en el intervalo de aproximadamente 2 a aproximadamente 10 o un agente tensioactivo iónico seleccionado del grupo que consiste en alquilsulfonatos, arilsulfonatos, alquilarilsulfonatos, sulfonatos de éter de arilo, lignosulfonatos, sulfatos de alquilo, sulfatos de éter de alquilo, sulfosuccinatos, ésteres de fosfato alifático y aromático, ésteres de fosfato alcoxilado, alquilcarboxilatos así como policarboxilatos; en cada caso como sales de cationes monovalentes o polivalentes, y al menos está presente en este sistema emulsionante un agente tensioactivo no iónico adicional, teniendo dicho agente tensioactivo no iónico adicional un valor HLB en el intervalo de aproximadamente 8 a aproximadamente 18,
 - b) al menos un disolvente no acuoso,
 - c) al menos una sal de combustión,
 - d) al menos un principio activo insecticida, siendo el al menos un principio activo insecticida un piretroide, y
 - e) agua.
2. Una formulación de agua en aceite de acuerdo con la reivindicación 1, **caracterizada porque** el un agente tensioactivo no iónico con un valor HLB en el intervalo de aproximadamente 2 a aproximadamente 10 se selecciona del grupo que consiste en: etoxilatos de alquilfenol, etoxilatos de alcanol, etoxilatos de alquilamina, ésteres de sorbitán y sus etoxilatos, etoxilatos de aceite de ricino, copolímeros en bloque de óxido de etileno/óxido de propileno, copolímeros de óxido de etileno/óxido de alcanol/propileno, poligliceroles, ésteres de poliglicerol.
3. Una formulación de agua en aceite de acuerdo con una de las reivindicaciones anteriores, **caracterizada porque** la sal de combustión es nitrato de potasio.
4. Una formulación de agua en aceite de acuerdo con una de las Reivindicaciones anteriores, **caracterizada porque** la formulación además comprende al menos un colorante y/o al menos un perfume.
5. Uso de una formulación de agua en aceite de acuerdo con una de las **reivindicaciones anteriores** para tratar un soporte.
6. Soporte que se ha impreso con una formulación de agua en aceite de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 4.
7. Soporte de acuerdo con la reivindicación 6, **caracterizado porque** el soporte es un soporte de papel.
8. Procedimiento para la preparación de la formulación de agua en aceite de acuerdo con la invención, que comprende las siguientes etapas:
 - a) disolver al menos una sal de combustión en agua,
 - b) disolver, en al menos un disolvente no acuoso, al menos un principio activo insecticida, siendo el al menos un principio activo insecticida un piretroide, y un sistema emulsionante que tiene una solubilidad en una solución de sal de nitrato de potasio al 16 % menor de 1 g/l a una temperatura de 20 °C, y un agente tensioactivo no iónico con un valor HLB en el intervalo de aproximadamente 2 a aproximadamente 10 o un agente tensioactivo iónico seleccionado del grupo que consiste en alquilsulfonatos, arilsulfonatos, alquilarilsulfonatos, sulfonatos de éter de arilo, lignosulfonatos, sulfatos de alquilo, sulfatos de éter de alquilo, sulfosuccinatos, ésteres de fosfato alifático y aromático, ésteres de fosfato alcoxilado, alquilcarboxilatos así como policarboxilatos; en cada caso como sal con cationes monovalentes o polivalentes, y al menos está presente en este sistema emulsionante un agente tensioactivo no iónico adicional, teniendo dicho agente tensioactivo no iónico adicional un valor HLB en el intervalo de aproximadamente 8 a aproximadamente 18,
 - c) mezclar la solución de acuerdo con la etapa b) con la solución de la etapa a).
9. Producto insecticida que puede arder sin llama, que comprende
 - a) un soporte,
 - b) al menos un sistema emulsionante que en cada caso tiene una solubilidad en una solución de sal de nitrato de potasio al 16 % menor de 1 g/l a una temperatura de 20 °C, y un agente tensioactivo no iónico con un valor HLB en el intervalo de aproximadamente 2 a aproximadamente 10 o un agente tensioactivo iónico seleccionado del grupo que consiste en alquilsulfonatos, arilsulfonatos, alquilarilsulfonatos, sulfonatos de éter de arilo, lignosulfonatos, sulfatos de alquilo, sulfatos de éter de alquilo, sulfosuccinatos, ésteres de fosfato alifático y aromático, ésteres de fosfato alcoxilado, alquilcarboxilatos así como policarboxilatos; en cada caso como sal con cationes monovalentes o polivalentes, y al menos está presente en este sistema emulsionante un agente tensioactivo no iónico adicional, teniendo dicho agente tensioactivo no iónico adicional un valor HLB en el intervalo de aproximadamente 8 a aproximadamente 18,
 - c) al menos una sal de combustión,
 - d) al menos un principio activo insecticida, siendo el al menos un principio activo insecticida un piretroide,

y
e) agua.

5 10. Procedimiento para la preparación de un soporte de acuerdo con la reivindicación 6, 7 o un producto insecticida que puede arder sin llama de acuerdo con la reivindicación 9, **caracterizada porque** un soporte se imprime con una formulación de agua en aceite de acuerdo con una de las Reivindicaciones 1 a 4.

11. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 10, **caracterizado porque** el soporte se imprime con una formulación de agua en aceite de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 4 por medio de un procedimiento de huecograbado en un procedimiento de una etapa.

Figura 1:

