(19) OFICINA ESPAÑOLA DE PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

(11) Número de publicación: **2 795 924**

(51) Int. Cl.:

A01N 25/04	(2006.01)
A01N 25/18	(2006.01)
A01N 25/34	(2006.01)
A01M 1/00	(2006.01)
F42B 12/50	(2006.01)
A01P 19/00	(2006.01)

(12) TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA T3

(86) Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **23.09.2016** **PCT/EP2016/072668**

(87) Fecha y número de publicación internacional: **30.03.2017** **WO17050956**

(96) Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **23.09.2016** **E 16777594 (9)**

(97) Fecha y número de publicación de la concesión europea: **18.03.2020** **EP 3352568**

(54) Título: **Proyectiles oxodegradables que contienen feromonas**

(30) Prioridad:

25.09.2015 FR 1559087

(45) Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
25.11.2020

(73) Titular/es:

MELCHIOR MATERIAL AND LIFE SCIENCE FRANCE (100.0%)
Route Nationale 117 Lotissement Induslacq
64170 Lacq, FR

(72) Inventor/es:

GUERRET, OLIVIER y
DUFOUR, SAMUEL

(74) Agente/Representante:

CURELL SUÑOL, S.L.P.

ES 2 795 924 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

Proyectiles oxodegradables que contienen feromonas

Introducción

La presente invención se refiere a la fabricación y a la utilización de proyectiles de tipo bolas de paintball que contienen unas feromonas tales como las feromonas de orugas procesionarias, encapsuladas en una formulación acuosa de tipo emulsión. Estas formulaciones son capaces de liberar estas feromonas de manera prolongada. Estos proyectiles tienen la particularidad de contener una formulación acuosa de feromona encapsulada compatible con la cubierta del proyectil compuesta por polímero oxodegradable u oxo-biodegradable. Otro objeto de la invención es la utilización de estos sistemas innovadores para el tratamiento de bosques o vergeles contra insectos devastadores a través de la técnica de confusión sexual.

Técnica anterior

La utilización de feromonas para el control de las poblaciones de insectos en agricultura o en silvicultura es bien conocida por el experto en la materia. Una feromona es una sustancia química producida por un animal y que es un estímulo para los individuos de la misma especie o de otra especie. Las feromonas pueden ser producidas por lo tanto o bien por unos organismos vivos, o bien de manera artificial por síntesis química.

El principio de acción de los tratamientos a base de feromonas es o bien guiar los insectos hacia una trampa para insectos, o bien introducir una confusión sexual saturando de feromonas las antenas de los insectos que permiten en particular que un macho encuentre hembras (o al contrario) (Behavior-modifying chemicals for insect management: applications of pheromones and other attractants, capítulo 4 publicado por Richard L. Ridgway, Robert M. Silverstein, May N. Inscoe).

En el caso de la arboricultura, las técnicas habituales de difusión de las feromonas son unas botellas con mecha, unos vaporizadores programables, o unas bandas recubiertas de feromonas suspendidas de las ramas. Se citarán, por ejemplo, unas botellas con mecha tales como las vendidas bajo las marcas Rhynchotrak® o Rhyncopro®, unos plásticos (Cosmotrack®) o unos geles embebidos con la sustancia que contiene las feromonas (por ejemplo el documento US 20110014257 o US 8828374 B2), unas cápsulas de plástico porosas (producto de BASF vendido, por ejemplo, bajo la marca Rak®) o unas tecnologías de vaporizadores programables (US 2008/0184614, o producto Checkmate®). Estas técnicas, por interesantes que parezcan, presentan numerosos defectos, de los cuales su coste de realización (que comprende el montaje y el desmontaje de los difusores) o su coste de fabricación. Además, cuando se trata de silvicultura, las problemáticas de facilidad de colocación se vuelven aún más evidentes, debido a la altura de los árboles y de la dificultad para acceder a algunos sitios.

Por lo tanto, se han considerado otras técnicas, como el esparcimiento aéreo de micropartículas (patente US 6540991), o la utilización de proyectiles lanzados a las ramas de árboles. Estas últimas técnicas son prometedoras, pero encuentran objeciones en cuanto al respeto del medioambiente.

Así, desde 1974, James C. Hale tuvo la idea de utilizar unos sistemas de lanzamiento de proyectiles de tipo pistola o fusil para marcar los árboles (patente US 3788298). Se realizaron después varias proposiciones para adaptar esta técnica al tratamiento de los bosques, con pesticidas o feromonas, contra sus devastadores en particular con la puesta a punto de diversos tipos de proyectiles: proyectiles unidos a un resorte como en la patente US 8561343, cartuchos proyectiles o explosivos de uno o dos compartimientos como se describe en los documentos US 6772694B1 o US 200606518A1. En efecto, una de las dificultades principales para concebir unos proyectiles adaptados a un lanzador tal como una pistola o un fusil de aire comprimido es que las "balas" deben ser al mismo tiempo suficientemente resistentes, compatibles químicamente con si contenido (composición a base de feromonas o de pesticidas) y de ruptura fácil en el momento del impacto. Así, los proyectiles utilizados están constituidos frecuentemente por una cubierta de gelatina (patente US20020061325 A) que no es compatible con las composiciones de feromona que contienen agua (problema de reblandecimiento de la cubierta de gelatina en presencia de un medio acuoso, lo cual hace su proyección imposible mecánicamente). El documento US20020061325 indica precisamente que las cubiertas de gelatina están destinadas a contener unos rellenos hidrófobos debido a esta incompatibilidad con unas composiciones de relleno a base de agua o que contienen agua. El almacenamiento y el transporte de los proyectiles cuya cubierta es de gelatina es así problemático ya que conviene prevenir cualquier contacto con un entorno húmedo, lo que implica conservarlos y transportarlos en unos embalajes estancos herméticos termosoldados. Otras tantas composiciones se prestan a una utilización de ocio de tipo Paint-ball durante la cual, una vez abierto, el contenido del saco se utiliza rápidamente teniendo en cuenta la cadencia de tiro; para unas aplicaciones en marcado de árboles en bosque, la humedad ambiental asociada con una cadencia mucho más baja provoca una degradación de la cubierta por reblandecimiento.

Sin embargo, el interés de formulaciones acuosas para liberar progresivamente las feromonas es importante ya que son compatibles con el medioambiente. Si la matriz de las micropartículas es biodegradable por su parte, el conjunto del sistema (cubierta y formulación acuosa) es biodegradable a su vez, lo cual lo hace apropiado para

una utilización en medio natural. Por otro lado, si se utilizara otro disolvente que no sea el agua, su evaporación en el aire induciría una contaminación atmosférica que no está adaptada para el tratamiento intensivo de bosques infestados por insectos defoliadores por ejemplo.

Se han estudiado en el pasado algunas cubiertas biodegradables. Así, se ha propuesto la queratina para formar la cubierta de proyectiles que contienen un agente de desinfección en el caso de la procesionaria del pino (patente WO 2008/065218). Sin embargo, además de que no se proporciona ningún ejemplo de contenido acuoso, los trabajos recientes (en particular los del INRA), muestran que la queratina es difícilmente transformable para producir industrialmente unos proyectiles que se podrían rellenar con una formulación acuosa de feromona.

Por otro lado, en la patente FR 200951799, D. Delhaye describe un sistema de bolas de paintball caracterizadas por que sus cubiertas están compuestas por un polímero oxobiodegradable. Este material es un polímero que contiene unos metales de transición que, bajo la acción conjunta del oxígeno del aire y de las radiaciones U.V. degradarán el polímero en micro trozos que en el caso de las poliolefinas se volverán biodegradables. Estas cubiertas están pensadas para vehicular unos abonos, unos productos insecticidas o fitosanitarios en forma líquida y compatibles con el material de cubierta.

Las soluciones existentes no son satisfactorias para la dispersión de feromonas que no son compatibles con los materiales oxodegradables. Además, una formulación líquida provoca salpicaduras en el momento del impacto y del estallido y una pérdida importante de materia activa. Los inventores han concebido, por lo tanto, unas formulaciones acuosas de feromonas que son compatibles con las cubiertas de proyectiles de polímero oxobiodegradable y que permiten liberar unas feromonas de insecto durante varios meses, lo cual permite inducir la confusión sexual de los insectos devastadores de bosques o de vergeles.

Descripción de la invención

La solicitante ha puesto a punto, por lo tanto, un nuevo tipo de proyectil capaz de tratar los árboles contra invasiones de insectos representado en la figura 1.

Así, en un primer modo de realización, la presente invención se refiere a un proyectil que comprende una cubierta y un relleno caracterizado por que la cubierta comprende un polímero o copolímero termoplástico oxodegradable, y por que el relleno consiste en una formulación acuosa de tipo emulsión "aceite en agua" en la que la fase acuosa comprende un agente gelificante y la fase grasa comprende una matriz constituida por una mezcla de aceite y/o cera y de feromona.

En un segundo modo de realización, el proyectil según la invención se caracteriza por que el polímero o copolímero termoplástico oxodegradable de la cubierta se selecciona de entre el grupo constituido por las poliolefinas oxodegradables.

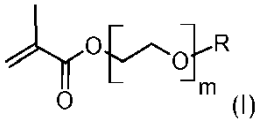
De manera preferida, el polímero o copolímero termoplástico oxodegradable se selecciona de entre el grupo constituido por el polietileno oxodegradable y el polipropileno oxodegradable.

En otro modo de realización de la presente invención, el proyectil se caracteriza por que la emulsión de la formulación acuosa comprende de 20 a 70% en peso de fase acuosa y de 80 a 30% de fase grasa.

El proyectil según la invención, en otro modo de realización de la invención, se caracteriza por que el agente se selecciona de entre el grupo constituido por los éteres de celulosa, los poliuretanos y los copolímeros de ácido (met)acrílico y de acrilato de etilo.

De manera particular, el proyectil según la invención se caracteriza por que el agente es un copolímero de ácido (met)acrílico y de acrilato de etilo que comprende:

- entre 30 y 40% en peso de ácido metacrílico
- entre 45 y 60% en peso de acrilato de etilo
- entre 5 y 20% en peso de un macromonómero de fórmula general (I):



(I)

en la que m es un número entero comprendido entre 1 y 40, comprendido preferentemente entre 10 y 30 y en la que R es un grupo de fórmula general CnH2n+1 en la que n es un número entero comprendido entre 9 y 25, preferentemente entre 10 y 20, y más preferentemente igual a 12; el pH de la fase acuosa está comprendido entre 5 y 8.

En un modo de realización particular de la invención, el proyectil según la invención se caracteriza por que la fase grasa comprende de 0 a 90% en peso de cera, particularmente de 10 a 80% en peso de cera, de 0,1 a 25% en peso de feromona y de 0 a 90% en peso de aceite, particularmente de 10 a 80% en peso de aceite y de 0 a 0,8% en peso de estabilizante, antioxidante y anti U.V.

Según otro modo de realización de la invención, la feromona del proyectil se selecciona de entre el grupo de las feromonas de insectos de cadena grasa, en particular una feromona sexual de las mariposas de procesionarias del pino, de las mariposas de procesionarias del roble, de la piral del boj, de las *Bombyx* y de las carpocapsas.

Es también otro objetivo de la presente invención proporcionar un proyectil tal como se ha definido anteriormente, caracterizado por que la relación másica cubierta/relleno está comprendida entre 1/20 y 1/200.

Asimismo, en un modo de realización de la invención, el proyectil se caracteriza por que el grosor de la cubierta está comprendido entre 50 y 500 µm, preferentemente entre 80 y 250 µm.

En un modo particular de realización de la invención, el proyectil se caracteriza por que se trata de una esfera de diámetro comprendido entre 0,5 y 5 cm, preferentemente entre 1 y 3 cm.

Con el fin de asegurar un esparcimiento satisfactorio en el impacto, el proyectil según una de las variantes de la invención se caracteriza por que la viscosidad de la formulación acuosa del relleno está comprendida entre 1000 y 15000 centipoises a 25ºC, particularmente entre 2000 y 10000 centipoises a 25ºC.

En otro modo de realización, el proyectil según la invención se caracteriza por que la relación másica aceite y/o cera/feromona en la fase grasa está comprendida entre 70/30 y 99.5/0.5, más particularmente entre 80/20 y 98/2.

La presente invención tiene también como objetivo la utilización de un proyectil según uno de los modos de realización descritos en la presente memoria para la protección de una parcela de árboles contra un insecto devastador, caracterizada por que el proyectil se proyecta y estalla sobre el tronco de los árboles de la parcela que debe ser protegida. En particular, el proyectil se proyecta con una fuerza suficiente para hacer estallar la cubierta y hacer que la totalidad o parte del relleno se adhiera sobre el tronco.

La utilización de un proyectil según la invención tal como se describe se caracteriza también por que el insecto devastador se selecciona de entre el grupo constituido por la mariposa de la procesionaria del pino, la mariposa de la procesionaria del roble, la piral del boj, las *Bombyx*, y las carpocapsas.

Finalmente, en un modo de realización particular de la invención, la utilización del proyectil tal como se ha descrito se caracteriza por que dicho proyectil se proyecta y estalla a la altura del dosel forestal.

Así, el proyectil según la invención comprende una cubierta y un relleno y se caracteriza por que la cubierta comprende un polímero o copolímero termoplástico oxodegradable y el relleno comprende una formulación acuosa de tipo emulsión "aceite en agua" en la que la fase acuosa comprende un agente gelificante y la fase grasa comprende una matriz constituida por una mezcla aceite y/o cera y de feromona.

La formulación acuosa del proyectil es capaz de liberar lentamente unas feromonas y resistir al lavado por las intemperies, para controlar el comportamiento de insectos o de animales.

El proyectil puede tener una forma esférica, ovoide, cilíndrica o cónica o cualquier otra forma moldeada. Preferentemente, el proyectil es una esfera de un diámetro comprendido entre 0,5 y 5 cm, particularmente entre 1 y 3 cm de diámetro.

La cubierta del proyectil está constituida por un polímero o copolímero termoplástico oxodegradable, u oxobiodegradable, preferentemente por polietileno o polipropileno oxodegradable, u oxobiodegradable.

La expresión "termoplástico" hace referencia a una materia que se reblandece de manera repetida cuando se calienta por encima de una cierta temperatura, pero que, por debajo, se vuelve dura. Esta materia conserva por lo tanto siempre de manera reversible su termoplasticidad inicial.

La expresión "oxodegradable" u "oxobiodegradable" hace referencia a un material polímero que puede degradarse biológicamente en la naturaleza, después de haber sufrido previamente una degradación oxidativa abiótica bajo los efectos combinados del calor y de los UV, por una oxidación de los enlaces carbono-hidrógeno que provoca una bajada del peso molecular de la materia. La materia oxidada en presencia de microorganismos se convierte entonces en CO2, en agua y en una biomasa no estéril, sin generar restos tóxicos.

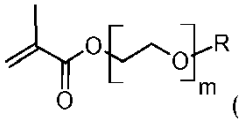
El relleno de los proyectiles según la invención comprende, o consiste en, una formulación acuosa que permite liberar lentamente las feromonas. Esta formulación acuosa comprende, o consiste en, una emulsión de tipo aceite

en agua que comprende de 20 a 70% en peso de fase acuosa y de 80 a 30% en peso de una fase grasa dispersada que comprende, o que consiste en, una matriz a base de cera natural y/o de aceite natural biodegradables en la que se incorpora la o las feromonas destinadas a controlar el comportamiento de los insectos.

La estabilidad de la emulsión de la fase acuosa está asegurada por la presencia de un agente gelificante, o agente que modifica la reología, hidrosoluble. El agente gelificante, o agente que modifica la reología, contribuye a aumentar la viscosidad de la fase acuosa de rellenado con el fin de que ésta no se disperse en el momento del estallido del proyectil en el impacto. La naturaleza del agente gelificante hidrosoluble no es crítica en sí a partir del momento en que es compatible con la viscosidad buscada y con la feromona contenida en la fase grasa. El agente gelificante, o agente que modifica la reología, hidrosoluble, se puede seleccionar de entre los polisacáridos o también en el grupo que comprende los éteres de celulosa, los poliuretanos o los copolímeros de tipo HASE.

Como éter de celulosa, se puede citar la metilcelulosa, la hidroximetilcelulosa, la hidroxietilcelulosa, la hidroxipropilcelulosa, la hidroxietilmetilcelulosa, la hidroxipropilmetilcelulosa y la carboximetilcelulosa.

Se recuerda que los polímeros de tipo HASE: (hydrophobically modified alkali swellable emulsion) son unos copolímeros de ácido (met)acrílico y de acrilato de alquilo fabricados por polimerización radicalaria en emulsión que tienen la propiedad cuando tiene lugar su neutralización por una base tal como la sosa o el amoniaco de volverse hidrosolubles y de modificar la reología del agua, pero cuya composición comprende además unos macromonómeros hidrófobos de fórmula general:



(I)

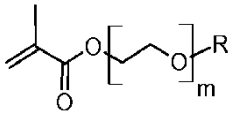
en la que m es un número entero, comprendido entre 1 y 40, en general superior a 5 y en la que R es un grupo de fórmula general C_nH_{2n+1} en la que n es un número entero comprendido entre 10 y 30, particularmente entre 9 y 25, más preferentemente entre 10 y 20. Presentan también la capacidad de modificar la reología de la solución acuosa.

Se preparan según unos procedimientos bien conocidos por el experto en la materia por medio de un agente de transferencia de cadenas de tipo mercaptano.

La cantidad de agente gelificante hidrosoluble en la fase acuosa podrá estar comprendida entre 5% en peso y 20% en peso. De manera particular, entre 5 y 10% en peso de la fase acuosa. La cantidad de este agente gelificante hidrosoluble podrá ser ajustada en función de su naturaleza y de sus capacidades gelificantes, con el fin de obtener la viscosidad deseada para la formulación acuosa de relleno de los proyectiles según la invención.

De manera preferida, el agente gelificante es un copolímero acrílico, en particular un copolímero acrílico de tipo HASE y se caracteriza por que contiene:

- entre 30 y 40% en peso de ácido metacrílico,
- entre 45 y 60% en peso de acrilato de etilo,
- entre 5% y 20% en peso de macromonómero de fórmula general (I):



en la que m es un número entero comprendido entre 1 y 40, comprendido preferentemente entre 10 y 30 y en la que R es un grupo de fórmula general CnH2n+1 en la que n es un número entero comprendido entre 9 y 25, preferentemente entre 10 y 20 y más preferentemente igual a 12.

En el caso de la utilización de un copolímero acrílico, en particular un copolímero acrílico de tipo HASE tal como se ha definido anteriormente como gelificante hidrosoluble, su cantidad en la fase acuosa podrá está comprendida entre 5 y 15% en peso, más particularmente entre 5 y 10% en peso. Con el fin de obtener la viscosidad deseada, el pH de la fase acuosa estará comprendido entre 5 y 8, particularmente entre 6 y 8 con el fin de asegurar la gelificación de este copolímero y alcanzar la viscosidad deseada.

La fase grasa dispersada de la emulsión comprendida en la formulación acuosa del relleno de los proyectiles según la invención comprende de 10 a 90% en peso de cera, particularmente de 60 a 80% en peso de cera, 10 a 90% en peso de aceite, particularmente 8 a 35% en peso de aceite, 0.1 a 25% en peso de feromona, particularmente de 0.5 a 20% en peso de feromona, y de 0 a 0.8% en peso, particularmente de 0.1 a 0.5% en peso de estabilizante.

Por "cera" se entiende en el sentido de la invención, un compuesto lipófilo, sólido a temperatura ambiente (aproximadamente 25ºC) y presión atmosférica (760 mm Hg). Las ceras susceptibles de ser utilizadas en una composición según la invención pueden ser seleccionadas de entre las ceras de origen animal, vegetal, mineral o de síntesis y sus mezclas. Se pueden utilizar en particular las ceras hidrocarbonadas como la cera de abejas, la cera de lanolina, y las ceras de insectos de China; la cera de arroz, la cera de Carnauba, la cera de Candelilla, la cera de jojoba, la cera de Ouricurry, la cera de Alfa, la cera de fibras de corcho, la cera de caña de azúcar, la cera de Japón, y la cera de sumac, la cera de montan, las ceras microcristalinas, las parafinas y la ozoquerita; las ceras de polietileno, las ceras obtenidas mediante la síntesis de Fisher-Tropsch y los copolímeros cerosos así como sus ésteres. Se pueden utilizar también las ceras obtenidas por hidrogenación catalítica de aceites animales o vegetales que tienen unas cadenas grasas, lineales o ramificadas, de C8-C32. Entre éstos, se pueden citar en particular el aceite de jojoba hidrogenado, el aceite de girasol hidrogenado, el aceite de ricino hidrogenado, el aceite de copra hidrogenado y el aceite de lanolina hidrogenado, el tetraestearato de di-(trimetilol-1,1,1-propano). Se pueden utilizar asimismo las ceras obtenidas por transesterificación e hidrogenación de aceites vegetales, tales como el aceite de ricino o de oliva, como las ceras vendidas bajo las denominaciones de Phytowax ricin 16L64® y 22L73® y Phytowax Olive 18L57 por la compañía SOPHIM.

Por "aceite" se entiende un compuesto no acuoso, no miscible en agua, líquido a temperatura ambiente (aproximadamente 25ºC) y presión atmosférica (760 mm de Hg). El aceite según la invención se podrá seleccionar de entre los aceites vegetales. De manera particular el aceite según la invención se seleccionará de entre el grupo constituido por el aceite de girasol, el aceite de cacahuete, el aceite de soja, el aceite de colza, el aceite de maíz, el aceite de oliva, el aceite de uva, el aceite de nuez, el aceite de lino, el aceite de palma, el aceite de coco, el aceite de argán, el aceite de aguacate, el aceite de almendra, el aceite de avellana, el aceite de pistacho, el aceite de arroz, el aceite de algodón, el aceite de germen de trigo, el aceite de sésamo, o sus mezclas. Preferentemente, el aceite se selecciona en función del cultivo que se desea proteger de los insectos devastadores, en particular de los lepidópteros.

Un estabilizante, o una mezcla de estabilizantes, anti-oxidantes y/o anti UV, puede estar contenido en el relleno de los proyectiles según la invención con el fin de preservar los componentes de la fase grasa, en particular la o las feromonas de la oxidación y/o de los UV. El estabilizante se podrá seleccionar de entre el grupo constituido por el n-butil-4-hidroxibenzoato (BHB), el tocoferol, la terc-butil-hidroquinona (TBH), el n-propil-galato (PG), el tbutil-hidroxianisol (BHA), el para metil-hidroxi-benzoato (MHB), la N,N-dietil-toluamida (DT), el t-butil-5-hidroxi-tolueno (BHT) y la α-tioglicerina (TG), los nitróxidos y las alcoxiaminas y sus mezclas. El o los estabilizantes permiten preservar el aceite, la cera y/o la feromona de la oxidación y/o de los UV.

La o las feromona(s) contenida(s) en los proyectiles según la invención son particularmente unas feromonas de insectos, más particularmente unas feromonas de insectos de cadena grasa. Más particularmente, se trata de feromonas de lepidópteros de cadena grasa. De manera particular, los proyectiles según la invención contienen unas feromonas sexuales de lepidópteros. Las feromonas sexuales de insectos como los lepidópteros están caracterizadas por que están compuestas por mezclas de moléculas de cadenas grasas insaturadas con unas terminaciones alcohol, éster o aldehído.

Como feromona contenida en los proyectiles según la invención, se pueden citar las feromonas de las pirales, de las carpocapsas devastadoras de los árboles como los bojes, los castaños, los nogales, los manzanos, los perales. Más particularmente, la feromona puede ser una feromona sexual de las mariposas de procesionarias del pino y del roble. Conocidas por su modo de desplazamiento en fila india, las larvas anidan en las agujas de diversas especies de pinos o en las hojas de robles, provocando un debilitamiento importante de los árboles. Un punto en común de estos devastadores es que las mariposas se desplazan en el dosel forestal de los árboles y es una de las ventajas de la invención poder colocar unos puntos de difusión de feromona en los árboles a unas alturas que van hasta varios metros sin tener que transportar unos equipos pesados como unas escaleras o andamios.

La cubierta de los proyectiles según la presente invención asegura una resistencia mecánica en la conservación, la manipulación y en la proyección, por ejemplo con la ayuda de una pistola neumática de tipo paintball y permite también mediante su ruptura en el impacto sobre un soporte duro tal como el tronco de un árbol, el estallido del proyectil y la liberación del relleno. La relación másica entre la cubierta y el relleno se puede seleccionar con el fin de favorecer o bien la resistencia mecánica, o bien la facilidad de estallido en el impacto, según el tamaño del proyectil, la naturaleza del material de la cubierta y la naturaleza de la formulación de relleno. En este contexto, la naturaleza del material constitutivo de la cubierta y sus características dimensionales así como la viscosidad del relleno son tales que el impacto provocado por un proyectil sobre una superficie dura provoca el estallido de la cubierta y el esparcimiento de la formulación de relleno evitando las salpicaduras. De manera particular, la relación másica cubierta/relleno podrá estar comprendida entre 1/20 y 1/200.

El grosor de la cubierta de los proyectiles según la invención dependerá del tamaño del proyectil, de la relación másica cubierta/relleno, de la viscosidad de dicho relleno y también de la naturaleza del material termoplástico oxodegradable.

El grosor de la cubierta podrá así estar comprendido entre 50 y 500 µm, particularmente entre 80 y 250 µm, incluso más particularmente entre 100 y 200 µm por ejemplo. A título de ejemplo, para un proyectil esférico, cuyo material

de cubierta es un polímero o copolímero termoplástico oxodegradable tal como el polipropileno oxodegradable, de tamaño del orden de 1,75 cm de diámetro, el grosor de la cubierta es del orden de 120 µm.

Típicamente, un procedimiento de fabricación de proyectiles según la invención corresponde al descrito en el documento WO2014016510 y comprende las etapas siguientes: recepción de dos secciones de película termoplástica oxodegradable, comprendiendo cada sección por lo menos una columna de cavidades formadas; acercamiento de las dos secciones para poner en correspondencia las cavidades respectivas de cada sección y aplicación de las secciones por pares de barras que pinzan sucesivamente las secciones a uno y otro lado de los pares de columnas de cavidades, rellenado de la bolsa delimitada entre dos pares de barras por la formulación de relleno con el fin de rellenar las cavidades y soldadura de las secciones alrededor de las cavidades para formar los proyectiles.

Además de su papel de estabilizante, el agente gelificante, o modificante de la reología, permite controlar la viscosidad de la formulación de relleno. En la fabricación de los proyectiles, la formulación acuosa de relleno debe ser suficientemente líquida para permitir el rellenado de los proyectiles a unas cadencias elevadas. En el impacto sobre un tronco, debe ser suficientemente viscosa para asegurar la formación de una película de grosor suficiente.

La viscosidad de la formulación acuosa de relleno del proyectil según la invención se selecciona de manera que sea suficientemente baja de manera que permita un rellenado fácil de las cavidades de los proyectiles en su fabricación, pero suficientemente elevada para limitar las salpicaduras en el momento del estallido del proyectil en el impacto de éste sobre una superficie dura, en particular un tronco. El agente gelificante y las cantidades de este agente así como las condiciones propias de su naturaleza permiten determinar la viscosidad de la formulación acuosa de relleno. Así, en el caso de utilización de copolímeros y polímeros de tipo HASE, estando su gelificación determinada por el pH, el pH de la fase acuosa estará comprendido entre 5 y 8, particularmente entre 6 y 8 con el fin de gelificar dicho polímero. En efecto, estando los proyectiles según la presente invención destinados particularmente a la aplicación de composición feromonal a nivel de los troncos de los árboles, si la viscosidad de la formulación de relleno es demasiado baja, se generan unas salpicaduras en el momento del estallido del proyectil tras el impacto, y una parte importante de dicha formulación tiene el riesgo de perderse y caer al suelo.

La viscosidad Brookfield de la formulación acuosa de relleno está así comprendida entre aproximadamente 1000 y aproximadamente 15000 centipoises, a 25ºC, particularmente entre 2000 y 12000 centipoises, a 25ºC, más particularmente entre 2500 y 10000 centipoises, a 25ºC. La viscosidad Brookfield de la formulación acuosa de relleno se puede medir con la ayuda de un viscosímetro Brookfield que consiste en la aplicación de una fuerza de movimiento a un producto -la formulación acuosa- poniendo en rotación a velocidad fija, un móvil de tamaño fijo sumergido en dicho producto. La resistencia del producto al movimiento de rotación del móvil se registra con la ayuda de un resorte en espiral interno, y después se convierte en unidad viscosimétrica, por ejemplo centipoises. A título de ilustración, la viscosidad de la formulación acuosa de relleno de los proyectiles según la presente invención podrá establecerse en una gama que corresponde a la que va de una miel líquida a una miel cristalizada, una mayonesa o una pasta de untar de chocolate por ejemplo.

El ajuste de la relación cera y/o aceite/feromona en la matriz de la fase grasa de la emulsión de la formulación acuosa de relleno depende de la solubilidad de las feromonas en la mezcla aceite+cera. Esta relación podrá variar entre 70/30 y 99,5/0,5, más particularmente entre 80/20 y 98/2, más particularmente aún alrededor de 75/25, por ejemplo. Los proyectiles según la invención son proyectados contra los troncos de árbol mediante un sistema de aire comprimido. El estallido del proyectil provoca el esparcimiento de la formulación acuosa que forma una película en la superficie del tronco. La liberación lenta de la feromona a través de la película así formada permite controlar después el comportamiento de los insectos.

Preferentemente, los insectos objetivo de esta tecnología son unos devastadores de bosques o vergeles, tales como las procesionarias del pino o del roble, la piral del boj o las *Bombyx*, las carpocapsas (manzano, peral, castaño, nogal, etc.). La proyección de los proyectiles según la invención permite crear en un bosque o un espacio arbolado tantos puntos de difusión de feromona como impactos realizados. Una densidad importante de impactos combinada con la liberación controlada de la feromona por cada difusor permite crear una nube de feromona que impide que el ciclo de reproducción del insecto se desarrolle convenientemente. Esta perturbación permite reducir la población de insectos devastadores y por lo tanto preservar los árboles de los daños que ocasionan. Los impactos estarán situados preferentemente a la altura del dosel forestal y su número estará comprendido entre 100 y 1000 por hectárea.

La ventaja de la técnica desarrollada en esta invención es permitir el tratamiento de grandes superficies silvestres con un coste controlado utilizando al mismo tiempo sólo unos componentes biodegradables que no contienen otro volátil orgánico que la feromona en sí.

La figura 1 representa una vista esquemática de un proyectil según la invención, en la que (1) representa la cubierta del proyectil de material termoplástico oxobiodegradable, (2) representa las partículas que contienen una mezcla de feromona en una matriz a base de cera y/o de aceite y (3) representa la fase acuosa que contiene el gelificante, o agente que modifica la reología.

La figura 2 representa la puesta en evidencia de la degradación de la feromona de la piral de boj en presencia de un polímero oxobiodegradable.

La figura 3 representa un ejemplo de proyección de los proyectiles sobre unos pinos que ilustran el interés del sistema que permite depositar varios difusores sin esfuerzo.

Ejemplos

Materiales

Las feromonas utilizadas en silvicultura se compran o bien a fabricantes industriales, o bien están fabricadas por M2i Development (Lacq, Francia), según unos procedimientos conocidos. En el caso de los productos sintetizados por M2i Development, sus caracterizaciones son validadas por un análisis comparativo con una muestra referente en cromatografía en fase gaseosa.

Ejemplo 1 (fuera de la invención): incompatibilidad de la feromona pura en contacto directo con unos materiales oxo-biodegradables

La feromona sexual de la piral del boj es la mezcla del Z y del E-11 hexadecenal en una relación 5/1.

Una cubierta de proyectil de paintball constituida por una poliolefina oxobiodegradable se recorta en pequeños trozos del orden de 2 a 5 mm^2. Los copos así obtenidos son colocados en un reactor que contiene un agitador magnético. El reactor se coloca bajo nitrógeno.

Se añaden a los copos 100 mg de mezcla de hexadecenal descrita anteriormente y se mantiene la agitación hasta que el líquido haya sido totalmente absorbido por los copos.

Los copos son después separados en dos partes:

La primera mitad se almacena en una bolsa de aluminio, bajo nitrógeno (control). La segunda mitad se coloca en una copela transparente cerrada bajo aire a la luz. Se analizan regularmente unos copos por cromatografía en fase gaseosa. La evolución de la mezcla feromonal se expone en el gráfico siguiente (figura 2):

Se constata en la figura 2 que la poliolefina oxobiodegradable descompone la mezcla de feromona en presencia de oxígeno cuando ésta está en contacto directo con la poliolefina. Se observa entre otras cosas la aparición del ácido hexadecenoico, producto de oxidación de la feromona. Este ejemplo ilustra el problema de la compatibilidad de las feromonas con los polímeros oxobiodegradables y la importancia de proteger la feromona en una emulsión como se ilustra en la presente invención.

Ejemplo 2: fabricación de formulaciones acuosas que contienen unas feromonas

Los modificantes de reología acrílicos utilizados en las formulaciones son unos copolímeros acrílicos de tipo HASE proporcionados por la compañía Coatex (gama Rheotech®; Francia).

El copolímero HASE 1 utilizado para los ejemplos está constituido por:

35,5% en peso de ácido metacrílico,
52,4% en peso de acrilato de etilo,
12% en peso de un macromonómero de fórmula (I) en la que m=30 y n=12.

Protocolo general de fabricación de las formulaciones acuosas que contienen unas feromonas:

- Constituyentes de la formulación:

Fase acuosa:	Modificante reológico HASE1
	H_2O
	NaOH 10%
Solución 1	Cera/aceite
	Feromona
	Estabilizante (BHT)
Solución 2	H_3PO_4 (4%)

- Modo de funcionamiento:

Se prepara la solución 1 poniendo a fundir a 70ºC, en un reactor de 4l de doble envuelta provisto de una agitación

mecánica (IKA) y de una varilla de agitación estándar de tipo ancla o Impeller, la mezcla de cera de abeja, aceite de girasol, feromona y el estabilizante (BHT). La temperatura interna en el reactor debe ser superior a la temperatura de fusión de la cera.

En un segundo reactor de doble capa (20l), provisto de una agitación mecánica (IKA) y de una varilla de agitación estándar de tipo ancla o Impeller, bajo agitación, se prepara la fase acuosa cargando el agua, la sosa y el aditivo reológico. Esta mezcla se lleva a una temperatura superior al punto de fusión de la cera.

Cuando la solución 1 está fundida, se añade, gota a gota, a la fase acuosa con la ayuda de una bomba Watson-Marlow (velocidad de rotación 200) en 5' aproximadamente.

Con el fin de ajustar la viscosidad de la formulación preparada, la solución 2 (ácido fosfórico) se añade finalmente gota a gota en 15' con una temperatura en la doble envuelta de 35ºC. El medio se agita durante 5' antes de ser enfriado y devuelto a temperatura ambiente.

Formulación acuosa de liberación controlada para la procesionaria del pino.

La preparación de la formulación acuosa de la feromona de la procesionaria del pino se ha realizado según el procedimiento general anterior con las cantidades de reactivos presentadas a continuación.

Ensayo	1
Fase acuosa	
Modificante reológico HASE 1	1.88 g
H_2O	15,48 g
NaOH (10%)	0,73 g
Solución 1	
Cera de abejas	3,84 g
Aceite de girasol	11 g
Feromona de la procesionaria del pino	0,46 g
Estabilizante (BHT)	0,46 g
Solución 2	
H_3PO_4 (4%)	3.22 g

Ejemplo 3: fabricación de proyectiles según la invención a partir de las formulaciones del ejemplo 2

Los proyectiles según la invención, del tipo bolas de paintball, han sido fabricadas por la compañía Polytek según el procedimiento descrito en la patente WO 2014016510 A1 y en la presente descripción. El material utilizado es un polipropileno oxobiodegradable. El procedimiento comprende el suministro de dos películas de material polimérico parecido (polipropileno oxobiodegradable). Se proporciona la composición de relleno tal como se ha descrito anteriormente. Las películas están dispuestas en una unidad de encapsulación que comprende dos tambores de moldeo que comprenden cada uno un cilindro en el que está formada una pluralidad de cavidades semiesféricas, dichos tambores están dispuestos de manera que sus ejes estén paralelos y sus cilindros adyacentes, dichas películas desfilan en continuo en la unidad de encapsulación de manera que lleguen de manera tangencial sobre dichos cilindros. Las películas son transformadas en partes de cápsula de forma sustancialmente semiesférica por rotación contrarrotativa de dichos cilindros de los tambores de moldeo. La composición de relleno se introduce en dichas partes de cápsulas que se juntan y se cierran para formar las cubiertas rellenas de la composición feromonal. El diámetro de los proyectiles sustancialmente esféricos obtenidos es de 1.75 cm (calibre 68).

Ejemplo 4: proyección de los proyectiles del ejemplo 3 sobre unos árboles

La transferencia de materia se mide sobre 10 troncos según el protocolo siguiente:

Después de 24 h (tiempo necesario para evaporar el agua), se recupera por raspado sobre los troncos el depósito seco, y después se disuelve cada muestra en el heptano en caliente y se filtra de manera que se eliminen las partículas sólidas procedentes del tronco o de los residuos de la cubierta. Se evapora el heptano bajo presión reducida y después se pesa el residuo que corresponde a la cantidad de materia transferida en el impacto. Se aplica después esta masa a la masa teórica de matriz y de feromona contenida en cada proyectil (1.01 g).

Los resultados son los siguientes:

Tronco	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
% de transferencia	85	86	90	88	91	86	93	90	85	88

Es decir una media de 88.2% de transferencia. Esto demuestra que el relleno de los proyectiles según la invención está casi totalmente retenido sobre el soporte y que se sufren únicamente muy pocas pérdidas en el momento del

estallido de los proyectiles en el impacto sobre los troncos.

Ejemplo 5: Ensayo de confusión sexual en una parcela de pino marítimo

Se han preparado según el ejemplo 3, 500 proyectiles que contienen 1.01 g de formulación aceite/cera cargada al 10% de (Z)-13-hexadecen-11-in-1-ol acetato, feromona de atracción sexual de la mariposa de la procesionaria del pino, dispersada en 1.2 g de agua y que contiene 3% en peso de Hase 1.

Se dispararon los 500 proyectiles sobre los pinos de una parcela de 5 Ha a razón de 100 proyectiles por hectárea a una altura comprendida entre 2m50 y 5m. La red de los tiros tiende a respetar un tiro cada 10m en función de la densidad de árboles (figura 3).

Para seguir la evolución de la población en el sitio, se han depositado unas trampas de feromonas de tipo Mastrap L® cada 10 m en el centro de la parcela. Se han distribuido otras 10 trampas en la periferia de la parcela (a 25 m de ésta). Los resultados son los siguientes:

Tabla 2: número de capturas para las diez trampas de cada tipo (estos números indican el número de capturas nuevas).

	Trampas interiores	Trampas exteriores
T0+1 mes	9	135
T0 +2 meses	11	154
T0+ 3 meses	14	122

Este ejemplo muestra la eficacia del sistema de protección por confusión sexual según la invención en la protección contra la mariposa de la procesionaria del pino.

Por otro lado, durante el ensayo, varias tormentas han regado la parcela, lo cual valida la resistencia de las películas depositadas sobre los troncos durante el periodo de tratamiento.

REIVINDICACIONES

1. Proyectil que comprende una cubierta y un relleno, caracterizado por que la cubierta comprende un polímero o copolímero termoplástico oxodegradable, y por que el relleno consiste en una formulación acuosa de tipo emulsión "aceite en agua" en la que la fase acuosa comprende un agente gelificante y la fase grasa comprende una matriz constituida por una mezcla de aceite y/o cera y de feromona.

2. Proyectil según la reivindicación 1, caracterizado por que el polímero o copolímero termoplástico oxodegradable de la cubierta se selecciona de entre el grupo constituido por las poliolefinas oxodegradables.

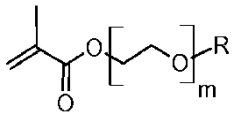
3. Proyectil según la reivindicación 2, caracterizado por que el polímero o copolímero termoplástico oxodegradable se selecciona de entre el grupo constituido por el polietileno oxodegradable y el polipropileno oxodegradable.

4. Proyectil según una de las reivindicaciones 1 a 3, caracterizado por que la emulsión de la formulación acuosa comprende 20 a 70% en peso de fase acuosa y 80 a 30% de fase grasa.

5. Proyectil según una de las reivindicaciones 1 a 4, caracterizado por que el agente gelificante se selecciona de entre el grupo constituido por los éteres de celulosa, los poliuretanos y los copolímeros de ácido (met)acrílico y de acrilato de etilo.

6. Proyectil según una de las reivindicaciones 1 a 5, caracterizado por que el agente gelificante es un copolímero de ácido (met)acrílico y de acrilato de etilo que comprende:

- entre 30 y 40% en peso de ácido metacrílico
- entre 45 y 60% en peso de acrilato de etilo
- entre 5 y 20% en peso de un macromonómero de fórmula general (I):



en la que m es un número entero comprendido entre 1 y 40, comprendido preferentemente entre 10 y 30, y en la que R es un grupo de fórmula general CnH2n+1, en la que n es un número entero comprendido entre 9 y 25, preferentemente entre 10 y 20 y más preferentemente igual a 12; el pH de la fase acuosa está comprendido entre 5 y 8.

7. Proyectil según una de las reivindicaciones 1 a 6, caracterizado por que la fase grasa comprende de 0 a 90% en peso de cera, particularmente de 10 a 80% en peso de cera, de 0.1 a 25% en peso de feromona y de 0 a 90% en peso de aceite, particularmente de 10 a 80% en peso de aceite y de 0 a 0.8% en peso de estabilizante.

8. Proyectil según una de las reivindicaciones 1 a 7, caracterizado por que la feromona se selecciona de entre el grupo de las feromonas de insectos de cadena grasa, en particular una feromona sexual de las mariposas de las procesionarias del pino, de las mariposas de las procesionarias de roble, de la piral del boj, de las *bombyx* y de las carpocapsas.

9. Proyectil según una de las reivindicaciones 1 a 8, caracterizado por que la relación másica cubierta/relleno está comprendida entre 1/20 y 1/200.

10. Proyectil según una de las reivindicaciones 1 a 9, caracterizado por que el grosor de la cubierta está comprendido entre 50 et 500 µm, preferentemente entre 80 y 250 µm.

11. Proyectil según una de las reivindicaciones 1 a 10, caracterizado por que la viscosidad de la formulación acuosa del relleno está comprendida entre 1000 y 15000 centipoises a 25°C, particularmente entre 2000 y 10000 centipoises a 25°C.

12. Proyectil según una de las reivindicaciones 1 a 11, caracterizado por que la relación másica aceite y/o cera/feromona en la fase grasa está comprendida entre 70/30 y 99.5/0.5, más particularmente entre 80/20 y 98/2.

13. Utilización de un proyectil según una de las reivindicaciones anteriores, para la protección de una parcela de árboles contra un insecto devastador, caracterizada por que el proyectil se proyecta y estalla sobre el tronco de los árboles de la parcela que debe ser protegida; preferentemente el proyectil se proyecta con una fuerza suficiente para que la cubierta estalle y la totalidad o parte del relleno se adhiera sobre el tronco.

14. Utilización según la reivindicación 13, caracterizada por que el insecto devastador se selecciona de entre el grupo constituido por la mariposa de la procesionaria del pino, la mariposa de la procesionaria del roble, la piral

del boj, las *bombyx* y las carpocapsas.

15. Utilización según la reivindicación 13, caracterizada por que el proyectil se proyecta y estalla a la altura del dosel forestal.

Figura 1

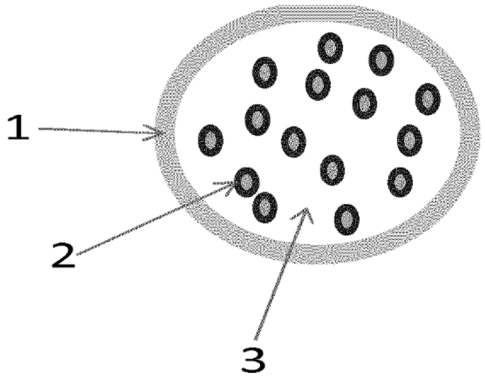


Figura 2

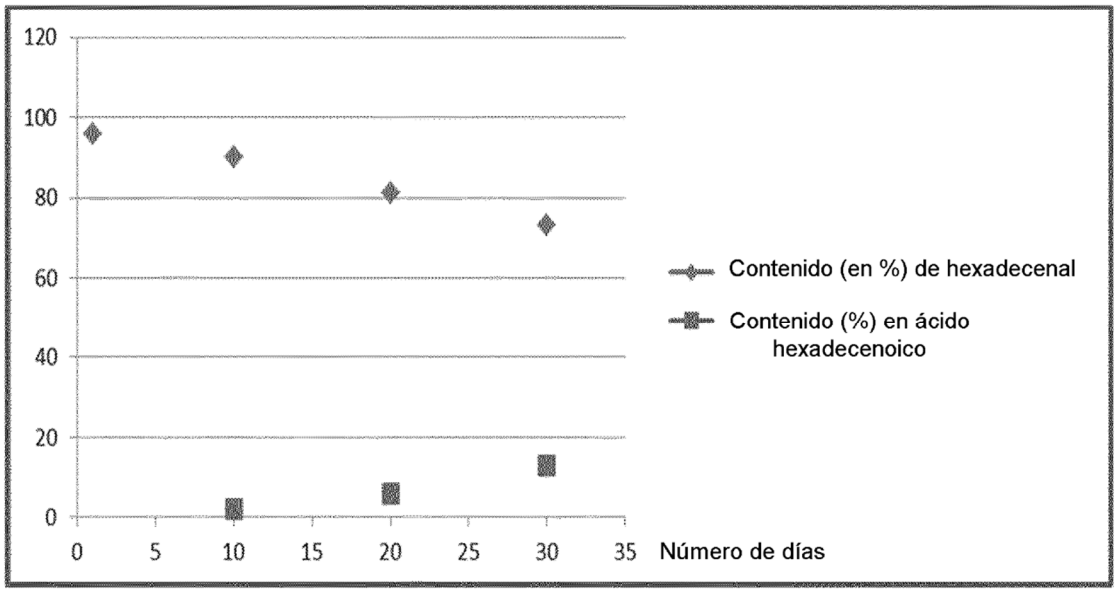
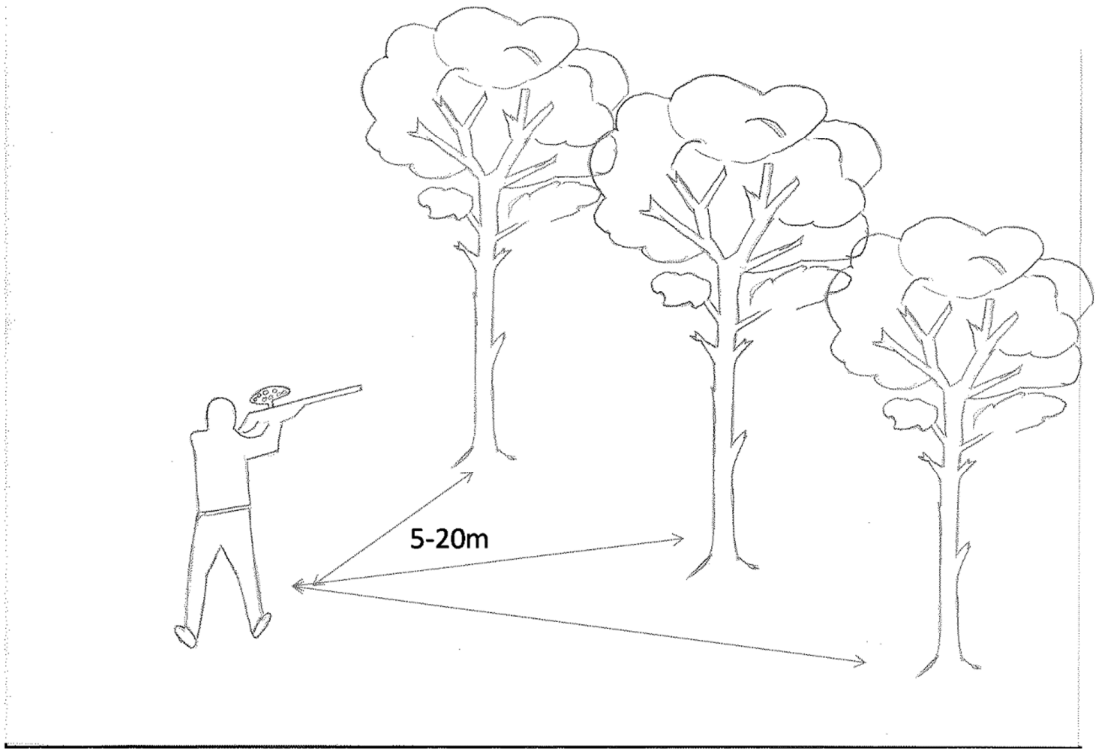



Figura 3