

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 851 427**

51 Int. Cl.:

A01N 25/04	(2006.01)
A01N 57/20	(2006.01)
A01P 13/00	(2006.01)
A01P 13/02	(2006.01)
A01P 7/02	(2006.01)
A01P 7/04	(2006.01)
A01P 3/00	(2006.01)
A01P 21/00	(2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- 86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **24.09.2015 PCT/EP2015/001895**
- 87 Fecha y número de publicación internacional: **31.03.2016 WO16045795**
- 96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **24.09.2015 E 15770799 (3)**
- 97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **11.11.2020 EP 3197273**

54 Título: **Composiciones pesticidas y uso de las mismas**

30 Prioridad:

25.09.2014 EP 14003320

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
07.09.2021

73 Titular/es:

**BORREGAARD AS (100.0%)
Hjalmar Wessels vei 6
1721 Sarpsborg, NO**

72 Inventor/es:

**ROSENBERG READ, MARIANNE;
ØVREBØ, HANS HENRIK y
DE RUITER, HANS**

74 Agente/Representante:

ARIAS SANZ, Juan

Observaciones:

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

ES 2 851 427 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

Composiciones pesticidas y uso de las mismas

5 La presente invención se refiere a una composición pesticida que comprende al menos un compuesto pesticida, al menos un tensioactivo y al menos una celulosa microfibrilada como se define en la reivindicación 1.

10 La presente invención también se refiere al uso de tal composición pesticida, como se define en la reivindicación 15, para controlar el crecimiento indeseado de plantas, ataque indeseado por insectos o ácaros, hongos, y/o para la regulación del crecimiento de plantas.

Antecedentes de la invención

15 Los pesticidas, en particular los herbicidas, insecticidas y fungicidas se usan mucho en la industria agrícola. Un interés particular en este campo es el desarrollo y uso de *adyuvantes* en la industria agroalimentaria.

20 El documento WO 2013/184516 divulga composiciones pesticidas que tienen una alta concentración de un herbicida soluble en agua, así como un pesticida sólido insoluble en agua, por ejemplo, el herbicida penoxsulam. Las composiciones son, entre otras cosas, estables tras el almacenamiento en varios entornos térmicos y muestran resistencia aumentada al asentamiento de las partículas sólidas y/o resistencia aumentada a la degradación química del pesticida insoluble en agua.

25 El documento US 5 580 974 divulga oxixelulosa microfibrilada adecuada para uso como un soporte en productos agrícolas, cosméticos y farmacéuticos tópicos y transdérmicos, y como un aglutinante y disgregante en la fabricación de comprimidos, se prepara por la oxidación de materiales celulósicos con sales de persulfato en agua, con o sin la presencia de un ácido inorgánico acuoso, o en ácido acético glacial o acuoso.

30 El documento US 5 405953 divulga un método de hacer oxixelulosa microfibrilada que comprende: hacer reaccionar una mezcla que comprende una sal persulfato y un material celulósico suspendido a una temperatura eficaz para convertir el material celulósico en oxixelulosa microfibrilada.

35 Los *adyuvantes* se usan extensamente en combinación con sustancias agroquímicas, en particular pesticidas, con el fin de aumentar la actividad o mejorar de otra manera las propiedades de la sustancia agroquímica. Un adyuvante para sustancias agroquímicas es un compuesto que aumenta la actividad biológica de la sustancia agroquímica sin tener una significativa actividad (biológica) en sí mismo. Entre otros, el uso de adyuvantes puede reducir la deriva del spray, mejorar la humidificación de las hojas de la planta o aumentar la absorción de la sustancia agroquímica en las hojas de las plantas.

40 Los *tensioactivos* son un ejemplo para adyuvantes usados para pesticidas. Los tensioactivos reducen la tensión superficial de la solución de pesticida, en particular la solución de rociado, y mediante ello mejoran, entre otros, la humidificación de la planta diana y la resistencia a la lluvia y reducen el "rebote" de las gotitas. Es importante controlar estas propiedades con el fin de asegurar que tanto pesticida como sea posible alcanza y permanece en las hojas de las plantas y se distribuye uniformemente. Algunos tensioactivos también son capaces de alterar la permeabilidad de la cutícula de las hojas, o interactuar con los pesticidas y ayudar a la absorción de la sustancia agroquímica a través de las hojas de las plantas.

50 Entre las potenciales desventajas de usar tensioactivos, en particular a mayores concentraciones, está el hecho de que los tensioactivos con frecuencia forman una espuma, en particular a mayores concentraciones de tensioactivo, que puede afectar negativamente al proceso de preparar y aplicar la solución de spray. Muchos tensioactivos comúnmente usados también son irritantes que pueden ser dañinos para seres humanos y/o el medio ambiente.

55 En general, un objetivo importante es reducir la toxicidad y el impacto medioambiental de los adyuvantes. Un reto es encontrar tensioactivos que sean tanto muy eficaces como no dañinos para la persona que aplica el pesticida o el medio ambiente.

60 Como un ejemplo, se sabe que los tensioactivos basados en etoxilato de amina de sebo están entre los adyuvantes más eficaces para glifosato, el herbicida número uno a nivel mundial. Los etoxilatos de amina de sebo ayudan a la absorción de glifosato a través de las hojas de las plantas y mejoran la humidificación de las hojas de las plantas. Sin embargo, puesto que los etoxilatos de amina de sebo también son irritantes y dañinos para medio ambiente acuático, hay una necesidad de encontrar un sustituto para estos tensioactivos.

65 Hay tensioactivos, que son más respetuosos con el medio ambiente que los etoxilatos de amina de sebo y producen buenas propiedades de humidificación. Sin embargo, estos tensioactivos no aumentan significativamente la absorción de la sustancia agroquímica a través de las hojas de las plantas.

Por tanto, es un objeto de la presente invención proporcionar un nuevo tipo de adyuvantes medioambientalmente compatibles para composiciones pesticidas, en particular composiciones herbicidas, que tengan propiedades de humidificación y/o absorción mejoradas frente a adyuvantes conocidos de la técnica.

5 Compendio de la invención

El objeto mencionado anteriormente y otros objetos se alcanzan por la composición de la reivindicación 1, así como el método y el uso de las reivindicaciones 14 y 15, respectivamente.

10 En particular, la presente invención se refiere a una composición pesticida que comprende:

- i) al menos un compuesto pesticida,
- ii) al menos una celulosa microfibrilada, y
- iii) al menos un tensioactivo,

15 en donde la materia prima para la al menos una celulosa microfibrilada no es celulosa de origen bacteriano, y en donde la cantidad de la celulosa microfibrilada en dicha composición es desde el 0,001%-0,1% en peso.

20 Además, la presente invención se refiere a un método para preparar una composición pesticida que comprende las etapas de mezclar al menos un pesticida, al menos un tensioactivo y al menos una celulosa microfibrilada, según la reivindicación 14.

La presente invención también se refiere al uso de una celulosa microfibrilada como un adyuvante en la composición pesticida de cualquiera de las reivindicaciones 1 a 13.

25

Descripción detallada de la invención

A continuación, la invención se describe con referencia a las figuras adjuntas, en donde:

30 La **figura 1** muestra la eficacia de glifosato sobre plantas de hierba mora para diferentes concentraciones de un primer tensioactivo (laurato de sacarosa) y CMF ("peso fresco al 100% equivale al peso fresco de la planta *sin tratar*);

La **figura 2** muestra la eficacia de glifosato sobre plantas de hierba mora para diferentes concentraciones de un segundo tensioactivo (alcohol graso etoxilado) y CMF;

35 La **figura 3** muestra la eficacia de glifosato sobre plantas de hierba mora para diferentes concentraciones de un tercer tensioactivo (derivado de poliglicerol) y CMF;

40 La **figura 4** muestra la eficacia de glifosato sobre plantas de trigo de invierno para varias combinaciones de diferentes tensioactivos y CMF.

45 Celulosa microfibrilada (CMF) como se usa en la composición reivindicada y en el significado de la presente invención se refiere a fibras de celulosa de varios orígenes, excepto de origen bacteriano, en las que la longitud y/o el diámetro de la fibra se reduce frente a la longitud/diámetro de fibra de la fibra original. En particular, CMF según la presente invención es celulosa en forma de fibra que se ha sometido a un tratamiento mecánico con el fin de aumentar la superficie específica de la fibra y reducir su tamaño en términos de sección transversal y longitud, en donde dicha reducción de tamaño produce un diámetro de fibra en el intervalo de nanómetros y una longitud de fibra en el intervalo de micrómetros. En particular, la celulosa microfibrilada tiene una alta relación dimensional (relación de longitud respecto a diámetro).

50 La CMF se prepara a partir de fibras de celulosa que se desfibrilan usando alta presión o alta fuerza mecánica. Debido a su gran área de superficie y una alta relación dimensional, la celulosa microfibrilada se ve como que tiene una buena capacidad para formar redes rígidas. La gran área de superficie de la CMF y la alta cantidad de grupos hidroxilo accesibles produce que la CMF tenga alta capacidad de contener agua. El término "CMF", según la presente invención, abarca cualquier tipo único de celulosa microfibrilada, excepto de origen bacteriano, así como cualquier mezcla de celulosas microfibriladas estructuralmente diferentes, excepto de origen bacteriano.

55 La celulosa microfibrilada, según la presente invención, puede estar sin modificar con respecto a algunos o todos los grupos funcionales presentes o puede estar físicamente modificada y/o químicamente modificada produciendo grupos neutros o negativamente cargados en la superficie de la microfibrilla, o ambos.

60 La modificación química de la superficie de las microfibrillas de celulosa en la presente invención preferiblemente se alcanza por varias reacciones posibles de los grupos funcionales de la superficie de las microfibrillas de celulosa y más en particular de los grupos funcionales hidroxilo que producen grupos neutros o cargados negativamente en la superficie de la microfibrilla, preferiblemente mediante uno de los siguientes: oxidación, reacciones de siliación, reacciones de eterificación, condensaciones con isocianatos, reacciones de alcoxilación con óxidos de alqueno, o

65

reacciones de condensación o sustitución con derivados de glicidilo. La modificación química puede tener lugar antes o después de la etapa de desfibrilación.

5 Las microfibrillas de celulosa también se pueden modificar por un método físico, ya sea por adsorción en la superficie, o por rociado, o por recubrimiento, o por encapsulación de la microfibrilla. Las microfibrillas modificadas preferidas se pueden obtener por adsorción física de al menos un compuesto. Las microfibrillas se pueden modificar por adsorción física de al menos un compuesto anfifílico. Preferiblemente, las microfibrillas se modifican por adsorción física de al menos un tensioactivo no iónico. El documento EP 2 408 857 describe procesos para preparar CMF modificada en superficie. La modificación física de la superficie de la CMF puede tener lugar antes o después de la etapa de desfibrilación.

10 La *modificación* de la CMF con la ayuda de tensioactivos, que es opcional, es independiente de la mezcla de CMF (modificada o sin modificar) con tensioactivos, que actúan como adyuvantes en una composición pesticida, en el significado de la presente invención.

15 En ciertas formas de realización, la celulosa microfibrilada está libre de sustituyentes catiónicos.

20 Se describe celulosa microfibrilada, entre otros, en los documentos US 4 481 077, US 4 374 702 y US 341 807. Según el documento US 4 374 702 ("Turbak"), la celulosa microfibrilada tiene propiedades distinguibles de celulosas previamente conocidas. La CMF según "Turbak" se produce pasando una suspensión líquida de celulosa a través de un orificio de diámetro pequeño en el que la suspensión se somete a una gran caída de presión y una acción de cizalla de alta velocidad seguido por un impacto de desaceleración de alta velocidad, y repitiendo el paso de dicha suspensión a través del orificio hasta que la suspensión de celulosa se vuelve una suspensión sustancialmente estable. El proceso convierte la celulosa en celulosa microfibrilada sin cambio químico sustancial del material de partida de celulosa.

25 Se describe un proceso mejorado para obtener CMF particularmente homogénea en el documento WO 2007/091942.

30 En principio, la materia prima ("origen") para la CMF según la presente invención puede ser cualquier material celulósico, en particular madera, plantas anuales, algodón, lino, paja, ramio, bagazo (de caña de azúcar), algas adecuadas, yute, remolacha azucarera, cítricos, residuos de la industria de procesamiento alimentario o plantas de energía o celulosa de origen animal, por ejemplo, de tunicados, pero no de origen bacteriano.

35 En una forma de realización preferida, se usan materiales basados en madera como materias primas, ya sea madera blanda o madera dura o ambas. Más preferiblemente, se usa madera blanda como materia prima ya sea un tipo de madera blanda o mezclas de diferentes tipos de madera blanda.

40 La CMF según la presente invención se puede producir según cualquier proceso conocido en la técnica. Preferiblemente, dicho método comprende al menos una etapa de pretratamiento mecánico y al menos una etapa de homogenización. La etapa de pretratamiento mecánico preferiblemente es o comprende una etapa de refinado. Un ejemplo de tal etapa de pretratamiento podría ser la oxidación de los grupos hidroxilo C₆ en la superficie de las microfibrillas a ácidos carboxílicos. Las cargas negativas de los grupos carboxílicos producen repulsión entre las microfibrillas, lo que ayuda a la desfibrilación de la celulosa.

45 El fin de etapa de pretratamiento mecánico según el presente proceso para fabricar CMF es "golpear" la pulpa de celulosa con el fin de aumentar la accesibilidad de las paredes celulares, es decir, aumentar el área de superficie. En el refinador que preferiblemente se usa en la etapa de pretratamiento mecánico, se emplea al menos un disco giratorio. En el mismo, la suspensión de pulpa de celulosa se somete a fuerzas de cizalla entre el al menos un disco giratorio y al menos un disco estacionario.

50 Antes de la etapa de pretratamiento mecánico o químico, o entre las etapas de pretratamiento mecánico o químico, o como la etapa de pretratamiento mecánico, se puede realizar opcionalmente el (pre)tratamiento enzimático de la pulpa de celulosa, preferido para algunas aplicaciones. Con respecto al pretratamiento enzimático junto con la microfibrilación de la celulosa, se cita el contenido respectivo del documento WO 2007/091942.

55 La modificación física de la superficie de las microfibrillas de celulosa puede ocurrir antes de la etapa de pretratamiento mecánico, entre la etapa de pretratamiento mecánico y la etapa de desfibrilación o después de la etapa de desfibrilación.

60 La suspensión de pulpa de celulosa pretratada preferiblemente se pasa a través de un homogenizador (un homogenizador de alta presión o un homogenizador de baja presión) y se somete a una caída de presión al forzar la suspensión de pulpa entre superficies opuestas, preferiblemente orificios. El término "orificio" significa una abertura o una boquilla o una válvula contenida en un homogenizador adecuado para homogenizar celulosa.

65 La CMF según la presente invención se puede someter a al menos una etapa de deshidratación y/o secado. La al menos una etapa de secado se selecciona preferiblemente de liofilización, secado por rociado, en rodillo; secado en un horno de convección, secado rápido o similar. También se puede usar celulosa microfibrilada "nunca secada" y la

celulosa microfibrilada usada en la presente invención podría tener un contenido seco que varía desde el 0,1%-100% antes de que se añada a la composición.

5 La composición pesticida de la presente invención comprende al menos un compuesto pesticida, al menos una celulosa microfibrilada, que no es de origen bacteriano y en una cantidad del 0,001 al 0,1% en peso, y al menos un tensioactivo.

10 En ciertas formas de realización, la cantidad de la celulosa microfibrilada es desde 0,0025%-0,1%, preferiblemente del 0,005%-0,1%, y lo más preferiblemente del 0,01-0,1%.

15 En ciertas formas de realización, la celulosa microfibrilada (CMF) es una CMF sin modificar y/o una CMF químicamente modificada que tiene sustituyentes neutros o negativamente cargados y/o una CMF físicamente modificada.

20 En ciertas formas de realización, la celulosa microfibrilada (CMF) es una CMF sin modificar y/o una CMF químicamente modificada que tiene sustituyentes neutros o negativamente cargados y está presente en una cantidad desde el 0,001-0,1% en peso, preferiblemente del 0,0025%-0,1%, más preferiblemente del 0,01%-0,1%.

25 En ciertas formas de realización, la celulosa microfibrilada (CMF) es una CMF físicamente modificada y está presente en una cantidad desde el 0,001-0,1% en peso, preferiblemente del 0,0025%-0,1%, más preferiblemente del 0,01%-0,1%.

30 Según la presente invención, el término "*pesticida*" se refiere a al menos un compuesto activo seleccionado de los grupos de herbicidas, insecticidas, fungicidas, nematocidas y/o reguladores de crecimiento. Preferiblemente, el pesticida es un herbicida, fungicida, insecticida o un regulador de crecimiento. Más preferiblemente el pesticida es un herbicida.

La invención objeto funciona de una manera particularmente ventajosa para pesticidas hidrofílicos, pero también se puede usar para pesticidas con lipofilicidad intermedia y para pesticidas hidrofóbicos.

35 El significado del término "*hidrofílico*" como se usa según la presente invención es el término definido según el Compendio de Terminología Química de la IUPAC como "*la capacidad de una entidad molecular o de un sustituyente para interactuar con solventes polares, en particular con agua, o con otros grupos polares*".

40 En una forma de realización, el pesticida es un herbicida seleccionado de las siguientes clases y compuestos de herbicidas, que en general se ven como herbicidas hidrofílicos: inhibidores de acetil CoA carboxilasa (ACCase) tal como Quizalofop-P-etil, inhibidores de acetolactato sintasa (ALS) o inhibidores de acetohidroxiácido sintasa (AHAS) tal como Nicosulfuron, inhibidores del fotosistema II tal como Bentazon, inhibidores del fotosistema I tal como Diquat y Paraquat, inhibidores de la biosíntesis de carotenoides tal como Amitrol y Mesotriona, inhibidores de enolpiruvil siquimato-3-fosfato (EPSP) sintasa tal como Glifosato, inhibidores de glutamina sintasa tal como Glufosinato, auxinas sintéticas tal como 2,4-D (ácido y sales), Dicamba, MCPA (ácido y sales) y fluoroxipir.

En una forma de realización el pesticida es un regulador de crecimiento seleccionado de la clase de inhibidores de la biosíntesis de giberelina tal como Daminozida y Cloromequat.

45 En una forma de realización el pesticida es un insecticida seleccionado de la clase de organofosfatos, tal como Acefato.

En una forma de realización el pesticida es un fungicida tal como sulfato de cobre.

50 La cantidad de pesticida usado en la composición pesticida de la presente invención puede variar en un amplio intervalo y depende de varios factores tal como el tipo de pesticida, las condiciones climáticas, especie fúngica, de insecto o vegetal que se va a controlar etcétera.

55 El significado del término "*adyuvante*" usado según la presente invención se entiende que es según la definición de adyuvante dada por la ISAA (Sociedad Internacional para Adyuvantes Agroquímicos): "*Un adyuvante es una sustancia sin propiedades pesticidas significativas, añadido a una composición agrícola para ayudar o modificar la actividad de esta sustancia química*", en donde la función del adyuvante puede ser, entre otras, reducción de emisión, humectación de la planta diana, construcción del depósito de gotas (por ejemplo, humectancia y solubilidad), absorción aumentada del pesticida en la diana, resistencia a la lluvia mejorada, efecto antagonista reducido, superar los problemas de compatibilidad y/o reducción de espuma.

60 El significado de un "*tensioactivo*" según la presente invención es una sustancia que disminuye la tensión de superficie del medio en que está disuelta. Según una forma de realización, el tensioactivo puede ser un tensioactivo catiónico, aniónico, bipolar o no iónico. En una forma de realización preferida, el tensioactivo es un tensioactivo no iónico.

65 En una forma de realización preferida, un tensioactivo según la presente invención disminuye la tensión de superficie del agua (es decir, la tensión de superficie entre el agua y el aire), medido según el artículo "*Reduction of Surface*

Tension by Novel Polymer Surfactants" por K. Ogino et al, Langmuir 6 (1990) páginas 1330 et seq., en al menos el 5%, preferiblemente en al menos el 10%, más preferiblemente en al menos el 15%, más preferiblemente en al menos el 25%, medido a una concentración del tensioactivo en agua que está en el intervalo del 0,1% al 1%.

5 Más preferiblemente, el tensioactivo es un tensioactivo no iónico seleccionado de los siguientes tipos de tensioactivos: etoxilatos de alquilfenoles, etoxilatos de alcoholes, etoxilatos de ácidos grasos, etoxilatos de aminas, compuestos polialquiloxi, ésteres sorbitanos y sus etoxilatos, etoxilatos de aceite de ricino, copolímeros de óxido de etileno/óxido de propileno, copolímeros de alcanol/óxido de propileno/óxido de etileno, alquilpolisacáridos, polialcoholes y polialcoholes etoxilados.

10 Según la presente invención, la cantidad de tensioactivo en la composición es desde el 0,005% al 2%, preferiblemente del 0,01% al 0,1%, más preferiblemente del 0,02-0,5%.

15 En una forma de realización preferida, el tensioactivo es un etoxilato de alcohol, etoxilato de amina, polialcohol, polialcohol etoxilado, etoxilato de aceite de ricino y/o alquilpolisacárido.

La composición pesticida según la presente invención comprende al menos un tensioactivo, pero también puede contener mezclas de diferentes tensioactivos y/o mezclas de tensioactivos con otros adyuvantes.

20 Se encontró sorprendentemente que cuando la CMF, como un adyuvante en una composición pesticida, se combina con un tensioactivo en dicha composición pesticida, la eficacia del pesticida aumenta en comparación a usar solo un tensioactivo como adyuvante y también a usar solo CMF como adyuvante. Se ha encontrado sorprendentemente que al combinar CMF y tensioactivos, se observan efectos sinérgicos y se obtienen composiciones adyuvantes que tienen absorción muy eficaz y que tienen propiedades humectantes mejoradas. Combinar CMF y tensioactivos respetuosos con el medio ambiente produce composiciones adyuvantes muy eficaces y respetuosas con el medio ambiente que pueden sustituir a otros adyuvantes menos respetuosos con el medio ambiente, tal como etoxilatos de amina de sebo.

25 Independientemente del tensioactivo usado, es decir, independientemente de la pregunta de cómo de medioambientalmente crítico puede ser el tensioactivo, usar CMF basada en celulosa, muy medioambientalmente compatible ayuda a reducir la cantidad de tensioactivo que se requiere en la composición global.

30 La composición adyuvante que contiene CMF y al menos un tensioactivo descrita en la presente invención se puede o bien incluir en la formulación pesticida (adyuvante integrado) o añadir a la mezcla en el tanque por el granjero (adyuvante de mezcla de tanque).

35 Sin querer estar vinculado por ninguna teoría, se cree que la CMF actúa como un humectante, es decir, ayuda en mantener el agua en el depósito de gotas más tiempo y aumenta de esta manera el tiempo que el pesticida está disponible para afectar a la peste diana. Esto es especialmente ventajoso para pesticidas hidrofílicos. Para aplicaciones que implican la penetración de las hojas de las plantas por el ingrediente activo, también se cree que la CMF afecta la penetración real de la hoja de la planta, posiblemente atrayendo agua del interior de la hoja a la superficie de la hoja de la planta lo que produce un cambio en las propiedades de la superficie de la hoja de la planta. Esto es, entre otros, importante para los herbicidas hidrofílicos ya que puede ser difícil para los herbicidas hidrofílicos penetrar la superficie lipofílica de las hojas de las plantas.

45 En una forma de realización, la CMF actúa como un humectante para soluciones en spray de pesticidas.

50 En formas de realización ejemplares se encontró que la CMF aumenta la actividad del herbicida glifosato en combinación con tensioactivos basados en laurato de sacarosa, alcohol graso etoxilado y poliglicerol. La CMF aumenta la absorción de glifosato en las hojas de las plantas que tienen cutículas de hoja que es muy difícil que el glifosato penetre, tal como la planta hierba mora. También se encontró que los tensioactivos en la composición aseguran excelentes propiedades de humectación que son importantes en especies de malas hierbas de tipo gramíneas, tal como el trigo de invierno.

Ejemplos

55 Según los siguientes ejemplos, los pesticidas se aplicaron a una dosis que está por debajo que la dosis completamente eficaz ya que entonces es más fácil identificar los efectos del adyuvante a dosis menores. La eficacia de la CMF y los diferentes tensioactivos, solos y en combinación, sobre la eficacia del pesticida se determinó recogiendo las partes aéreas de las plantas herbáceas varias semanas después del tratamiento y determinando el peso "fresco", es decir, el peso al recoger.

60 En los siguientes ejemplos, todos los porcentajes expresados se refieren al % en peso, a menos que se indique de otra manera.

65 Métodos y materiales experimentales

Material vegetal

Se hicieron crecer hierba mora (SOLNI) y trigo de invierno (*Triticum aestivum*, cv. Rektor) en una cámara de crecimiento con 14 h de luz, a temperatura de 19/14 ($\pm 0,5$) °C (día/noche), y en humedad relativa del 70-80% (día/noche). La luz fue proporcionada por lámparas de sodio de alta presión (SON-T), lámparas de mercurio de alta presión (HPI) y tubos fluorescentes para dar 250 $\mu\text{mol m}^{-2} \text{s}^{-1}$ a nivel de la hoja. Las plántulas se hicieron crecer en macetas de plástico de 12 cm de diámetro llenas con una mezcla de arena y tierra para macetas húmica (1:4 en volumen). Las macetas se colocaron en estera con subirrigación, que se humedeció a diario con solución de nutrientes. Después de emerger las plántulas se redujeron a 1 (hierba mora) o 6 (trigo) plantas por maceta. La hierba mora se trató en el estadio de 4 hojas, el trigo se trató en el estadio de 3 hojas. El peso "fresco" de las plantas, respectivamente, se midió 14 días después del tratamiento (hierba mora) o 21 días después del tratamiento (trigo).

Aplicación de pesticida

Las soluciones de pesticida se aplicaron con un rociador con seguimiento de laboratorio con aire a presión que tiene boquillas Teejet TP8003E y que administra 200 l/ha a 303 kPa.

Soluciones de tratamiento

El producto glifosato MON 8717 (480 g/l a.e. sal IPA o 2,84 M sin adiciones) se usó para preparar las soluciones herbicidas. Se usó una tasa subóptima de herbicida, que da en teoría un 0-20% de reducción de crecimiento sin adyuvante. Esto permite una evaluación más fácil de diferencias entre formulaciones/adyuvantes. Para la hierba mora, el glifosato se aplicó a una concentración de 0,6 mM (equivalente a 20,3 g a.e./ha a 200 l/ha), y para el trigo se aplicó a una concentración de 2,4 mM (equivalente a 81,2 g a.e./ha a 200 l/ha).

Tensioactivos

Se usaron tres tipos diferentes de tensioactivos no iónicos en los experimentos:

- Alquilpolisacárido – un tensioactivo basado en laurato de sacarasa
- Etoxilato de alcohol – tensioactivo con una cadena tridecilo y 8 grupos OE de media
- Polialcohol – tensioactivo basado en poliglicerol

Ejemplo 1 (comparativo)

Se aplicó una solución acuosa de glifosato (0,6 mM) a hierba mora. El experimento y la evaluación se realizaron como se ha descrito anteriormente en los métodos experimentales.

Ejemplo 2

Se aplicó una solución acuosa de glifosato (0,6 mM) y CMF (0,02%) a hierba mora. El experimento y la evaluación se realizaron como se ha descrito anteriormente en los métodos experimentales.

Ejemplo 3

Se aplicó una solución acuosa de glifosato (0,6 mM) y tensioactivo basado en laurato de sacarosa (0,02%) a hierba mora. El experimento y la evaluación se realizaron como se ha descrito anteriormente en los métodos experimentales.

Ejemplo 4

Se aplicó una solución acuosa de glifosato (0,6 mM) y tensioactivo basado en laurato de sacarosa (0,25%) a hierba mora. El experimento y la evaluación se realizaron como se ha descrito anteriormente en los métodos experimentales.

Ejemplo 5

Se aplicó una solución acuosa de glifosato (0,6 mM), tensioactivo basado en laurato de sacarosa (0,02%) y CMF (0,02%) a hierba mora. El experimento y la evaluación se realizaron como se ha descrito anteriormente en los métodos experimentales.

Ejemplo 6

Se aplicó una solución acuosa de glifosato (0,6 mM), tensioactivo basado en laurato de sacarosa (0,25%) y CMF (0,02%) a hierba mora. El experimento y la evaluación se realizaron como se ha descrito anteriormente en los métodos experimentales.

Ejemplo 7

Se aplicó una solución acuosa de glifosato (0,6 mM) y tensioactivo basado en etoxilato de alcohol (0,02%) a hierba mora. El experimento y la evaluación se realizaron como se ha descrito anteriormente en los métodos experimentales.

5 **Ejemplo 8**

Se aplicó una solución acuosa de glifosato (0,6 mM) y tensioactivo basado en etoxilato de alcohol (0,25%) a hierba mora. El experimento y la evaluación se realizaron como se ha descrito anteriormente en los métodos experimentales.

10 **Ejemplo 9**

Se aplicó una solución acuosa de glifosato (0,6 mM), tensioactivo basado en etoxilato de alcohol (0,02%) y CMF (0,02%) a hierba mora. El experimento y la evaluación se realizaron como se ha descrito anteriormente en los métodos experimentales.

15 **Ejemplo 10**

Se aplicó una solución acuosa de glifosato (0,6 mM), tensioactivo basado en etoxilato de alcohol (0,25%) y CMF (0,02%) a hierba mora. El experimento y la evaluación se realizaron como se ha descrito anteriormente en los métodos experimentales.

20 **Ejemplo 11**

Se aplicó una solución acuosa de glifosato (0,6 mM) y un tensioactivo basado en poliglicerol (0,25%) a hierba mora. El experimento y la evaluación se realizaron como se ha descrito anteriormente en los métodos experimentales.

25 **Ejemplo 12**

Se aplicó una solución acuosa de glifosato (0,6 mM), un tensioactivo basado en poliglicerol (0,25%) y CMF (0,02%) a hierba mora. El experimento y la evaluación se realizaron como se ha descrito anteriormente en los métodos experimentales.

30 **Ejemplo 13 (comparativo)**

Se aplicó una solución acuosa de glifosato (2,4 mM) a trigo de invierno. El experimento y la evaluación se realizaron como se ha descrito anteriormente en los métodos experimentales.

35 **Ejemplo 14**

Se aplicó una solución acuosa de glifosato (2,4 mM), tensioactivo basado en laurato de sacarosa (0,02%) y CMF (0,02%) a trigo de invierno. El experimento y la evaluación se realizaron como se ha descrito anteriormente en los métodos experimentales.

40 **Ejemplo 15**

Se aplicó una solución acuosa de glifosato (2,4 mM), tensioactivo basado en laurato de sacarosa (0,25%) y CMF (0,02%) a trigo de invierno. El experimento y la evaluación se realizaron como se ha descrito anteriormente en los métodos experimentales.

45 **Ejemplo 16**

Se aplicó una solución acuosa de glifosato (2,4 mM), tensioactivo basado en etoxilato de alcohol (0,02%) y CMF (0,02%) a trigo de invierno. El experimento y la evaluación se realizaron como se ha descrito anteriormente en los métodos experimentales.

50 **Ejemplo 17**

Se aplicó una solución acuosa de glifosato (2,4 mM), tensioactivo basado en etoxilato de alcohol (0,25%) y CMF (0,02%) a trigo de invierno. El experimento y la evaluación se realizaron como se ha descrito anteriormente en los métodos experimentales.

55 **Ejemplo 18**

Se aplicó una solución acuosa de glifosato (2,4 mM), tensioactivo basado en poliglicerol (0,25%) y CMF (0,02%) a trigo de invierno. El experimento y la evaluación se realizaron como se ha descrito anteriormente en los métodos experimentales.

60 **Ejemplo 18**

65 Se aplicó una solución acuosa de glifosato (2,4 mM), tensioactivo basado en poliglicerol (0,25%) y CMF (0,02%) a trigo de invierno. El experimento y la evaluación se realizaron como se ha descrito anteriormente en los métodos experimentales.

Resultados

Tabla 1. Efecto sobre la actividad de glifosato en plantas de hierba mora^a

Ejemplo	Conc. de CMF (%)	Tensioactivo	Conc. de Tensioactivo (%)	Peso fresco comparado con plantas sin tratar (%) ^b
1	-	-	-	80
2	0,02	-	-	60
3	-	Laurato de sacarosa	0,02	92
4	-	Laurato de sacarosa	0,25	74
5	0,02	Laurato de sacarosa	0,02	50
6	0,02	Laurato de sacarosa	0,25	39
7	-	Etoxilato de alcohol	0,02	76
8	-	Etoxilato de alcohol	0,25	52
9	0,02	Etoxilato de alcohol	0,02	42
10	0,02	Etoxilato de alcohol	0,25	40
11	-	Poliglicerol	0,25	55
12	0,02	Poliglicerol	0,25	28

^a Dosis de glifosato, 0,6 mM, ^b peso fresco relativo a las plantas sin tratar, establecido como el 100%.

Los resultados de los experimentos en plantas de hierba mora descritos en los ejemplos se muestran en la tabla 1 y las figuras 1-3. El peso "fresco" de las plantas se midió y comparó con el peso fresco de las plantas tratadas con glifosato solo (ejemplo 1, comparativo). La hierba mora es una planta con cutículas de hojas que son difíciles de penetrar, especialmente para herbicidas hidrofílicos como glifosato. Se ensayaron tres tensioactivos diferentes con celulosa microfibrilada: tensioactivos basados en laurato de sacarosa, etoxilato de alcohol y poliglicerol. Se sabe que el tensioactivo basado en laurato de sacarosa tiene buenas propiedades humectantes, pero no aumenta la absorción de glifosato en las hojas de las plantas. Las buenas propiedades humectantes son importantes en las especies de malas hierbas de tipo gramínea, mientras que para las especies de plantas que tienen cutículas de hojas que son difíciles de penetrar es importante usar un adyuvante que aumente la absorción del herbicida en las hojas de la planta. También se sabe que el tensioactivo basado en laurato de sacarosa es menos irritante y más respetuoso con el medio ambiente que otros tensioactivos normalmente usados como adyuvantes para glifosato, como, por ejemplo, los etoxilatos de amina de sebo.

Los ejemplos 3 y 4 muestran que el tensioactivo basado en laurato de sacarosa tiene poco efecto sobre la absorción de glifosato en las plantas de hierba mora. Sin embargo, como se muestra en el ejemplo 5 y 6 y en la figura 1, al añadir CMF, la actividad aumenta mucho. Hay un fuerte efecto sinérgico cuando se añade CMF a laurato de sacarosa. También es interesante señalar que no se observó actividad para el tensioactivo basado en laurato de sacarosa a una baja concentración (ejemplo 3), mientras que cuando se añade CMF la actividad está casi al mismo nivel que para la mayor concentración de tensioactivo (ejemplo 5). Esto es evidencia adicional para el efecto sinérgico que añadir CMF no solo mejora la absorción del pesticida, sino que también ayuda a reducir la cantidad de tensioactivo necesario.

En general se sabe que los tensioactivos basados en etoxilato de alcohol son buenos agentes humectantes para glifosato y también aumentan la absorción de glifosato en las hojas de la planta a un cierto nivel. La figura 2 muestra el efecto del tensioactivo basado en etoxilato de alcohol solo y en combinación con CMF. Los ejemplos 7 y 8 muestran los resultados para el tensioactivo basado en etoxilato de alcohol y glifosato a dos concentraciones diferentes del tensioactivo. El tensioactivo basado en etoxilato de alcohol reduce el peso fresco más que el tensioactivo basado en laurato de sacarosa (ejemplos 2 y 3). La figura 2 muestra que cuando se añade CMF (ejemplo 9 y 10) la actividad aumenta incluso más. De nuevo es interesante señalar que cuando se añade CMF la cantidad de tensioactivo se podría reducir en un factor de 10 mientras que aún mantiene la misma actividad (ejemplos 7 y 9). Cuando los tensioactivos se usan como agentes humectantes habitualmente se usan a una concentración del 0,25% o mayor.

Los tensioactivos basados en poliglicerol son tensioactivos respetuosos con el medio ambiente y se sabe que son buenos adyuvantes para glifosato. La figura 3 muestra un efecto sinérgico cuando se añade CMF a los tensioactivos basados en poliglicerol. Se observó un buen aumento en la reducción del peso fresco cuando se añadió CMF (ejemplos 11 y 12). La combinación de CMF y un tensioactivo basado en poliglicerol proporciona un adyuvante muy eficaz e incluso más respetuoso con el medio ambiente para glifosato.

Los ejemplos 13 a 18 (tabla 2 y figura 4) muestran el efecto de la CMF y combinaciones de adyuvantes de tensioactivos sobre plantas de trigo de invierno que representa una especie de mala hierba de tipo gramínea que son difíciles de humedecer. La combinación de CMF y tensioactivo también son adyuvantes muy eficaces sobre el trigo de invierno que muestra que este nuevo tipo de adyuvantes también muestran excelentes propiedades humectantes.

Tabla 2. Efecto sobre la actividad de glifosato en trigo de invierno^a

Ejemplo	Conc. de CMF (%)	Tensioactivo	Conc. de tensioactivo (%)	Peso fresco comparado con plantas sin tratar (%) ^b
13	-	-	-	83
14	0,02	Laurato de sacarosa	0,02	43
15	0,02	Laurato de sacarosa	0,25	14
16	0,02	Etoxilato de alcohol	0,02	20
17	0,02	Etoxilato de alcohol	0,25	16
18	0,02	Poliglicerol	0,25	12

^a Dosis de glifosato, 2,4 mM, ^b peso fresco relativo a las plantas sin tratar, establecido como el 100%.

5 Es importante tener adyuvantes que sean versátiles y eficaces en diferentes especies de malas hierbas ya que en el campo habrá muchos tipos diferentes de malas hierbas a ser controladas por glifosato.

10 Al combinar CMF y tensioactivos que son buenos agentes humectantes se obtiene una composición adyuvante que muestra excelentes propiedades tanto humectantes como de absorción. Esto también da la posibilidad de hacer adyuvantes respetuosos con el medio ambiente basados en CMF y tensioactivos verdes que pueden sustituir a los adyuvantes tradicionales y menos respetuosos con el medio ambiente. La posibilidad de reducir la cantidad de tensioactivo comparado con la dosis normalmente requerida también es beneficiosa para el medio ambiente y puede reducir problemas para el agricultor como espuma y problemas de salud y seguridad.

REIVINDICACIONES

1. Composición pesticida que comprende:
- 5 i) al menos un compuesto pesticida,
ii) al menos una celulosa microfibrilada y
iii) al menos un tensioactivo,
- 10 en donde la materia prima para la al menos una celulosa microfibrilada no es celulosa de origen bacteriano, y en donde la cantidad de la al menos una celulosa microfibrilada en la composición es del 0,001 al 0,1% en peso.
2. Composición pesticida de la reivindicación 1, en donde el pesticida es un pesticida hidrofílico, en particular un herbicida hidrofílico.
- 15 3. Composición pesticida de la reivindicación 1 o 2, en donde el tensioactivo es un tensioactivo no iónico.
4. Composición pesticida de la reivindicación 3, en donde el tensioactivo no iónico se selecciona de uno o más de los siguientes grupos:
- 20 etoxilatos de alquilfenoles, etoxilatos de alcoholes, etoxilatos de ácidos grasos, etoxilatos de aminas, compuestos polialquiloxi, ésteres sorbitanos y sus etoxilatos, etoxilatos de aceite de ricino, copolímeros de óxido de etileno/óxido de propileno, copolímeros de alcanol/óxido de propileno/óxido de etileno, alquilpolisacárido, polialcoholes y polialcoholes etoxilados.
- 25 5. Composición pesticida según cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en donde el pesticida es un herbicida y el herbicida se selecciona de una de las siguientes clases:
- 30 inhibidores de acetil CoA carboxilasa (ACCasa) tal como Quizalofop-P-etil, inhibidores de acetolactato sintasa (ALS) o inhibidores de acetohidroxiácido sintasa (AHAS) tal como Nicosulfuron, inhibidores del fotosistema II tal como Bentazon, inhibidores del fotosistema I tal como Diquat y Paraquat, inhibidores de la biosíntesis de carotenoides tal como Amitrol y Mesotriona, inhibidores de enolpiruvil siquimato-3-fosfato (EPSP) sintasa tal como Glifosato, inhibidores de glutamina sintasa tal como Glufosinato, auxinas sintéticas tal como 2,4-D (ácido y sales), Dicamba, MCPA (ácido y sales) y fluoroxipir.
- 35 6. Composición pesticida según cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en donde la cantidad de celulosa microfibrilada es desde el 0,01%-0,1%.
7. Composición pesticida según cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en donde la celulosa microfibrilada (CMF) es una CMF sin modificar y/o una CMF químicamente modificada que tiene sustituyentes neutros o negativamente cargados y/o una CMF físicamente modificada.
- 40 8. Composición pesticida según cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en donde la celulosa microfibrilada (CMF) es una CMF sin modificar y/o una CMF químicamente modificada que tiene sustituyentes neutros o negativamente cargados y preferiblemente está presente en una cantidad desde el 0,01%-0,1%.
- 45 9. Composición pesticida según cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en donde la celulosa microfibrilada (CMF) es una CMF físicamente modificada y preferiblemente está presente en una cantidad desde el 0,01%-0,1%.
- 50 10. Composición pesticida según cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en donde la cantidad de tensioactivo en la composición es desde el 0,005% al 2%, preferiblemente desde el 0,01% al 1%, más preferiblemente del 0,02%-0,5%.
- 55 11. Composición pesticida de cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en donde dicho pesticida es un insecticida seleccionado del grupo que consiste en organofosfatos.
12. Composición pesticida de cualquiera de las reivindicaciones 1 a 10, en donde dicho pesticida es un regulador de crecimiento seleccionado del grupo de inhibidores de biosíntesis de giberelina.
- 60 13. Composición pesticida de cualquiera de las reivindicaciones 1 a 10, en donde dicho pesticida es un herbicida y dicho herbicida es glifosato.
14. Un método para preparar una composición pesticida de cualquiera de las reivindicaciones precedentes que comprende mezclar al menos un pesticida, al menos un tensioactivo y al menos una celulosa microfibrilada.
- 65

15. Uso de una celulosa microfibrilada como adyuvante, en la composición pesticida de cualquiera de las reivindicaciones 1 a 13.

Figura 1

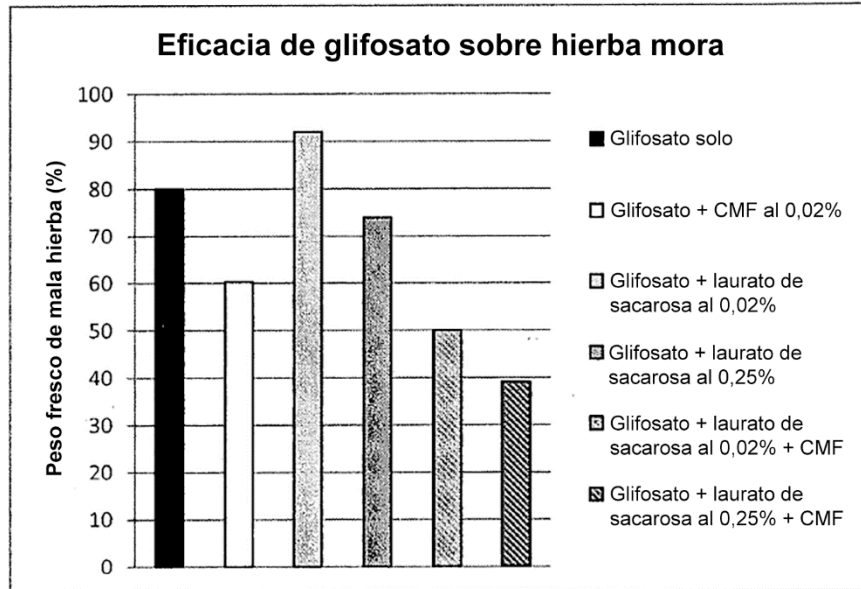


Figura 2

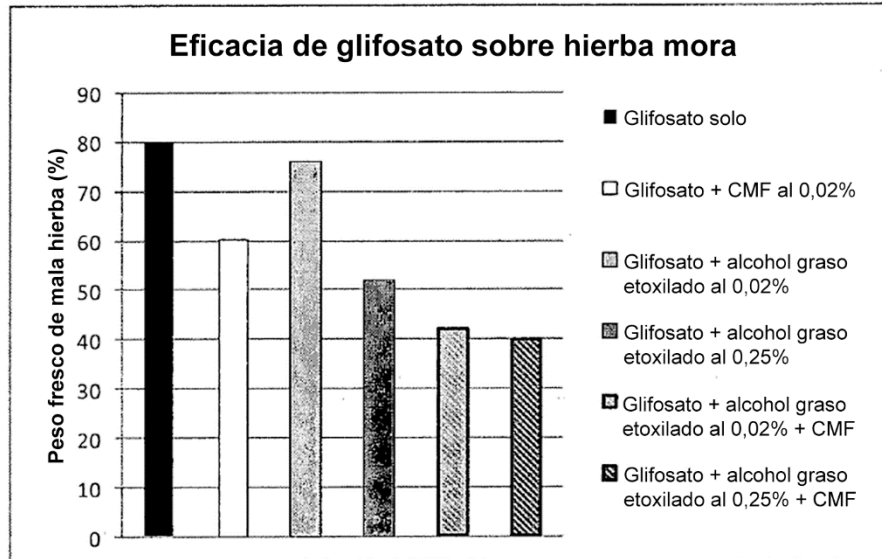


Figura 3

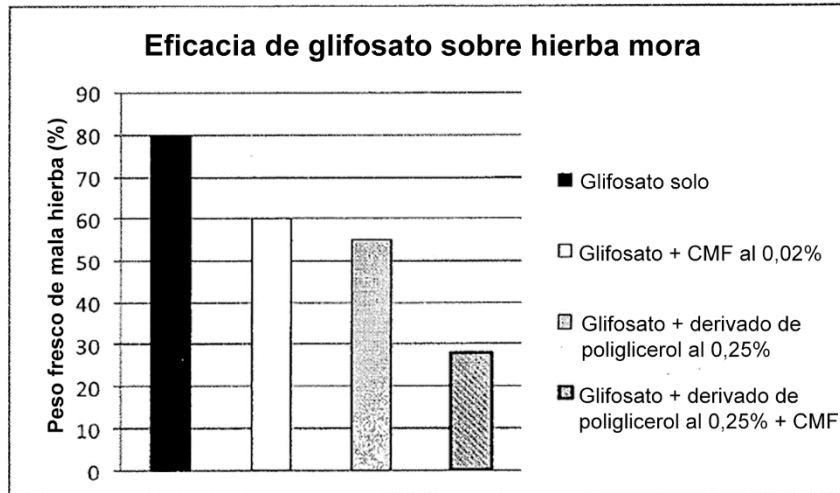


Figura 4

