



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

⑪ Número de publicación: **2 216 489**

⑤① Int. Cl.7: **A01N 25/18**
C01B 39/00

⑫

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

⑧⑥ Número de solicitud europea: **99906260 .7**

⑧⑥ Fecha de presentación: **03.03.1999**

⑧⑦ Número de publicación de la solicitud: **1064843**

⑧⑦ Fecha de publicación de la solicitud: **03.01.2001**

⑤④ Título: **Obtención de emisores de productos semioquímicos que presentan una velocidad de emisión controlada a base de tamices moleculares inorgánicos.**

③⑩ Prioridad: **03.03.1998 ES 9800502**

④⑤ Fecha de publicación de la mención BOPI:
16.10.2004

④⑤ Fecha de la publicación del folleto de la patente:
16.10.2004

⑦③ Titular/es:
**Consejo Superior de Investigaciones Científicas
Serrano, 117
28006 Madrid, ES
Universidad Politécnica de Valencia**

⑦② Inventor/es: **Corma Canos, Avelino;
Muñoz Pallares, Juan y
Primo-Yufera, Eduardo**

⑦④ Agente: **Ungría López, Javier**

ES 2 216 489 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).

ES 2 216 489 T3

DESCRIPCIÓN

Obtención de emisores de productos semioquímicos que presentan una velocidad de emisión controlada a base de tamices moleculares inorgánicos.

5 Las plagas de insectos originan una drástica reducción en las cosechas y los insecticidas son el método tradicional para combatirlos. El uso de insecticidas presenta problemas como:

10 * Su toxicidad para seres humanos y animales superiores, que obliga a los gobiernos a imponer normas más restrictivas para su uso.

* La falta de selectividad, que se traduce en la destrucción de insectos beneficiosos, o de los depredadores naturales de la plaga que se quiere combatir.

15 * La resistencia desarrollada por los insectos, que obliga a aumentar cada vez más la dosis para mantener la eficacia.

Todos estos problemas obligan a los fabricantes de insecticidas a dedicar cada vez más recursos a I+D para obtener mejores productos, pero el problema permanece.

20 La sociedad demanda respeto por el medio ambiente pero al mismo tiempo exige calidad en los productos agroalimentarios, lo cual obliga a desarrollar nuevos sistemas de control de plagas basados en métodos ecológicos.

25 La comunicación entre insectos se produce fundamentalmente mediante la emisión de sustancias químicas (semioquímicos); el conocimiento de estas sustancias semioquímicas y de la información que transmiten proporciona un método ecológico para controlar el comportamiento de los insectos. Mediante la emisión artificial de semioquímicos sintéticos se transmite un mensaje específico a una especie concreta de insectos, induciendo una respuesta; si el mensaje es de atracción, la respuesta del insecto se dirigirá hacia el emisor. Aprovechando esta capacidad de inducir la conducta de los insectos, se han desarrollado técnicas que permiten su control. Las más importantes son:

30 * Control, que tiene por objeto prevenir la aparición de plagas, seguir su desarrollo y confirmar su extinción a través del recuento de las capturas que se producen en trampas dotadas de un emisor de un semioquímico atrayente.

35 * Confusión sexual, que persigue impedir la reproducción de los insectos mediante la emisión de cantidades de un semioquímico que satura los órganos receptores del insecto impidiéndole localizar a los miembros de su misma especie y del sexo contrario.

40 * Capturas masivas, con lo que se persigue disminuir significativamente la población de insectos, mediante capturas, en trampas, con un semioquímico atrayente. Además del atrayente se puede colocar en las trampas un tóxico para el insecto, un esterilizante sexual, un microorganismo entomopatógeno o simplemente pegamento donde el insecto quede adherido y muera.

45 La baja toxicidad de los semioquímicos, su alta especificidad (su acción está dirigida a una sola especie), la difícil aparición de resistencias y su nulo impacto contaminante, representan notables ventajas frente a los insecticidas convencionales.

50 Para que el empleo de estas sustancias semioquímicas sea eficaz, es necesario disponer de soportes físicos capaces de emitir los semioquímicos de forma controlada y durante el período de tiempo necesario, de tal manera que se consiga una concentración en el aire, capaz de provocar la respuesta deseada en el insecto de forma continuada.

Los emisores deben satisfacer una serie de requisitos para que su uso sea eficaz:

55 * Proporcionar una velocidad de emisión adecuada.

* Permitir una duración de la emisión prolongada.

* Evitar la degradación de los semioquímicos.

60 * No producir residuos contaminantes.

* Ser económicos y tener fácil aplicación.

65 Aunque existen en el mercado gran variedad de soportes emisores: como por ejemplo los tabiques de caucho (Aldrich Co., R.U.; The West Co. Pennsylvania; Arthur H. Thomas Co.; Maavit Products, Tel Aviv, Israel), tubos de polietileno (Shin Etsu Chemical Co. Tokio, Japón), placas de plástico porosas (Hereon Lab. Co. Nueva Jersey, EE.UU.), fibras capilares (Albany International, Massachusetts, EE.UU.), microcápsulas (ICI Agrochemicals, Berks, R.U.), ninguno de estos soportes emisores cumple todos los requisitos antes mencionados.

ES 2 216 489 T3

Se conocen tamices moleculares inorgánicos que se utilizan como vehículos para sustancias semioquímicas por WO-A-9601052, US-A-4170631 AND WO-A-9639824. Aunque dichos vehículos son como tales económicos, los emisores descritos en estas publicaciones no se adaptan fácil y económicamente a diferentes velocidades de liberación y a las necesidades específicas de diferentes semioquímicos.

5

El objeto de esta patente es la preparación y uso de soportes para la emisión controlada de semioquímicos, basada en la modificación de las propiedades físico-químicas de las zeolitas y otros tamices moleculares inorgánicos, de modo que éstas proporcionen una cinética de emisión adaptada a las propiedades específicas de cada feromona.

10 Breve descripción de la invención

El objeto antes descrito se consigue a través de los rasgos establecidos en la reivindicación 1. Los modos de realización de la invención se establecen en las reivindicaciones adjuntas.

15

Los tamices moleculares inorgánicos (TMI), poseen una red compleja formada por un conjunto de micro o meso poros ($\phi > 14 \text{ \AA}$) y cavidades, que proporcionan al conjunto una alta superficie específica y una alta capacidad de adsorción. Los TMI más importantes son las zeolitas; químicamente son aluminosilicatos con el Al en coordinación tetraédrica, que da lugar a una carga negativa que debe ser compensada por cationes intracrystalinos. Otro grupo de TMI son los aluminosilicatos (AIPOs) con Al y P en coordinación tetraédrica formando una red eléctricamente neutra y por tanto sin cationes de compensación y los SAPOs y MAPOs en los que además de aluminio y fósforo se introducen otros elementos tales como Si y metales de transición respectivamente.

20

En las zeolitas, podemos ajustar la fuerza de adsorción modificando la composición química de la red, manteniendo constante la estructura, tal como ocurre cuando se emplean varias faujasitas con diferentes relaciones Si/Al; al modificar esta relación varía el número de centros de adsorción y la fuerza de los mismos. La variación de la relación Si/Al se puede realizar vía síntesis de la zeolita (D.M. Ginger (1992). "The chemistry of NaY crystallization from sodium silicate solutions". Molecular Sieves. 1:6-30) o post síntesis, principalmente mediante tratamientos con vapor.

25

Otra variable que nos permite ajustar la fuerza de adsorción, en el caso de las zeolitas, es la modificación de la relación carga/radio de los cationes: al intercambiar un catión por otro con una relación carga/radio menor, aumenta la fracción de carga sobre el puente de oxígeno, aumentando por tanto la interacción de un semioquímico orgánico polar adsorbido en la zeolita. Los intercambios de cationes suelen realizarse mediante tratamiento en fase líquida (A. Cremens (1976) "Ion exchange in zeolites". Molecular Sieves 2:179-193) o en la fase sólida (H.G. Karge (1992). "Modification of zeolites and new routes to ion exchange". Zeolites Microporous Solids: Synthesis, structure and reactivity. 273-290). De este modo, se puede variar también la fijación mediante lipófilos, para feromonas de baja polaridad.

30

Si se trata de zeolitas, en muchos casos, se les puede proporcionar acidez Bronsted con el fin de causar la formación de enlaces de hidrógeno con el semioquímico adsorbido, cuando éste tiene grupos funcionales capaces de formar dichos enlaces, lo cual provoca un aumento de la retención. La introducción de protones se puede realizar por tratamiento ácido (C.V. McDaniel, P.K. Maher (1976). "Zeolite chemistry and catalysis". ACS Monograph. 171: 285-299) o por intercambio con NH_4^+ y calcinación (A.P. Bolton (1976). "Experimental methods in catalytic research". Academic Press: 2: 1-23) o por calcinación directa en muestras que no contienen cationes alcalinos de compensación, sino aminas o cationes de amonio cuaternario.

45

En los TMI podemos controlar la difusión de moléculas a través de la red modificando las dimensiones de poros y cavidades y el tamaño de los cationes de compensación si los hay. Un poro pequeño, pero suficientemente grande como para permitir la entrada del semioquímico, dificulta su difusión y por tanto el semioquímico tendrá menor velocidad de emisión. También se puede controlar la difusión variando el tamaño de los cationes: cuanto mayor es el tamaño menor es la difusión y más lenta es la velocidad de emisión. La modificación del tamaño de poro se puede hacer modificando las condiciones de síntesis del TMI (A. Corma, Q. Kan, M.T. Navarro, J. Pérez-Pariente y F. Rey (1997) "Synthesis of MCM-41 with different pore diameters without addition of auxiliary organics" Chemical Materials. In press).

50

Por otra parte, el hecho de compactar el TMI con el semioquímico adsorbido nos proporciona dos variables más, que no dependen de la naturaleza del TMI, para el control de la cinética:

55

* La presión de compactación: Cuando se compacta a más presión se reduce la cantidad de semioquímico adsorbida en macroporo y se le obliga a difundirse a través de la red para salir al exterior, disminuyendo, por tanto, la velocidad de emisión.

60

* La relación superficie/peso de la forma finalmente obtenida. Si la relación superficie/peso es alta el semioquímico alcanza antes la superficie aumentando la velocidad de emisión.

65

La presente invención según se reivindica presenta un método para preparar soportes para la emisión controlada y duradera de los semioquímicos utilizados en la lucha ecológica contra plagas agrícolas, dadas sus considerables ventajas frente a otros emisores, entre las que cabe destacar:

ES 2 216 489 T3

- * La adaptación a las necesidades de emisión y a las propiedades de cada semioquímico.
- * La capacidad de conseguir períodos de vida útil más prolongados.
- 5 * La nula contaminación que producen, ya que dada su naturaleza química, se incorporan al suelo agrícola.
- * Su facilidad de aplicación ya que pueden ser utilizados en forma de pastilla, granulado, conglomerados o polvos.
- * La posibilidad de compactarlos con distintas configuraciones para adaptarlos a cualquier soporte.

10

Ejemplos

15 A continuación se dan varios ejemplos de modificación de las propiedades físico-químicas de zeolitas con el fin de adaptarlas a cinéticas de emisión determinadas previamente, tomando como patrón alcohol N-decílico, feromona sexual del *Agrotis segeton* y de la *Cydia pomonella*.

La cinética de emisión de los semioquímicos adsorbidos en zeolita se determina según el siguiente método:

20 1. *Impregnación de las zeolitas*: Se realiza añadiendo a la zeolita en polvo una solución del semioquímico en diclorometano y agitando intensamente durante 1 hora, y eliminando posteriormente el diclorometano. Se homogeneiza la zeolita impregnada agitando durante media hora y a continuación se compacta en una prensa para formar pastillas.

25 2. *Aireación y envejecimiento*: Se mantienen las pastillas a 25°C y con aireación controlada durante 45 días. Periódicamente, se determina la cantidad de semioquímico que permanece en las pastillas, mediante extracción en soxhlet con el disolvente adecuado y cromatografía de gases. Las cinéticas obtenidas son de 1er orden.

30 La determinación de la velocidad de emisión puntual se realiza empleando un aireador con termostato, en cuyo interior se coloca una pastilla de TMI impregnada con feromona. Se hace circular una corriente de aire controlada, a una temperatura constante y durante un período de tiempo determinado. Cuando sale, el aire atraviesa un cartucho de adsorbente, generalmente un Sep-pak C₁₈, donde la feromona queda retenida. Posteriormente se extrae el cartucho y se determina la cantidad de feromona emitida por cromatografía de gas-líquido cuantitativa.

Ejemplo 1

35 *Modificación de la relación Si/Al de zeolitas isoestructurales para la emisión controlada de la feromona: alcohol n-decílico.*

Soportes emisores comparados

40 Zeolita XNa, comercial (Al₈₃Si₁₀₉O₃₈₄)]Na₈₃*240 H₂O con relación Si/Al = 1,3).

Zeolita YNa, comercial (Al₅₃Si₁₃₉O₃₈₄)]Na₅₃*240 H₂O con relación Si/Al = 2,6).

45 Zeolita USYNa, modificada (Al₂₈Si₁₆₄O₃₈₄)]Na₂₈*240 H₂O con relación Si/Al = 5,7).

Zeolita USYNa, modificada (Al₁₂Si₁₈₀O₃₈₄)]Na₁₂*240 H₂O con relación Si/Al = 15).

Tratamientos previos

50 Se emplearon zeolita XNa y zeolita YNa (CBV-100) comerciales que fueron tratadas para eliminar restos de acidez, con solución 0,5M de NaCl con una relación líquido/sólido: 6/1, agitando a 80°C durante 6 horas; a continuación, se filtró al vacío y se mantuvo durante 12 horas en una estufa a 100°C.

Preparación de zeolitas con la relación Si/Al adecuada

55

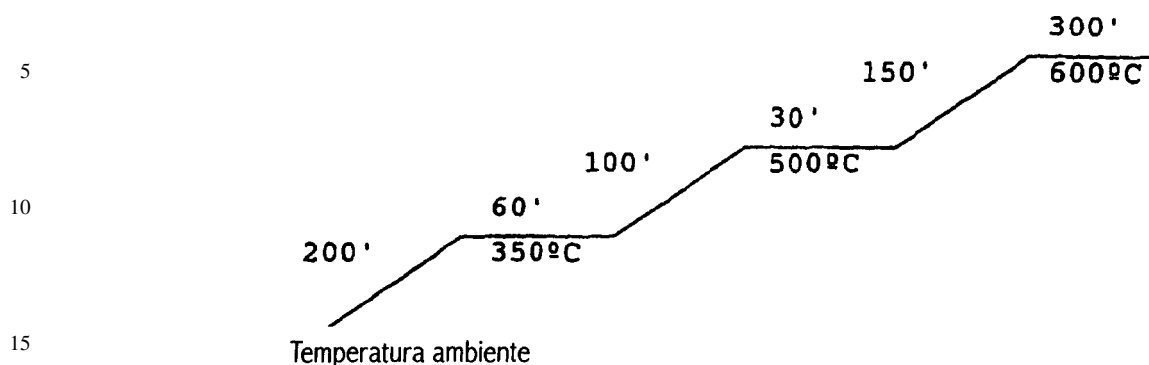
La USY 5,7 se obtiene a partir de la YNa, a través del siguiente método:

60 1. Intercambio de Na⁺ por NH₄⁺ mediante tratamiento con NH₄Cl 2,5 M con relación líquido/sólido : 10/1, a 80°C durante 1 hora con agitación. Se filtra la muestra y se lava con agua a 50°C hasta que desaparecen los cloruros. A continuación, se seca en una estufa a 100°C durante 12 horas. Este tratamiento se lleva a cabo 2 veces.

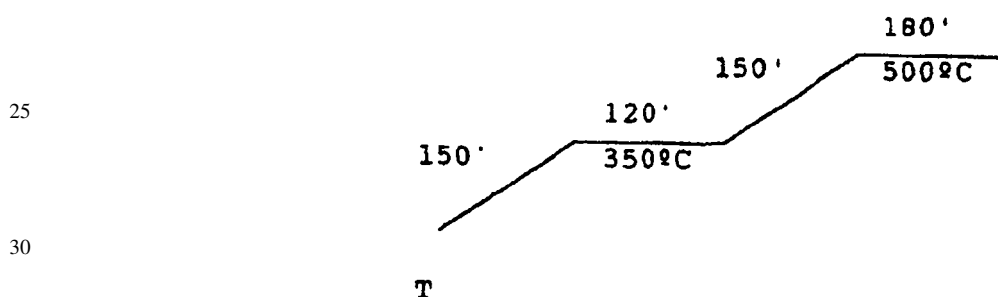
2. Tratamiento hidrotérmico con una atmósfera 100% vapor según el siguiente programa:

65

ES 2 216 489 T3



3. Se realiza un nuevo intercambio como el del paso 1 y se calcina según el siguiente programa:



Se repite la 3ª etapa dos veces.

4. Eliminación de Al fuera de la red. Se trata con hexafluorosilicato amónico 0,4 M mediante perfusión a 80°C, en presencia de AcNH₄ durante 4 horas y se lava extrayendo el Al fuera de la red. Se seca el sólido en una estufa a 80°C durante 2 horas. El análisis químico da una relación Si/Al de 5,7 con una eliminación del 88% del Al fuera de la red y la difracción de rayos X muestran la conservación de la cristalinidad en relación con YNa (CBV-100).

5. Finalmente, se intercambia la USY amónica con Na⁺ mediante tratamiento con NaCl 0,5 M con relación líquido/sólido: 6/1 a 80°C durante 6 horas. Se filtra y se lava hasta que desaparecen los cloruros. El análisis químico muestra un intercambio del 85%.

Se obtiene la USY 15 como la 5,7 pero repitiendo la calcinación descrita en el paso 2, con una temperatura final de 750°C.

En la figura 1 se presentan las cinéticas obtenidas: *Influencia de la relación Si/Al sobre la cinética de emisión*. Se observa el aumento de retención cuando aumenta la relación Si/Al. El aumento de la relación Si/Al significa disminución de la polaridad. Se lleva a cabo el ensayo con una carga inicial de 8 mg de feromona /g de zeolita y pastillas de 13 mm ϕ , de un peso compactado de 0,55 g y a una presión de 3T/cm².

Ejemplo 2

Modificación de la acidez Bronsted de zeolitas isoestructurales y con la misma relación Si/Al para la emisión controlada de la feromona: alcohol n-decílico

Soportes emisores comparados

Zeolita YNa, comercial (Al₅₃Si₁₃₉O₃₈₄]Na₅₃*240 H₂O)

Zeolita YHNa 10% modificada (Al₅₃Si₁₃₉O₃₈₄]Na_{47,7} H_{5,3}*240 H₂O)

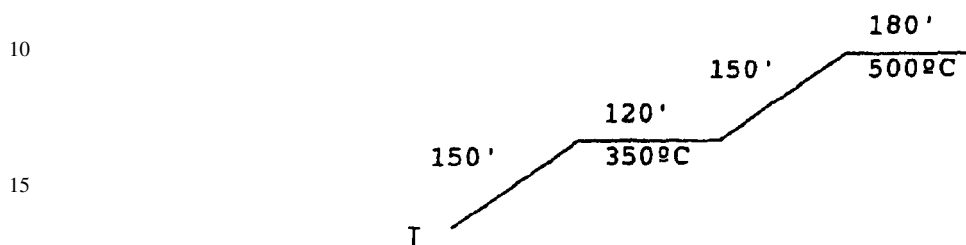
Zeolita YHNa 50% modificada (Al₅₃Si₁₃₉O₃₈₄]Na_{26,5} H_{26,5}*240 H₂O)

Zeolita YHNa 80% modificada (Al₅₃Si₁₃₉O₃₈₄]Na_{10,6,7} H_{42,4}*240 H₂O)

ES 2 216 489 T3

Preparación de zeolitas con la acidez adecuada

Se somete la zeolita YNa a intercambio de Na por H, mediante el tratamiento con NO_3NH_4 0,5 M con relación líquido/sólido: 6/1 durante 6 horas a 80°C y agitación. Se lava la muestra y se seca durante 12 horas a 100°C. Se calcina la muestra en mufla siguiendo el siguiente programa de calentamiento:



Con este primer tratamiento (intercambio + calcinación) se obtiene un intercambio de 50%, dos repeticiones de este tratamiento sobre YHNa al 50% conducen al 80% del intercambio. Para obtener YHNa 10% se lleva a cabo el tratamiento descrito pero empleando NO_3NH_4 0,2 M en lugar de 0,5M. Los % de intercambio se determinan por análisis químico mediante absorción atómica. Se obtienen espectros de difracción con rayos X sobre la muestra que indican la conservación de cristalinidad.

En la figura 2 se presentan las cinéticas obtenidas: *Influencia de la acidez sobre la cinética de emisión*. Se produce una clara correlación entre la acidez de la zeolita y la cinética: cuanto mayor es la acidez, más lenta es la cinética. El ensayo se realiza con una carga inicial de 8 mg de feromona/g de zeolita. Se utilizan pastillas de 13 mm ϕ , un peso de 0,6 g y una relación superficie/peso: 6,7 cm^2/g . La presión de compactación es de 3T/ cm^2 .

Ejemplo 3

Modificación del catión de compensación de zeolitas isoestructurales y con la misma relación Si/Al, para la emisión controlada de la feromona: alcohol n-decílico

Soportes emisores comparados

* Zeolita XN ($[\text{Al}_{83}\text{Si}_{109}\text{O}_{384}]\text{Na}_{83} \cdot 240 \text{H}_2\text{O}$)

* Zeolita XNaCs al 40% en Cs ($[\text{Al}_{83}\text{Si}_{109}\text{O}_{384}]\text{Na}_{43,2}\text{Cs}_{39,8} \cdot 240 \text{H}_2\text{O}$),

Tratamientos previos

Se utiliza zeolita XNa comercial, que es tratada para eliminar restos de acidez a través del mismo método que el descrito en el ejemplo 1.

Preparación de zeolitas con el catión adecuado

Se somete la zeolita XNa, libre de acidez a un proceso de intercambio de Na por Cs. Se trata la solución 1M de CICs, con una relación líquido/sólido: 10/1, a 80°C durante 1 hora, con agitación. Se lava hasta que desaparecen los cloruros. Se seca en una estufa a 100°C durante 12 horas. Se repite el intercambio por segunda vez. El análisis químico indica un intercambio del 40%.

En la figura 3 se muestran las cinéticas obtenidas: *Influencia del catión de compensación sobre la cinética de emisión*. Al disminuir la relación carga/radio del catión de compensación aumenta la retención. Se lleva a cabo el ensayo con una carga inicial de 8 mg de feromona/g de zeolita. Se utilizan pastillas de 13 mm ϕ , un peso de 0,5 g, compactadas con presión de 3T/ cm^2 .

Ejemplo 4

Modificación del tamaño de poro en AIPOs, para la emisión controlada del semioquímico trimedlure

Soportes emisores comparados

* AlPO_411 ($[\text{Al}_{20}\text{P}_{20}\text{O}_{80}]$); poro 6,3 x 3,9 Å

* AlPO_45 ($[\text{Al}_{12}\text{P}_{12}\text{O}_{48}]$); poro 7,3 Å

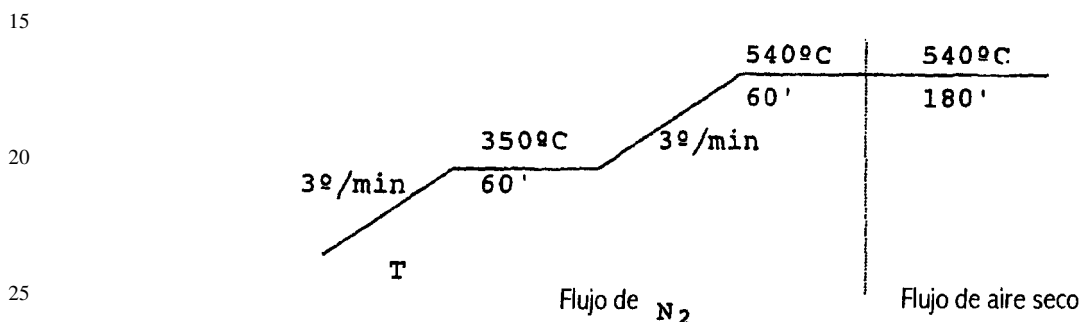
ES 2 216 489 T3

* VP15 ($[Al_{18}P_{18}O_{72}]$); poro 21,1 Å

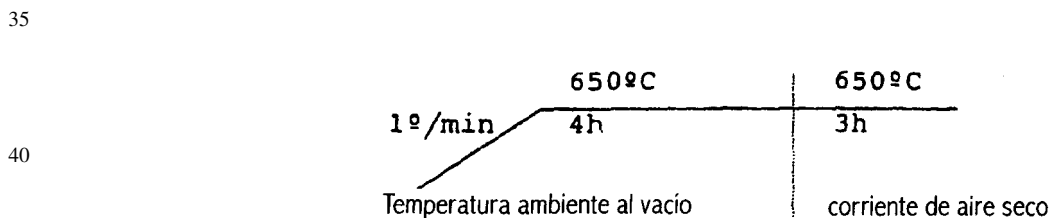
Preparación de AIPOs con el tamaño de poro adecuado

5 * AIPO₄11: El gel de síntesis se forma con alúmina hidratada (Catapal B 73,7% en Al₂O₃), H₃PO₄ 85% y dipropilamina. Después de agitar, se somete a tratamiento en un autoclave, durante 16 horas a 195°C. Finalmente, se calcina la muestra durante 1 hora a 540°C, en una corriente de N₂ y durante 3 horas, a la misma temperatura, en una corriente de aire seco.

10 * AIPO₄ 5: El gel de síntesis se forma con alúmina hidratada (Catapal B 73,7% en Al₂O₃), H₃PO₄ 85% y trimetilamina. Después de envejecimiento y agitación se somete a tratamiento en un autoclave, durante 25 horas a 190°C y 23 horas a 170°C. Después de lavar la muestra, se somete al siguiente programa de calcinación:



30 * VP15: Se forma el gel de síntesis con alúmina hidratada (Catapal B 70% en Al₂O₃), H₃PO₄ 85% y dipropilamina. Después de agitar, se somete al siguiente tratamiento en un autoclave: partiendo de la temperatura ambiente y mediante una rampa de 2°C/min, se alcanzan los 140°C, en los que la muestra permanece durante 3 horas. Después de varias decantaciones se separa el producto y se somete al siguiente programa de calcinación:



45 En la figura 4 se muestran las cinéticas obtenidas: *Influencia del tamaño de poro sobre la cinética de emisión*. Al disminuir el tamaño de poro la cinética se hace más lenta. El ensayo se realiza con carga inicial de 140 mg de semioquímico/g de AIPO. Se utilizan pastillas de 5 mm φ, un peso de 0,1 g, compactadas con presión de 3T/cm².

Ejemplo 5

Modificación de la presión de compresión en zeolitas para la emisión controlada de la feromona: alcohol n-decílico

Soporte emisor

55 Zeolita YHNa 80%, modificada ($[Al_{53}Si_{164}O_{384}]Na_{10,6}H_{42,4} \cdot 240 H_2O$).

Tratamientos previos

60 La zeolita YHNa 80% se obtiene a partir de la zeolita YNa (CBV-100), a través del método descrito en el ejemplo 2.

Preparación de zeolitas con la presión de compresión adecuada

65 Se preparan dos sistemas de zeolita YHNa 80%- feromona y se comprimen formando pastillas, a dos presiones diferentes (3 y 10 T/cm²).

En la figura 5 se presentan las cinéticas obtenidas: *Influencia de la presión de compresión sobre la cinética de emisión*. Se obtiene un aumento de la retención con el aumento de la presión de compresión. El ensayo se realiza con

ES 2 216 489 T3

una carga inicial de 8 mg de feromona /g de zeolita. Se utilizan pastillas de 5 mm ϕ , un peso de 0,07 g con una relación superficie/peso de 10,9 cm²/g.

Ejemplo 6

5 *Modificación de la relación superficie/peso de los comprimidos de zeolita para la emisión controlada de la feromona: alcohol n-decílico*

Soporte emisor

10 Zeolita YHNa 80%, modificada, ([Al₅₃Si₁₆₄O₃₈₄]Na_{10,6} H_{42,4}*240 H₂O).

Tratamientos previos

15 Se obtiene la zeolita YHNa 80% a partir de la zeolita YNa (CBV-100) mediante el método descrito en el ejemplo 2.

Preparación de comprimidos de zeolita con la relación superficie/peso adecuada

20 Se preparan dos sistemas zeolitas YHNa 80%-feromona; uno de ellos se comprime formando pastillas de 13 mm ϕ , con relación superficie/peso: 6,7 cm²/g, y el otro se comprime formando pastillas de 5 mm ϕ , con una relación superficie/peso: 10,9 cm²/g. Los dos sistemas se comprimen a la misma presión.

25 En la figura 6 se muestran las cinéticas obtenidas: *Influencia de la relación superficie/peso sobre la cinética de emisión*. Se obtiene un aumento de velocidad de emisión cuando la relación superficie/peso es grande. El ensayo se realiza con carga inicial de 8 mg de feromona/g de zeolita, compactada con presión de 3 T/cm².

Ejemplo 7

30 Modificación de una zeolita comercial para la aplicación de los semioquímicos 2,3- y 2,5-dimetilpiracinas (DMPs) atrayentes de *Ceratitis capitata* (P.S.Baker, P.E. Howse, R.N. Ondarza y J. Reyes (1990). "Field trials of synthetic sex pheromone components of the male mediterranean fruit fly (*Diptera: tephritidae*) insouthern Mexico". Journal of Economic Entomology 86,6:2235-2245), de forma que la cinética de emisión de los DMP sea la adecuada para que la aplicación sea eficaz en un campo de pomelos.

Soportes emisores comparados

35 Zeolita YHNa 50%, Modificada ([Al₅₃Si₁₃₉O₃₈₄]Na_{26,5}H_{26,5}*240H₂O).

40 Tabique de caucho de 8 mm.

Tratamientos previos

La zeolita YHNa 50% se obtiene a partir de la zeolita YNa (CBV-100) a través del método descrito en el ejemplo 2.

Método de aplicación

45 La carga inicial de los emisores es de 10 mg de una mezcla al 50% de 2,3 y 2,5 dimetilpiracina.

50 Se emplean trampas delta amarillas con suelo intercambiable impregnado en pegamento. Las trampas se colocan en árboles alternos (10 m de distancia entre las trampas). Periódicamente, se hace el recuento de las capturas y se recogen los emisores para analizarlos en el laboratorio por extracción y cromatografía gas líquido cuantitativa.

Resultados

55 En la figura 7 se muestran las cinéticas de emisión de los sistemas comparados: *Comparación de la cinética en campo de la zeolita YHNa 50% con el tabique de caucho en la emisión de dimetilpiracinas*. Se aprecia la cinética más suave de la zeolita que mantiene durante más tiempo la actividad. El tiempo de vida útil de la zeolita es de 45 días frente a 8 de los tabiques de caucho. La zeolita captura 3 veces más moscas que los tabiques de caucho.

60

65

REIVINDICACIONES

5 1. Un proceso para la preparación de un emisor para la liberación controlada y durable de una sustancia semioquí-
mica desde un soporte que tiene una red de microporos o mesoporos, y cavidades, seleccionándose el soporte del grupo
que consiste en zeolitas y de tamices moleculares inorgánicos seleccionados entre aluminosilicatos y aluminofosfatos,

10 comprendiendo dicho proceso la adaptación de propiedades físico-químicas del soporte a las características de la
sustancia semioquímica y las necesidades específicas de cinética de liberación, en virtud de lo cual se adaptan las pro-
piedades de dichas sustancias semioquímicas y dichas necesidades específicas de cinética de liberación modificando
al menos una propiedad seleccionada del grupo que consiste en la relación Si/Al, acidez, cationes de compensación,
tamaño de poro, comparación y relación superficie/peso del soporte,

15 en virtud de lo cual, para reducir la velocidad de liberación se somete el soporte a al menos un tratamiento selec-
cionado del grupo que consiste en:

20 aumentar el número y la fuerza de los centros de adsorción del soporte aumentandola relación Si/Al del soporte, e
impregnar el soporte con la sustancia semioquímica,

proporcionar acidez de Bronsted al soporte introduciendo protones en el soporte e impregnar el soporte con una
sustancia semioquímica que tiene grupos funcionales que son capaces de formar uniones de hidrógeno con el soporte,

25 reducir la relación carga de catión/relación de cationes de compensación de radio de un soporte que tiene cationes
de compensación e impregnar del soporte con una sustancia semioquímica polar,

30 reducir los tamaños de poro del soporte, e impregnar el soporte con una sustancia semioquímica,

impregnar el soporte con la sustancia semioquímica y someter el soporte impregnado a compactación aplicando
presión;

35 impregnar el soporte con la sustancia semioquímica y reducir la relación superficie/peso del soporte de sustancia
por compactación.

2. Un proceso según la reivindicación 1 en el que la zeolita se selecciona del grupo que consiste en Zeolita XNa,
zeolita YNa, zeolita USYNa, zeolita YHNa y zeolita XNaCs.

3. Un proceso según la reivindicación 1 en el que el tamiz molecular inorgánico se selecciona del grupo que
consiste en aluminofosfatos, aluminofosfatos de silicio y aluminofosfatos que comprenden metales de transición.

40 4. Un proceso según la reivindicación 1, en el que la sustancia semioquímica es una feromona sexual.

5. Un proceso según la reivindicación 1, en el que la sustancia semioquímica es un alcohol n-decílico.

6. Un proceso según la reivindicación 1, en el que la sustancia semioquímica se disuelve en diclorometano.

45 7. Un proceso según la reivindicación 1, en el que la sustancia semioquímica se selecciona entre 2,3-dimetilpiraci-
na, 2,5-dimetilpiracina y mezclas de ellos.

8. Un proceso según la reivindicación 1, en el que el soporte impregnado se forma en un polvo.

50 9. Un proceso según la reivindicación 1, en el que el soporte impregnado se forma en un granulado.

10. Un proceso según la reivindicación 1, en el que el soporte impregnado se forma en un conglomerado.

55 11. Un proceso según la reivindicación 1, en el que el soporte impregnado se forma en tabletas.

12. Un emisor para la liberación controlada y duradera de una sustancia semioquímica que ha sido preparado según
el proceso de cualquiera de las reivindicaciones 1 a 11.

60 13. Un método de tratamiento de plagas agrícolas utilizando una sustancia semioquímica, incluyendo el método la
aplicación de una cantidad adecuada del emisor preparado según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 13 a plantas
que necesitan dicho tratamiento.

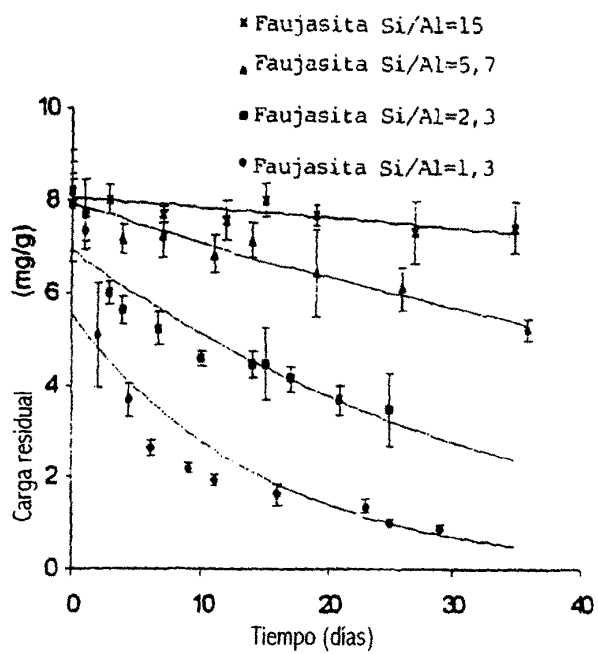


Fig.1

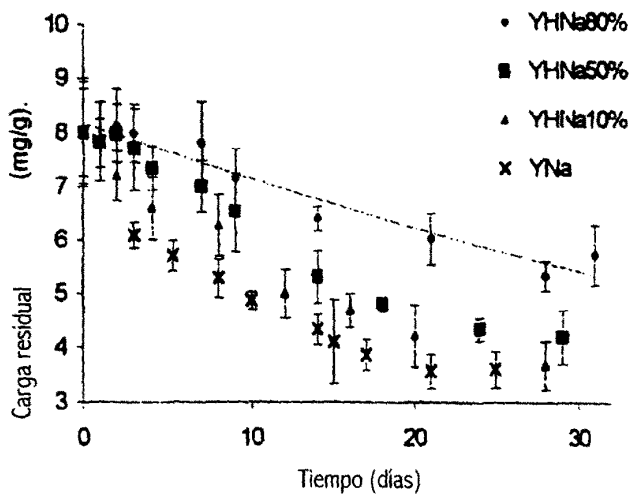


Fig.2

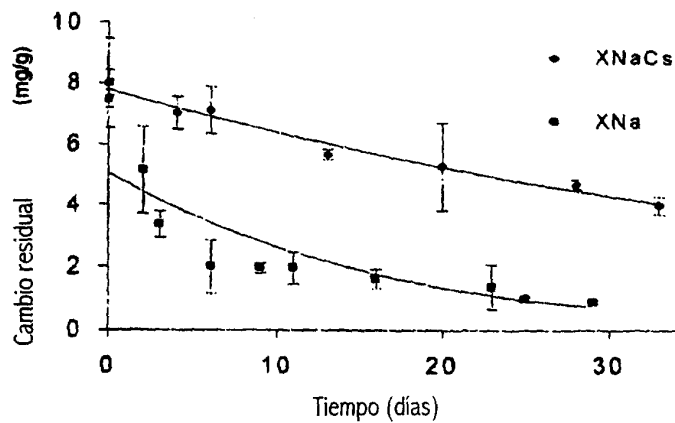


Fig . 3

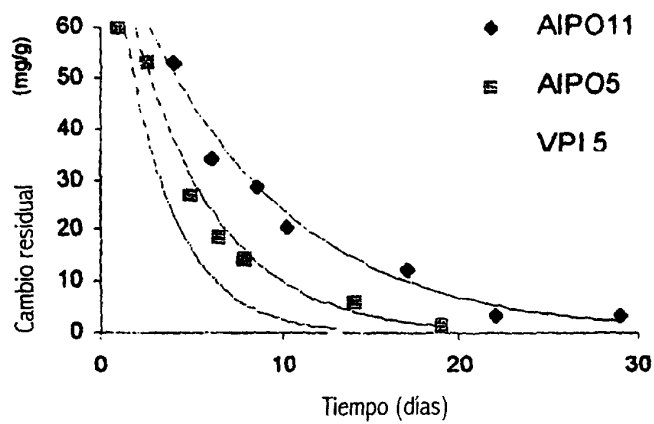


Fig . 4

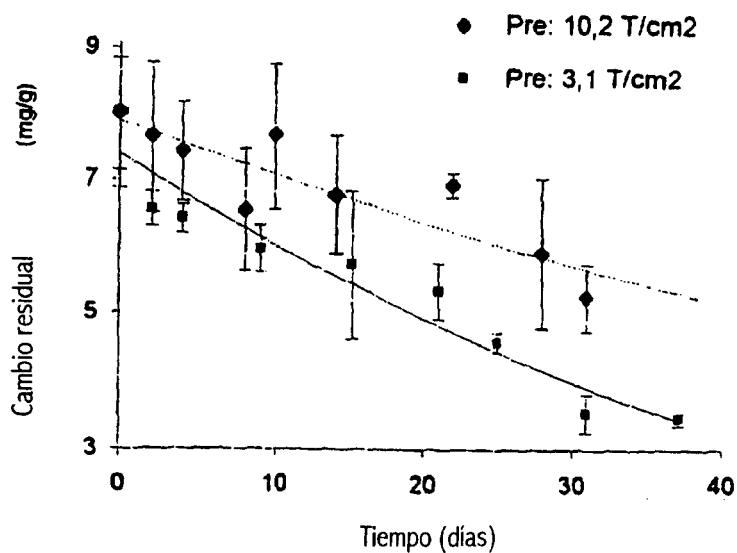


Fig . 5

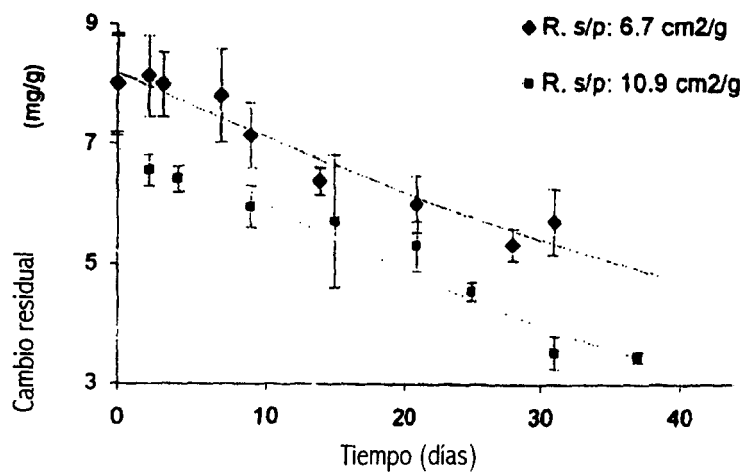


Fig . 6

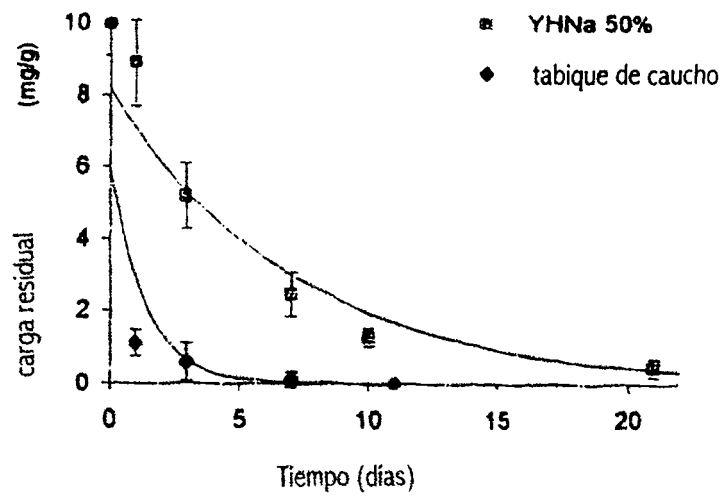


Fig. 7