

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 156 492**

21 Número de solicitud: 009801473

51 Int. Cl.⁷: C01B 33/26

A01N 25/18

12

PATENTE DE INVENCION

B1

22 Fecha de presentación: **08.07.1998**

43 Fecha de publicación de la solicitud: **16.06.2001**

Fecha de concesión: **20.12.2001**

45 Fecha de anuncio de la concesión: **01.02.2002**

45 Fecha de publicación del folleto de patente:
01.02.2002

73 Titular/es:
Universidad Politécnica de Valencia
CTT-Camino de Vera, s/n
46022 Valencia, ES
Consejo Superior de Investigaciones Científicas

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

74 Agente: **No consta**

54 Título: **Procedimiento de obtención de sepiolitas modificadas y uso de sepiolitas en la obtención de emisores de semioquímicos con velocidad de emisión controlada.**

57 Resumen:

Procedimiento de obtención de sepiolitas modificadas y uso de sepiolitas en la obtención de emisores de semioquímicos con velocidad de emisión controlada. En esta patente se presenta un procedimiento de obtención de sepiolitas modificadas así como un método para obtener soportes para la emisión controlada y duradera de los semioquímicos utilizados en la lucha ecológica contra plagas agrícolas, que presenta ventajas notables frente a otros emisores, entre las que cabe destacar:

- La adaptación a las necesidades de emisión y a las propiedades de cada semioquímico.
- La capacidad de conseguir tiempos grandes de vida útil.
- La nula contaminación que producen, ya que por su naturaleza química, se incorporan al suelo agrícola.
- Su facilidad de aplicación ya que pueden ser utilizados en forma de pastilla, granulado o polvo.
- La posibilidad de compactarlos con distintas geometrías para adaptarlos a cualquier soporte.

Aviso: Se puede realizar consulta prevista por el art. 37.3.8 LP.

DESCRIPCION

Procedimiento de obtención de sepiolitas modificadas y uso de sepiolitas en la obtención de emisores de semioquímicos con velocidad de emisión controlada.

Campo de la técnica

La presente invención se refiere a un procedimiento de obtención de sepiolitas modificadas y al uso de sepiolitas en la obtención de emisores de semioquímicos con velocidad de emisión controlada.

Estado de la técnica

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

- Su toxicidad para el hombre 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 predadores naturales de la plaga que se quiere combatir.
- La resistencia desarrollada por los insectos, que obliga a aumentar cada vez más las dosis para mantener la eficacia.

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

La sociedad demanda respeto por el medio ambiente pero a la vez exige calidad en los productos agroalimentarios, lo cual obliga a desarrollar nuevos sistemas de control de plagas apoyados en métodos ecológicos.

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

- La vigilancia, que tiene por objeto detectar la aparición incipiente de plagas, seguir su desarrollo y confirmar su extinción a través del conteo de las capturas que se producen en trampas dotadas de un emisor de semioquímico atrayente.
- La confusión sexual, que busca 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 sexo contrario.
- Las capturas masivas, que persiguen disminuir significativamente la población de insectos, mediante capturas, en trampas,

con un emisor de semioquímico atrayente. Además del atrayente se puede colocar un tóxico para el insecto, un esterilizante, un microorganismo entomopatógeno o simplemente un adhesivo donde el insecto queda fijado y muere.

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

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

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

- Proporcionar la velocidad de emisión adecuada.
- Duración prolongada de la emisión.
- Evitar la degradación de los semioquímicos.
- No producir residuos contaminantes.
- Ser económicos y tener fácil aplicación.

Aunque existen en el mercado gran variedad de soportes emisores; como por ejemplo: los rubber septa (Aldrich Co, UK; The west Co, Pennsylvania; Arthur H. Thomas Co; Maavit Products, Tel Aviv, Israel), los tubos de polietileno (Shin Etsu Chemical Co, Tokyo, Japan), los laminados en plástico poroso (Hercon Lab. Co, New Jersey, USA), las fibras capilares (Albany International, Massachusetts, USA), las microcápsulas (ICI Agrochemicals, Berks, UK), ninguno de estos soportes emisores cumple todos los requisitos antes mencionados.

Objetos de la invención

La presente invención tiene como objeto un procedimiento de obtención de sepiolitas modificadas, mediante una o varias de las técnicas:

- intercambio parcial de cationes,
- modificación de la relación superficie/peso de la geometría de la sepiolita,
- aglomeración de la sepiolita en partículas y preparados por cualquier método y
- modificación de la presión de compactación.

Un segundo objeto de la invención es un procedimiento de obtención de emisores para la emisión controlada y duradera de semioquímicos, que comprende el uso de sepiolitas naturales, o sepiolitas modificadas según el procedimiento anterior.

Un tercer objeto de la invención es el uso de sepiolitas naturales o modificadas como soportes de emisores de semioquímicos (esterilizantes, insecticidas, inhibidores de hormonas, sin que estas sean limitantes) para el control de plagas, ya sea mediante técnicas de control de población, capturas masivas, confusión sexual o con cualquier tipo de trampas atractivas, y cuya aplicación puede ser en polvo, polvo mojable, granulado o

cualquier forma de conglomerado, ya sean aplicados manualmente o mediante cualquier dispositivo mecánico.

Descripción

La presente invención se refiere en primer lugar a un procedimiento de obtención de sepiolitas modificadas, mediante una o varias de las técnicas:

- intercambio parcial de cationes,
- modificación de la relación superficie/peso de la geometría de la sepiolita,
- aglomeración de la sepiolita en partículas y preparados por cualquier método y
- modificación de la presión de compactación.

En segundo lugar se refiere a un procedimiento de obtención de emisores para la emisión controlada y duradera de semioquímicos, que comprende el uso de sepiolitas naturales, o sepiolitas modificadas según el procedimiento anterior.

Las sepiolitas naturales son silicatos magnésicos cristalinos. Estructuralmente, están formadas por láminas de tetraedros de sílice unidas mediante cationes Mg^{2+} , en coordinación octaédrica (figura 1. *Estructura de la sepiolita natural*). Las láminas forman fibras de longitud comprendida entre 0,5 y 1,5 μ , y a su vez, las fibras se unen entre sí mediante puentes Si-O-Si y carbonatos, formando haces de unos 200 Å de espesor.

Según la presente invención se puede modificar una sepiolita manipulando la capacidad de retención, la cual a su vez se puede regular modificando los cationes superficiales, por ejemplo: sustituyendo el magnesio superficial, que representa el 25 % del total, por cationes mono o bivalentes de los grupos IA y IIA. Dicha técnica de intercambio parcial de cationes comprende tratar una sepiolita natural con un ácido como ácido sulfúrico, o con una base como hidróxido sódico, con posterior filtración y lavado con agua. El nivel de intercambio de cationes de la capa octaédrica que se produce según el procedimiento de la presente invención está entre el 0 y el 40 % del total. En ocasiones se puede llevar a cabo este tratamiento en autoclave a temperatura superior a la temperatura ambiente. Por ejemplo, la sepiolita natural que lleva Mg se puede modificar de modo que una parte del Mg octaédrico se intercambia por protones. Igualmente se puede intercambiar el Mg octaédrico ha parcialmente por Na. En una realización preferida se intercambia el 25 % del Mg por hidrógeno o sodio.

Según el procedimiento de la presente invención se puede modificar una sepiolita manipulando la capacidad de retención del semioquímico modificando la superficie específica de la sepiolita, ya que la fijación de moléculas en la primera capa de adsorción es mucho mayor que la que se produce en la segunda y en capas sucesivas. Se lleva a cabo en este caso una modificación de la capa de adsorción de las sepiolitas y la velocidad de emisión será una función de la cantidad de semioquímico adsorbido.

La superficie específica de una sepiolita está en torno a 200-300 m^2/g , y se puede aumentar hasta más de 500 m^2/g mediante los tratamien-

tos adecuados, en los que se rompen los puentes Si-O-Si. El tamaño del canal en la sepiolita es relativamente pequeño y en su interior existe alta polaridad, originada por el agua de cristalización y los grupos hidroxilo terminales. Las moléculas de semioquímicos habituales presentan dificultades para entrar dentro de los canales, por su tamaño y falta de polaridad, y en consecuencia, la adsorción es superficial, en la mayoría de los casos. En una realización preferida del procedimiento la superficie específica del soporte está comprendida entre 80 y 600 m^2/g según el método B.E.T.

Según la presente invención se puede obtener también una sepiolita modificada mediante la compactación de la sepiolita con el semioquímico adsorbido, lo cual proporciona dos variables más, para el control de la cinética, no dependientes de la naturaleza de la sepiolita: la presión de compactación y la relación superficie/peso, anteriormente mencionada, de la forma finalmente obtenida. El resultado del aumento de presión de compactación es un aumento de la retención de semioquímico.

Otra de las técnicas según la presente invención para obtener una sepiolita modificada es mediante la aglomeración del soporte en partículas y preparados por prensado, spray-drying o cualquier otro método conocido, conteniendo o no un elemento ligante o "binder".

Los estudios realizados permiten determinar la influencia de la modificación de las variables físico-químicas de las sepiolitas sobre la velocidad de emisión de sustancias adsorbidas. Por lo tanto, se pueden realizar modificaciones graduales de éstas variables para adaptar las sepiolitas a las características de los semioquímicos y a las necesidades de emisión cada tratamiento.

Con los soportes para semioquímicos basados en sepiolitas según la presente invención y su modo de utilización se pueden alcanzar cinéticas de emisión adaptadas a las necesidades de los distintos semioquímicos utilizados en la lucha ecológica contra plagas agrícolas. Los soportes para semioquímicos de la presente invención presentan ventajas notables, frente a otros emisores, tales como:

- La capacidad de conseguir tiempos grandes de vida útil.
- La nula contaminación que producen, ya que por su naturaleza química, se incorporan al suelo agrícola.
- Su facilidad de aplicación ya que pueden ser utilizados en forma de pastilla, granulado o polvo.
- La posibilidad de compactarlos con distintas geometrías para adaptarlos a cualquier soporte.
- La adaptación de[soporte a las propiedades de cada semioquímico y a las necesidades de emisión de cada tratamiento.

La presente invención tiene como objeto también el uso de sepiolitas naturales, o modificadas según el procedimiento descrito, como emisores de cualquier tipo de sustancia que produzca reac-

ción en insectos tales como esterilizantes, insecticidas, inhibidores de hormonas, sin que estas sean limitantes.

Otro objeto de la presente invención es el uso de sepiolitas naturales, o modificadas según el procedimiento descrito, como emisores de sustancias semioquímicas para el control de plagas ya sea con técnicas de control de población, capturas masivas, confusión sexual o con cualquier tipo de trampas atracticidas.

Otro objeto de la presente invención es el uso de sepiolitas naturales o modificadas según el procedimiento descrito, como emisores de sustancias semioquímicas para su aplicación en polvo, polvo mojable, granulado o cualquier forma de conglomerado.

Otro objeto de la presente invención es el uso de sepiolitas naturales o modificadas según el procedimiento descrito, como emisores de sustancias semioquímicas ya sean aplicados manualmente o mediante cualquier dispositivo mecánico.

Otro objeto de la presente invención es el uso de sepiolitas naturales o modificadas según el procedimiento descrito, caracterizándose dicho uso por la modificación simultánea de dos o más de las características descritas de modo que se obtenga la cinética de emisión conveniente de acuerdo con las propiedades de cada sustancia semioquímica y las velocidades de emisión necesarias.

Breve descripción de las figuras

Las figuras mostradas sirven para ilustrar algunos aspectos de la invención:

La figura 1 muestra la *Estructura de la sepiolita natural*,

La figura 2 muestra la *Influencia del catión sobre la cinética de emisión*,

La figura 3 ilustra la *Influencia de la capa de adsorción sobre la cinética de emisión*,

La figura 4 muestra la *Influencia de la presión de compactación sobre la cinética de emisión*, y

La figura 5 muestra la cinética de emisión de los sistemas comparados *Na Mg 25 % frente al bote perforado en la emisión de trimedlure*.

Ejemplos

A continuación se dan varios ejemplos de la utilización de sepiolitas y materiales modificados de la sepiolita, como soporte de semioquímicos, y su adaptación a cinéticas de emisión predefinidas, tomando como semioquímico tipo el trimedlure (4-cloro-2-metilciclohexano-1-carboxilato de tert-butilo, atrayente de la mosca de la fruta, *Ceratitis capitata*)

La cinética de emisión del trimedlure adsorbido en los distintos soportes sepiolíticos obtenidos se determina según el siguiente método:

1. *Impregnación de la sepiolita*: Se realiza añadiendo al material sepiolítico en polvo, una disolución del trimedlure en diclorometano y agitación intensa durante 1 hora, posteriormente se elimina el diclorometano. El material sepiolítico impregnado, se homogeneiza por agitación durante media hora y a continuación se compacta en prensa formando pastillas.

2. *Aireación y envejecimiento*: Las pastillas se mantienen a 25°C y con aireación controlada durante 45 días. Periódicamente se determina la cantidad de trimedlure que permanece en las pastillas, mediante extracción en soxhlet con el disolvente adecuado y cromatografía de gases cuantitativa. Con los datos obtenidos se trazan las curvas de emisión y se determinan las cinéticas correspondientes.

La determinación de la velocidad de emisión puntual se realiza empleando un aireador termostatzado, en cuyo interior se coloca periódicamente la pastilla de material sepiolítico impregnado con trimedlure. Se circula un flujo de aire controlado, con temperatura constante y durante un tiempo determinado. A la salida, el aire atraviesa un cartucho de adsorbente, generalmente un Sep-pak C₁₈, donde el TML queda retenido. Posteriormente se extrae el cartucho y se determina la cantidad de trimedlure emitido, durante el periodo de tiempo medido, mediante cromatografía de gas-líquido cuantitativa.

Ejemplo 1

Modificación de los cationes superficiales en sepiolitas para la emisión controlada del semioquímico trimedlure

Soportes emisores comparados:

Sepiolita Mg (Natural).

Sepiolita H Mg, 25 % en H⁺. El Mg octaédrico ha sido intercambiado parcialmente por H⁺.

Sepiolita Na Mg, 25 % en Na⁺. El Mg octaédrico ha sido intercambiado parcialmente por Na.

Preparación de sepiolitas con los cationes adecuados:

La sepiolita H Mg 25 % se obtuvo partiendo de la sepiolita natural mediante tratamiento con H₂SO₄ 1,3 N, a 50°C, durante 30 min, con posterior filtración y lavado con agua. La cristalinidad de la muestra se confirma mediante difracción de rayos X.

La sepiolita Na Mg 25 % se obtuvo mediante tratamiento de la sepiolita natural con NaOH 1N, a temperatura ambiente, durante 15 minutos y tratamiento en autoclave a 200 °C durante 6 horas, con posterior filtrado y lavado. La cristalinidad de la muestra (70 %), se determina mediante difracción de rayos X.

Las cinéticas obtenidas se presentan en la figura 2: (*Influencia del catión sobre la cinética de emisión*). Se observa la máxima retención (cinética de emisión más favorable cuando el catión de intercambio es Na⁺. La sepiolita H Mg retiene menos trimedlure que la sepiolita Mg. El ensayo se realiza con carga inicial de 140 mg de trimedlure/g de sepiolita y pastillas de 5 mm Ø, de 0,09 g de peso compactadas con presión de 10,2 T/cm².

Ejemplo 2

Modificación de la capa de adsorción

Para una cantidad de trimedlure dada y empleando sepiolitas con distinta superficie específica, se consigue controlar su velocidad de emisión, en función de porcentaje de trimedlure adsorbido

en 1° o en 2° capa de adsorción. Se emplean 420 mg de TML/g de sepiolita como carga inicial.

Soportes emisores comparados:

Sepiolita H Mg 25 % en H⁺. Superficie específica 400 m²/g. Porcentaje de TML en 2° capa: 33 %.

Sepiolita H. Superficie específica 520 m²/g. Porcentaje de TML en 2° capa: 13 %.

Preparación de sepiolitas con la superficie adecuada:

La Sepiolita H Mg 25 % en H, se prepara según el método del ejemplo anterior. La Sepiolita H, se prepara como la sepiolita H Mg 25 % pero empleando H₂SO₄ 4,3N.

Las cinéticas obtenidas se presentan en la figura 3: (*Influencia de la capa de adsorción sobre la cinética de emisión*). Se observa el aumento de retención cuanto mayor es la superficie de adsorción y, por tanto, menor es el porcentaje de trimedlure adsorbido en la segunda capa. El ensayo se realiza con carga inicial de 420 mg de trimedlure/g de sepiolita y pastillas de 5 mm Ø, de 0,09 g de peso. De éste modo, variando la proporción de semioquímico en 1° y 2° capa, puede regularse la cinética de emisión.

Ejemplo 3

Modificación de la presión de compactación de sepiolitas, para la emisión controlada del semioquímico trimedlure

Soportes emisores:

Sepiolita H Mg 25 % impregnada con 140 mg de trimedlure y compactada a las presiones de 3,1 y 10,2 T/cm². Esta sepiolita está descrita en el ejemplo 1.

Las cinéticas obtenidas se presentan en la figura 4: (*Influencia de la presión de compactación sobre la cinética de emisión*). Se observa el aumento de retención cuando aumenta la presión

de compactación. El ensayo se realiza con carga inicial de 140 mg de trimedlure/g de sepiolita y pastillas de 5 mm Ø, de 0,09 g de peso

La comprobación de que las cinéticas obtenidas con las sepiolitas son adecuadas y de larga duración se observa en el siguiente ejemplo.

Ejemplo 4

Comparación de la eficacia (número de capturas y tiempo de vida útil del emisor), en la emisión de trimedlure, de una sepiolita modificada frente al emisor tradicional (bote perforado)

Soportes emisores comparados: Se emplea la sepiolita Na Mg 25 %, descrita anteriormente. Como referencia se emplea el bote de plástico perforado usual.

Método de aplicación

La sepiolita se carga con trimedlure y se forman comprimidos con una presión de 2 T/cm². La carga inicial de las pastillas de sepiolita es de 500 mg de trimedlure, las pastillas son de 2,9 g; el bote también se carga con 500 mg. Se emplean trampas delta amarillas con suelo intercambiable impregnado con pegamento. Las trampas se colocan en arboles alternos (10 m de distancia entre trampas). Periódicamente se cuentan capturas y se recogen los emisores para analizarlos en laboratorio mediante extracción y cromatografía gas líquido cuantitativa.

Las cinéticas de emisión de los sistemas comparados se muestran la figura 5: (*Comparación de la cinética en campo de las sepiolitas Na Mg 25 % frente al bote perforado en la emisión de trimedlure*). Se aprecia la cinética más favorable de la sepiolita Na que captura más mosca y mantiene durante más tiempo la actividad. Se obtiene un tiempo de vida útil (periodo de eficacia) de 185 días para la sepiolita Na. El bote resulta claramente inferior, con una vida útil de 132 días.

REIVINDICACIONES

1. Procedimiento de obtención de sepiolitas modificadas **caracterizado** porque comprende una o varias de las siguientes etapas:

- un intercambio parcial de los cationes de la capa octaédrica de la sepiolita por cationes alcalinos o alcalinotérreos,
- la aglomeración de la sepiolita en partículas y preparados por prensado, spray drying, o cualquier otro método conocido, conteniendo o no un elemento ligante o "binder",
- modificación de la relación superficie/peso de la geometría de la sepiolita, y
- modificación de la presión de compactación

2. Procedimiento de obtención de sepiolitas modificadas según la reivindicación 1, **caracterizado** porque comprende un intercambio parcial de los cationes de la capa octaédrica de la sepiolita por cationes alcalinos o alcalinotérreos y el nivel de intercambio de cationes de la capa octaédrica oscila entre el 0 y 40% del total.

3. Procedimiento de obtención de sepiolitas modificadas según la reivindicación 1 ó 2, **caracterizado** porque el catión que se intercambia es el magnesio.

4. Procedimiento de obtención de sepiolitas modificadas según la reivindicación 3, **caracterizado** porque el magnesio se intercambia por hidrógeno o sodio.

5. Procedimiento de obtención de sepiolitas modificadas según la reivindicación 1, **caracterizado** porque se modifica la sepiolita mediante la aglomeración de la misma en partículas y preparados por prensado, spray drying, o cualquier otro método conocido, conteniendo o no un elemento ligante o "binder".

6. Procedimiento de obtención de sepiolitas

modificadas según la reivindicación 1, **caracterizado** porque se modifica la relación superficie/peso de la geometría de la sepiolita, y se obtiene una superficie específica del soporte comprendida entre 80 y 600 m²g⁻¹, según el método B.E.T.

7. Procedimiento de obtención de emisores, para la emisión controlada y duradera de sustancias semioquímicas, **caracterizado** porque comprende el uso de sepiolitas modificadas según el procedimiento de cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6.

8. Procedimiento de obtención de emisores, para la emisión controlada y duradera de sustancias semioquímicas, **caracterizado** porque comprende el uso de sepiolitas modificadas simultáneamente mediante dos o más de las técnicas citadas en procedimiento de la reivindicación 1.

9. El uso de sepiolitas naturales, o modificadas según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6, como emisores de cualquier tipo de sustancia que produzca reacción en insectos tales como esterilizantes, insecticidas, inhibidores de hormonas, sin que estas sean limitantes.

10. El uso de sepiolitas naturales, o modificadas según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6, como emisores de sustancias semioquímicas para control de plagas ya sea con técnicas de control de población, capturas masivas, confusión sexual o con cualquier tipo de trampas atracticidas.

11. El uso de sepiolitas naturales o modificadas según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6, como emisores de sustancias semioquímicas ya su aplicación sea en polvo, polvo mojable, granulado o cualquier forma de conglomerado.

12. El uso de sepiolitas naturales o modificadas según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6, como emisores de sustancias semioquímicas ya sean aplicados manualmente o mediante cualquier dispositivo mecánico.

45

50

55

60

65

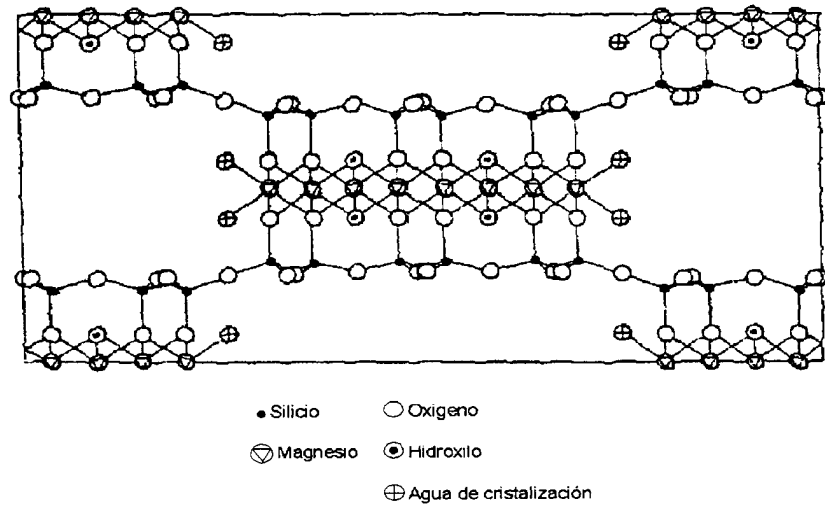


Figura 1.

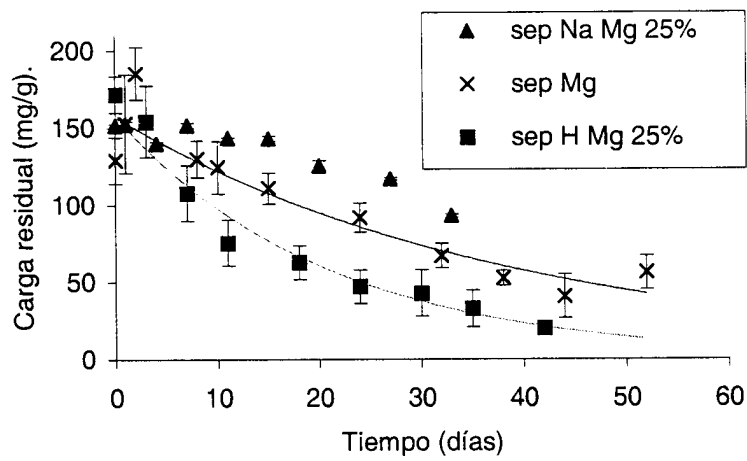


Figura 2

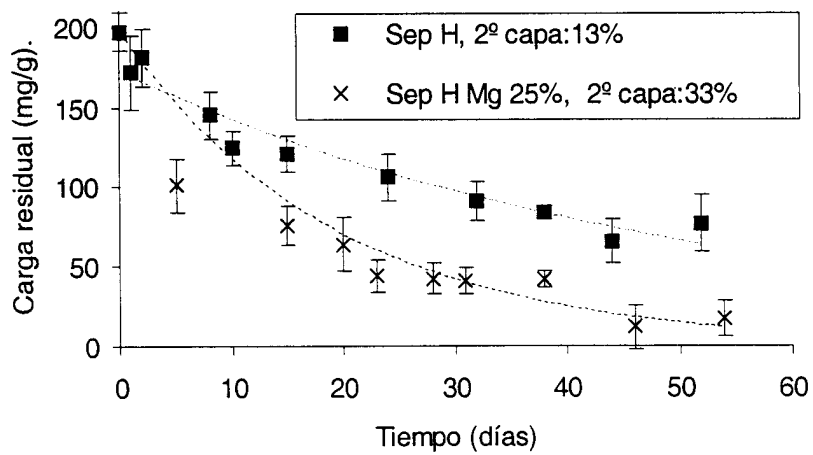


Figura 3

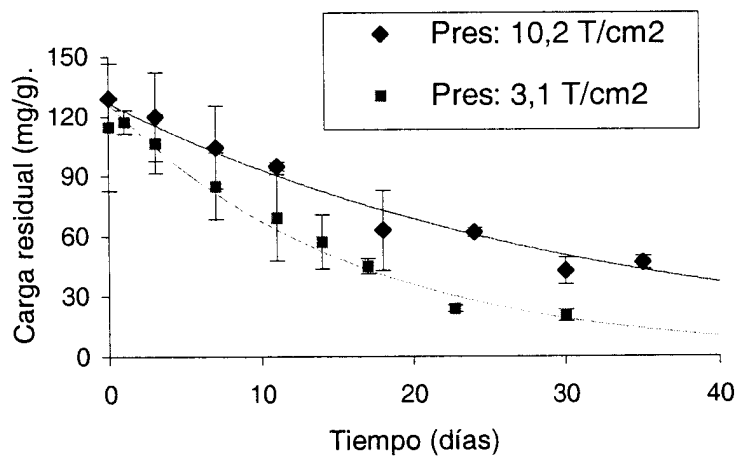


Figura 4

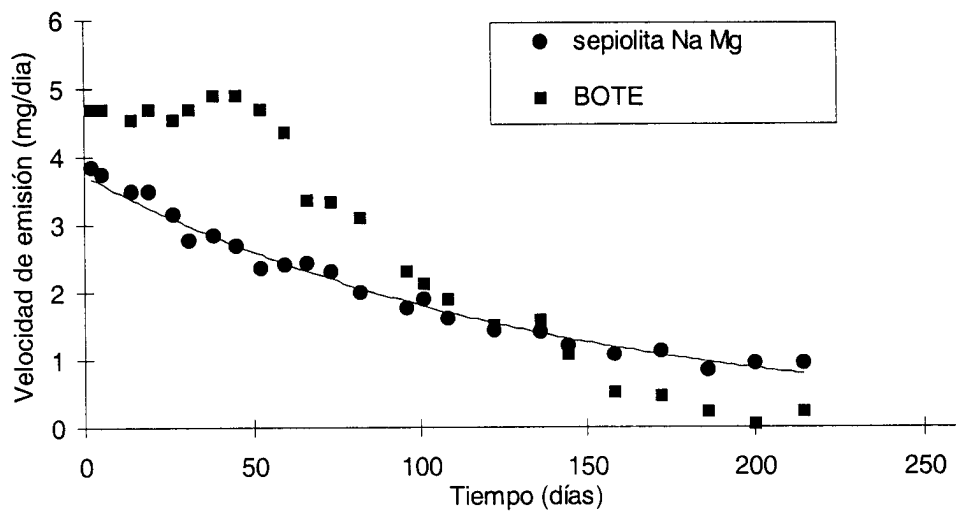


Figura 5



INFORME SOBRE EL ESTADO DE LA TECNICA

⑤ Int. Cl.⁷: C01B 33/26, A01N 25/18

DOCUMENTOS RELEVANTES

Categoría	Documentos citados	Reivindicaciones afectadas
X	WO 9749294 A (DE SANDE MORENO, ALFONSO) 31.12.1997, página 3, líneas 1-8; página 6, línea 8 - página 7, línea 27; ejemplo 1; reivindicaciones 13-18.	1-3,5
X	ES 2041206 A (JUAN JOSE FERNANDEZ MONTREAL) 01.11.1993, página 5, línea 54 - página 9, línea 52; página 12, línea 1 - página 13, línea 60.	1-6
X	JP 57-156320 A (CHIYODA CHEM ENG CONSTR CO) 27.09.1982 (resumen) [en línea] [recuperado el 04.05.2001] Recuperado de: EPO WPI Database	1-6
X	JP 57-136938 A (CHIYODA CHEM ENG CONSTR CO) 24.08.1982 (resumen) [en línea] [recuperado el 04.05.2001] Recuperado de: EPO WPI Database	1-6
X	JP 57-135715 A (CHIYODA CHEM ENG CONSTR CO) 21.08.1982 (resumen) [en línea] [recuperado el 04.05.2001] Recuperado de: EPO WPI Database	1-6
X	JP 54-033503 A (CHIYODA CHEM ENG CONSTR CO) 12.03.1979 (resumen) [en línea] [recuperado el 04.05.2001] Recuperado de: EPO WPI Database	1-6
X	JP 54-031099 A (CHIYODA CHEM ENG CONSTR CO) 07.03.1979 (resumen) [en línea] [recuperado el 04.05.2001] Recuperado de: EPO WPI Database	1-6

Categoría de los documentos citados

X: de particular relevancia

Y: de particular relevancia combinado con otro/s de la misma categoría

A: refleja el estado de la técnica

O: referido a divulgación no escrita

P: publicado entre la fecha de prioridad y la de presentación de la solicitud

E: documento anterior, pero publicado después de la fecha de presentación de la solicitud

El presente informe ha sido realizado

para todas las reivindicaciones

para las reivindicaciones n.º:

Fecha de realización del informe
07.05.2001

Examinador
A. Amaro Roldán

Página
1/2



OFICINA ESPAÑOLA
DE PATENTES Y MARCAS
ESPAÑA

- ① ES 2 156 492
② N.º solicitud: 009801473
③ Fecha de presentación de la solicitud: 13.07.1998
④ Fecha de prioridad:

INFORME SOBRE EL ESTADO DE LA TÉCNICA

⑤ Int. Cl.⁷: C01B 33/26, A01N 25/18

DOCUMENTOS RELEVANTES

Categoría	Documentos citados	Reivindicaciones afectadas
A	ES 2036942 A (CONSEJO SUPERIOR DE INVESTIGACIONES CIENTIFICAS UNIVERSIDAD POLITECNICA VALENCIA) 01.06.1993	1-6
A	US 4323556 A (A. DAL-MORO et al.) 06.04.1982	7-12
A	WO 8704591 A (FERMONE CHEMICAL INC) 13.08.1987	7-12
A	US 5035886 A (P.M. CHAKRABARTI et al.) 30.07.1991	7-12

Categoría de los documentos citados

X: de particular relevancia

Y: de particular relevancia combinado con otro/s de la misma categoría

A: refleja el estado de la técnica

O: referido a divulgación no escrita

P: publicado entre la fecha de prioridad y la de presentación de la solicitud

E: documento anterior, pero publicado después de la fecha de presentación de la solicitud

El presente informe ha sido realizado

para todas las reivindicaciones

para las reivindicaciones n.º:

Fecha de realización del informe
07.05.2001

Examinador
A. Amaro Roldán

Página
2/2