

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 649 096**

51 Int. Cl.:

A01N 33/12 (2006.01)

A01N 57/20 (2006.01)

A01N 57/34 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **02.11.2012** **PCT/EP2012/071697**

87 Fecha y número de publicación internacional: **16.05.2013** **WO13068302**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **02.11.2012** **E 12780202 (3)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **04.10.2017** **EP 2775833**

54 Título: **Uso de compuestos iónicos para el control de plantas resistentes al glifosato**

30 Prioridad:

07.11.2011 EP 11188123

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

10.01.2018

73 Titular/es:

BAYER INTELLECTUAL PROPERTY GMBH
(100.0%)
Alfred-Nobel-Strasse 10
40789 Monheim, DE

72 Inventor/es:

TEMMING, KAI;
DUFF, DANIEL-GORDON y
VERMEER, RONALD

74 Agente/Representante:

CARPINTERO LÓPEZ, Mario

ES 2 649 096 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

Uso de compuestos iónicos para el control de plantas resistentes al glifosato

La presente invención se refiere al uso de compuestos iónicos para el control de plantas resistentes al glifosato.

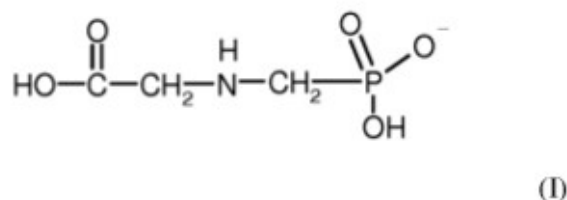
El documento WO-A-2007/0446693 describe la producción de líquidos iónicos en los cuales se usa como ión una sustancia activa agroquímica.

El documento US-A-2008/0207452 describe la producción de líquidos iónicos a partir de herbicidas de ácido carboxílico, como por ejemplo, 2,4-D y heteroarilaminas o triarilaminas. El objetivo de los inventores fue poner a disposición un líquido iónico el cual usase al menos agentes herbicidas tanto activos como comercialmente disponibles basados en herbicidas con contenido de ácido carbónico. Además de ello, los líquidos iónicos han de ser no obstante menos volátiles para evitar que queden dañadas plantas sensibles cercanas.

El documento EP 0 124 351 A1 describe sales de amonio de glifosato, sin embargo no su uso contra las malas hierbas resistentes al glifosato.

Se ha descubierto ahora que los compuestos iónicos caracterizados por un contenido de

A) un compuesto de la fórmula (I)



así como de

B) tri(alquilo C₆-C₁₄)alquilamonio C₁-C₈ y/o tri(alquilo C₆-C₁₄)alquilfosfonio C₁-C₈ son adecuados para el control de plantas resistentes al glifosato.

El glifosato se conoce como sustancia activa y se comercializa ya desde los años 70 por la empresa Monsanto con el nombre comercial Roundup®. El glifosato se encuentra en los compuestos iónicos usados según la invención como anión.

Otro componente de los compuestos iónicos usados según la invención es/son tri(alquilo C₆-C₁₄)alquilamonio C₁-C₈ y/o tri(alquilo C₆-C₁₄)alquilfosfonio C₁-C₈. El término "alquilo" representa en este caso un radical hidrocarburo saturado, de cadena lineal o ramificada (preferentemente de cadena lineal) con la correspondiente cantidad indicada de átomos de carbono, por ejemplo, (pero no limitado a) metilo, etilo, propilo, 1-metiletilo, butilo, 1-metilpropilo, 2-metilpropilo, 1,1-dimetiletilo, pentilo, 1-metilbutilo, 2-metilbutilo, 3-metilbutilo, 2,2-dimetilpropilo, 1-etilpropilo, hexilo, 1,1-dimetilpropilo, 1,2-dimetilpropilo, 1-metilpentilo, 2-metilpentilo, 3-metilpentilo, 4-metilpentilo, 1,1-dimetilbutilo, 1,3-dimetilbutilo, 2,2-dimetilbutilo, 2,3-dimetilbutilo, 3,3-dimetilbutilo, 1-etilbutilo, 2-etilbutilo, 1,1,2-trimetilpropilo, 1,2,2-trimetilpropilo, 1-etil-1-metilpropilo, 1-etil-2-metilpropilo, heptilo, octilo, nonilo, decilo, etc.

En una forma de realización preferente de la invención los compuestos iónicos usados según la invención comprenden tri(alquilo C₈-C₁₀)alquilamonio C₁-C₃ y/o tri(alquilo C₈-C₁₀)alquilfosfonio C₁-C₃. Los compuestos iónicos comprenden preferentemente además tri(alquilo C₈-C₁₀)metilalquilamonio y/o tri(alquilo C₈-C₁₀)metilfosfonio. Los compuestos iónicos usados según la invención comprenden de manera particularmente preferente trioctilmetilamonio, tricaprilmetilamonio, trioctilmetilfosfonio y/o tricaprilmetilfosfonio. El término "caprilil-" se refiere en este caso a la presencia de una mezcla de alquilo C₈-C₁₀ (en una molécula). Lo más preferente es el uso de trioctilmetilamonio y/o trioctilmetilfosfonio.

Sorprendentemente la eficacia de los compuestos iónicos usados según la invención con un compuesto de la fórmula (I), así como tri(alquilo C₆-C₁₄)alquilamonio C₁-C₈ y/o tri(alquilo C₆-C₁₄)alquilfosfonio C₁-C₈ es al usarse contra plantas esencialmente más alta que los efectos de fórmulas de glifosato conocidas. Se ha comprobado además de ello que los compuestos iónicos que se han descrito arriba son efectivos también contra plantas resistentes al glifosato. Ha podido comprobarse también que los compuestos iónicos descritos arriba son eficaces en comparación con fórmulas de glifosato convencionales frente a un espectro más amplio de plantas. Los compuestos iónicos descritos arriba se caracterizan por una mejor humectación de las hojas, por una penetración en las hojas más rápida y por un inicio más rápido que en el caso de formulaciones de glifosato convencionales.

Las proporciones de peso de los componentes (A) con respecto a (B) a usarse según la invención pueden variarse en amplios intervalos de 1 : 50 a 50 : 1. La proporción de peso se encuentra preferentemente en el intervalo de 1 : 10 a 10 : 1, en particular en el intervalo de 1 : 5 a 5 : 1. Las proporciones de peso óptimas pueden depender del

correspondiente ámbito de aplicación, del espectro de malas hierbas y de los principios activos de herbicida con contenido de ácido carbónico usados y pueden determinarse en pruebas previas. También es importante el peso molecular del componente B.

- 5 En el caso de los compuestos iónicos usados según la invención la proporción de peso del compuesto se encuentra según la fórmula (I) en tri(alquilo C₆-C₁₄)alquilamonio C₁-C₈ y/o tri(alquilo C₆-C₁₄)alquifosfonio C₁-C₈ preferentemente entre 1 : 10 y 10 : 1, preferentemente entre 1 : 5 y 5 : 1 y de manera más preferente aún entre 33 : 67 y 28 a 72.

- 10 Los compuestos iónicos usados según la invención tienen propiedades herbicidas muy buenas y pueden usarse para el control de plantas. Con plantas se entienden aquí todas las plantas que crecen en lugares, en los cuales no son deseadas (por ejemplo, plantas perjudiciales como malas hierbas monocotiledóneas o dicotiledóneas y/o plantas de cultivo no deseadas como por ejemplo, maíz, colza, etc.), denominadas a continuación también en general como malas hierbas.

Los compuestos iónicos según la invención pueden usarse por ejemplo en las siguientes plantas resistentes al glifosato:

- 15 malas hierbas monocotiledóneas de los géneros: Echinochloa, Eriochloa, Setaria, Panicum, Digitaria, Phleum, Poa, Festuca, Eleusine, Brachiaria, Lolium, Bromus, Avena, Cyperus, Sorghum, Agropyron, Cynodon, Monochoria, Fimbristylis, Sagittaria, Eleocharis, Scirpus, Paspalum, Ischaemum, Dactyloctenium, Agrostis, Alopecurus, Apera, Aegilops, Phalaris.

- 20 Malas hierbas dicotiledóneas de los géneros: Cassia, Sinapis, Lepidium, Galium, Stellaria, Matricaria, Anthemis, Galinsoga, Chenopodium, Urtica, Senecio, Amaranthus, Portulaca, Xanthium, Convolvulus, Ipomoea, Polygonum, Sesbania, Ambrosia, Cirsium, Carduus, Sonchus, Solanum, Rorippa, Rotala, Lindernia, Lamium, Veronica, Abutilon, Emex, Datura, Viola, Galeopsis, Papaver, Centaurea, Trifolium, Ranunculus, Sphenoclea, Taraxacum, Plantago, Epilobium, Rubus.

- 25 Preferentemente los compuestos iónicos descritos arriba pueden usarse como herbicidas totales para el control de malas hierbas resistentes al glifosato, por ejemplo, en caminos, plazas, instalaciones de vías, etc. Los compuestos iónicos que se han descrito arriba se caracterizan por un efecto de inicio particularmente rápido y de larga duración. El concepto "plantas/malas hierbas resistentes al glifosato" se refiere en este caso a plantas las cuales ya no muestran ningún efecto frente a formulaciones de glifosato convencionales como Roundup®.

- 30 La producción de compuestos iónicos usados según la invención se produce mediante la reacción de glifosato en un disolvente polar con una sal que contiene tri(alquilo C₆-C₁₄)alquilamonio C₁-C₈ y/o tri(alquilo C₆-C₁₄)alquifosfonio C₁-C₈. La sal contiene además de tri(alquilo C₆-C₁₄)alquilamonio C₁-C₈ y/o tri(alquilo C₆-C₁₄)alquifosfonio C₁-C₈, también un anión. Tras la reacción puede purificarse el producto de reacción mediante métodos conocidos (por ejemplo, separación de disolvente; del grupo saliente aniónico en caso necesario) o continuar procesándose. Los disolventes polares usados para el procedimiento de producción son preferentemente disolventes próticos y pueden elegirse por ejemplo del grupo de agua, metanol, etanol, y otros alcoholes, aminas primarias y secundarias, ácidos carbónicos, amidas primarias y secundarias, etc. Los aniones de tri(alquilo C₆-C₁₄)alquilamonio C₁-C₈ y/o tri(alquilo C₆-C₁₄)alquifosfonio C₁-C₈ pueden elegirse por ejemplo del grupo de carbonatos, sulfatos, fosfatos, nitratos, etc. Preferentemente se usa para la producción carbonato de metilo.

En los agentes herbicidas usados según la invención se requieren normalmente

cantidades de uso en el intervalo de 500 a 2000 g, preferentemente de 1000 a 1500 g

- 40 de equivalente de ácido por hectárea (ia/ha).

Los compuestos iónicos usados según la invención pueden producirse también mediante el uso de intercambiadores de iones.

Los compuestos iónicos usados según la invención pueden usarse en todos los modos de aplicación, los cuales son habituales para herbicidas. Son particularmente ventajosos en la aplicación por pulverización.

- 45 Debido a sus propiedades herbicidas, los compuestos iónicos descritos anteriormente pueden usarse también para el control de plantas perjudiciales en cultivos de plantas resistentes al glifosato modificadas genéticamente o mediante mutagénesis convencional. Las plantas transgénicas se caracterizan normalmente por características particularmente ventajosas, por ejemplo, por resistencias con respecto a determinados pesticidas, sobre todo determinados herbicidas, resistencias con respecto a enfermedades de plantas o agentes patógenos de
- 50 enfermedades de plantas como determinados insectos o microorganismos como hongos, bacterias o virus. Otras características particulares se refieren por ejemplo, a la cosecha en lo que se refiere a la cantidad, a la calidad, a la capacidad de almacenamiento, a la composición y componentes especiales. De esta manera se conocen plantas transgénicas con un contenido de almidón aumentado o con una calidad modificada del almidón o aquellas con composición de ácido graso diferente de la cosecha.

Es preferente en lo que se refiere a los cultivos transgénicos el uso de los compuestos iónicos que se han descrito arriba en cultivos transgénicos de importancia económica de plantas alimenticias u ornamentales, por ejemplo, cereales como el trigo, la cebada, el centeno, la avena, el mijo, el arroz y el maíz o también cultivos de remolacha azucarera, algodón, soja, colza, patata, tomate, guisante, y otros tipos de hortaliza.

- 5 Los compuestos iónicos usados según la invención pueden usarse preferentemente como herbicidas en cultivos de plantas alimenticias, los cuales son resistentes o se han hecho resistentes mediante técnica genética con respecto a los efectos fitotóxicos de los herbicidas.

Los compuestos iónicos usados según la invención pueden presentarse eventualmente junto con otros agentes auxiliares de formulación habituales, como agentes herbicidas, los cuales se usan entonces diluidos habitualmente con agua, o se producen como llamadas mezclas de tanque mediante dilución conjunta de los componentes de formación separada o de formulación parcialmente separada con agua. Los compuestos iónicos usados según la invención pueden formularse de diferentes maneras, dependiendo de los parámetros biológicos y/o químico-físicos predeterminados. Como posibilidades de formulación generales se tienen en consideración por ejemplo: polvos humectables (WP), concentrados emulsionables (EC), soluciones acuosas (SL), emulsiones (EW) como emulsiones de aceite en agua y agua en aceite, soluciones o emulsiones pulverizables, dispersiones de base aceite o agua, emulsiones de suspensión, agentes espolvoreables (DP), agentes corrosivos, granulados para la aplicación en suelo o por esparcimiento o granulados dispersables en agua (WG), formulaciones ULV, microcápsulas o ceras.

Los tipos de formulación individuales son en principio conocidos y se describen por ejemplo en: Winnacker-Küchler, "Chemische Technologie", volumen 7, editorial C. Hauser Verlag München, 4ª edición, 1986; van Valkenburg, "Pesticides Formulations", Marcel Dekker N.Y., 1973; K. Martens, "Spray Drying Handbook", 3ª edición, 1979, G. Goodwin Ltd. London. Los agentes auxiliares de formulación necesarios como materiales inertes, agentes tensioactivos, disolventes y otros agentes auxiliares se conocen de igual modo y se describen por ejemplo en: Watkins, "Handbook of Insecticide Dust Diluents and Carriers", 2ª edición, Darland Books, Caldwell N.J.; H.v. Olphen, "Introduction to Clay Colloid Chemistry"; 2ª edición, J. Wiley & Sons, N.Y. Marsden, "Solvent Guide", 2ª edición, Interscience, N.Y. 1950; McCutcheon's, "Detergents and Emulsifiers Annual", MC Publ. Corp., Ridgeview N.J.; Sisley and Wood, "Encyclopedia of Surface Active Agents", Chem. Publ. Co. Inc., N.Y. 1964; Schönfeldt, "Grenzflächenaktive Äthylenoxidaddukte", Wiss. Verlagsgesellschaft, Stuttgart 1976, Winnacker-Küchler, "Chemische Technologie", volumen 7, editorial C. Hauser Verlag München, 4ª edición, 1986.

En base a estas formulaciones pueden producirse también combinaciones con otros agentes eficaces de pesticida, como otros herbicidas, fungicidas o insecticidas, así como protectores, fertilizantes y/o reguladores del crecimiento, por ejemplo, en forma de una formulación terminada o como mezcla de tanque. La invención se refiere por lo tanto también al uso de un agente herbicida con contenido de los compuestos iónicos que se han descrito arriba, así como otros agentes auxiliares de formulación, otras sustancias pesticidas eficaces, protectores, fertilizantes y/o reguladores del crecimiento.

Los polvos de pulverización (polveros humectables) son preparados que pueden ser dispersados de manera uniforme en agua, los cuales además de los compuestos iónicos que se han descrito más arriba comprenden a excepción de un material de dilución o inerte, también agentes tensioactivos de tipo iónico o no iónico (agentes humectantes, agentes de dispersión), por ejemplo alquilfenoles polioxietilenados, alcoholes grasos o aminas grasas polietoxilados, alcanosulfonatos o alquilbencenosulfonatos, lignosulfonato de sodio, 2,2'-dinaftilmetano-6,6'-disulfonato de sodio, dibutilnaftalinsulfonato de sodio o también oleoilmetiltaurinato de sodio.

Los concentrados emulsionables se producen mediante dilución de los compuestos orgánicos objeto de la invención en un agente disolvente orgánico, por ejemplo, butanol, ciclohexano, dimetilformamida, xileno, o también compuestos aromáticos de alto punto de ebullición o hidrocarburos mediante la adición de uno o varios agentes tensioactivos iónicos o no iónicos (agentes emulsionantes). Como agentes emulsionantes pueden usarse por ejemplo: sales de calcio de ácido alquilarilsulfónico, como dodecibencensulfonato de Ca o agentes emulsionantes no orgánicos como poliglicoléter de ácido graso, alquilarilpoliglicoléter, poliglicoléter de alcohol graso, productos de condensación de propilenóxido-etilenóxido, alquiliéter, éster de ácido graso de sorbitano, éster de ácido graso de polioxietilensorbitano, éster de polioxietilensorbitano. Los agentes espolvoreables se obtienen mediante mezcla del agente activo con materiales sólidos finamente distribuidos, por ejemplo, talco, arcillas naturales, como caolín, bentonita, pirofilita o tierra de diatomeas.

Los granulados pueden producirse o bien mediante atomización de los compuestos iónicos descritos arriba dando lugar a material inerte granulado con capacidad de adsorción, o mediante la aplicación de los compuestos iónicos descritos arriba mediante agentes adhesivos, por ejemplo, alcohol polivinílico, sodio poliacrílico o también aceites minerales, sobre la superficie de materiales de soporte como arena, caolinita o de material inerte granulado. También pueden granularse los compuestos iónicos que se han descrito arriba de la manera habitual para la producción de granulados de fertilizante, en caso de desearse en mezcla con fertilizantes. Los granulados dispersables en agua se producen normalmente según procedimientos como secado por pulverización, granulado de lecho fluidizado, granulado de plato, mezcla con mezcladores de alta velocidad y extrusión sin material inerte sólido.

Las preparaciones agroquímicas comprenden normalmente de 0,1 a 99 por ciento en peso, en particular de 0,2 a 95 % en peso, de los componentes (A) y (B), siendo habituales dependiendo del tipo de formulación las siguientes concentraciones: en los polvos pulverizables la proporción de los compuestos iónicos que se han descrito arriba es de por ejemplo aproximadamente 10 a 95 % en peso, el resto hasta el 100 % en peso consiste en componentes de formulación habituales. En el caso de concentrados emulsionables la proporción del agente herbicida que se ha descrito arriba puede ser de por ejemplo, 5 a 80 % en peso. Las formulaciones en forma de polvo comprenden habitualmente de 5 a 20 % en peso de los compuestos iónicos que se han descrito arriba, las soluciones que pueden ser pulverizadas por ejemplo de 0,2 a 25 % en peso de los compuestos iónicos que se han descrito arriba. En el caso de granulados, como granulados dispersables, el contenido de los compuestos iónicos que se han descrito arriba depende en parte de si el compuesto eficaz se presenta en forma líquida o sólida y de los agentes auxiliares de granulado y materiales de relleno que se utilizan. Normalmente el contenido en el caso de los granulados que pueden ser dispersados en agua se encuentra entre el 10 y el 90 % en peso. Además de ello, las formulaciones de sustancia activa mencionadas contienen eventualmente los correspondientemente habituales agentes de adherencia, reticulación, dispersión, emulsionantes, conservantes, de protección anticongelante y disolventes, materiales de relleno, colorantes y de soporte, desespumantes, bloqueadores de la evaporación y agentes, los cuales influyen en el valor de pH o en la viscosidad. Para el uso se diluyen las formulaciones que se presentan en forma comercial eventualmente de forma habitual en agua, por ejemplo, en el caso de polvos que pueden ser pulverizados, concentrados emulsionables, dispersiones y granulados que pueden ser dispersados en agua, mediante agua. Las preparaciones en forma de polvo, granulados para suelo o de esparcimiento, así como las soluciones que pueden ser pulverizadas, habitualmente ya no se diluyen antes del uso con otros materiales inertes.

Los compuestos iónicos que se han descrito arriba pueden aplicarse sobre las plantas, partes de plantas, semillas de plantas o superficie de cultivo (tierras agrícolas), preferentemente sobre las plantas y partes de plantas verdes y eventualmente de manera adicional sobre las tierras agrícolas. Una posibilidad de uso es el esparcimiento conjunto de los compuestos iónicos que se han descrito arriba en forma de mezclas de tanque, mezclándose las formulaciones de los componentes con formulación de concentración óptima junto con agua en el tanque y esparciéndose la mezcla de pulverización obtenida.

La invención se ilustra mediante los siguientes ejemplos.

Ejemplos:

1. Producción de un compuesto iónico con trioctilmetilamonio

Se suspendió glifosato (33 g, 0,234 moles) en metanol (100 mL). A esta suspensión se añadió mediante goteo trioctilmetilamonio metilcarbonato (50 % en peso en MeOH, 207,5 g de solución, 0,234 moles) mediante enfriamiento por baño de agua lentamente. Durante la adición por goteo se observó un desarrollo de gas (CO₂ saliente). Tras reacción finalizada (6 horas a temperatura ambiente) se controló el valor de pH y se añadieron 0,45 g de glifosato para la corrección. El disolvente se retiró mediante vacío. El producto en bruto de alta viscosidad se suspendió con MTBE (50 ml) y se lavó. Tras el secado se obtiene el producto como líquido viscoso (rendimiento: 116,5 g; 96,5 %).

2. Efectividad herbicida de un compuesto iónico en 18 plantas/malas hierbas

De manera análoga al método de producción que se ha descrito en el ejemplo 1, se produjeron los siguientes compuestos iónicos:

1. "Gly-TOMA" (trioctilmetilamonio; 30,9 % de glifosato)
2. "Gly-TOMP" (trioctilmetilfosfonio; 29,9 % de glifosato)
3. Muestra de control: "Gly-TMBA" (trimetilbutilamonio; 58,3 % de glifosato)

Adicionalmente se usó la formulación Round up Ultra® de Monsanto ("Gly-IPA-RRU"). Los compuestos orgánicos mencionados arriba, así como Round up Ultra® se probaron en lo que se refiere a su efectividad en las siguientes 18 plantas y malas hierbas: Triticum, Brassica napus, Oryza, Zea mays, Stellaria media, Lolium multiflorum, Veronica arvensis, Juncus gerardii, Anthemis arvensis, Amaranthus retroflexus, Viola tricolor, Avena fatua, Ipomoea violacea, Fallopia convolvulus, Echinochloa crus-galli, Abutilon theophrasti, Cyperus esculentus y Setaria viridis.

Las plantas que se han mencionado arriba (Amaranthus retroflexus de un mes, el resto de plantas de una semana), se pulverizaron en un espacio de pulverización a 25 °C y al 60 % de humedad de aire con los compuestos iónicos que se han mencionado arriba con una concentración de 225 L/ha (respectivamente 4 g de equivalente de ácido de glifosato por litro). Tras la pulverización se llevaron las plantas a un invernadero y se almacenaron (26/20 °C día/noche y 60 % de humedad de aire) y se examinaron tras 1, 6 y 21 días según el siguiente esquema:

0 = ningún daño

1 = daño leve; marchitamiento ligero

2 = daño medio; marchitamiento fuerte, inicio de arrugado de hojas y cambio de color

3 = daño fuerte, pérdida de turgencia completa, clorosis, necrosis

La figura 1 muestra la media de la clasificación de las 18 plantas (índice de daño) tras 1, 6 y 21 días. Los compuestos iónicos Gly-TOMA y Gly TOMP muestran un inicio de eficacia muy alto. Ya tras un día las plantas están desde ligeramente a medianamente dañadas, no pudiendo comprobarse por el contrario en Gly-TMBA y Gly-IPA-RRU aún ningún daño. En esta prueba resulta también que los compuestos iónicos según la invención son más efectivos frente a un mayor espectro de las plantas examinadas que Gly-IPA-RRU.

3. Eficacia herbicida de compuestos iónicos según la invención usados en plantas/malas hierbas resistentes al glifosato

De manera análoga al método de prueba descrito en el ejemplo 2, se examinaron los compuestos iónicos Gly-TOMA, Gly-TOMP (véase también ejemplo 2), con la formulación Round up Ultra® Gly-IPA-RRU en *Amaranthus retroflexus* sensible al glifosato y *Amaranthus retroflexus* resistente al glifosato con el siguiente resultado.

Tabla 1:

Compuesto iónico	Planta	1 día	6 días	21 días
Gly-TOMA	Resistente al glifosato	1,5	1,5	1,5
	Sensible al glifosato	1,8	2,8	3
Gly-TOMP	Resistente al glifosato	1,8	1,8	1,8
	Sensible al glifosato	2,5	3	3
Gly-IPA-RRU	Resistente al glifosato	0	0	0
	Sensible al glifosato	0,3	2,8	3

Mientras que la formulación Round up Ultra® Gly-IPA-RRU conocida no muestra ningún efecto en el caso de plantas resistentes al glifosato, los compuestos iónicos según la invención Gly-TOMA, Gly-TOMP, muestran contra plantas resistentes al glifosato sorprendentemente una efectividad durante todo el tiempo de observación.

4. Humectación de hojas con compuestos iónicos usados según la invención

Los compuestos iónicos descritos en el ejemplo 2 se diluyeron con agua corriente. Se aplicó una gota de 5 µl de esta solución de prueba sobre una hoja de cebada; el ángulo de contacto de la gota con respecto a la superficie de la hoja se determina de manera automática durante 3 minutos a intervalos regulares (goniómetro de Krüss DSA10 MK2). En el caso de una concentración de glifosato convencional de 4 g/L en mezcla de pulverización, Gly-TOMA muestra una distribución perfecta sobre la hoja. Ya tras menos de un segundo, el ángulo de contacto es de 0° y la superficie está perfectamente humectada. Incluso en caso de una concentración de glifosato baja (1 g/L) Gly-TOMA se ocupa aún de una humectación excelente con ángulos de borde que ya tras 5 segundos son inferiores a 10°.

Una prueba parecida se llevó a cabo sobre hojas de repollo con el siguiente resultado:

Tabla 2:

Compuestos iónicos	Concentración de glifosato [g/L]	Ángulo de borde tras 1 s	Ángulo de borde tras 20 s
Gly-TOMA	4 g/L	27°	24°
Gly-TOMP	4 g/L	24°	20°
Gly-TMBA	4 g/L	86°	86°
Gly-IPA-RRU	4 g/L	91°	87°

5. Tensión de superficie de una mezcla de pulverización con contenido de compuestos iónicos

Los compuestos iónicos descritos en el ejemplo 2 se diluyeron con agua. Tras ello se determinó la tensión de superficie de estas soluciones con un tensiómetro anular.

Tabla 3.

Compuesto iónico	Concentración de glifosato [g/L]	Tensión de superficie [mN/m]
Gly-TOMA	4	26,9
	0,5	29,1
Gly-TOMP	4	25,5
	0,5	25,6
Gly-TMBA	4	57,3
	0,5	71,5

6. Penetración de hoja de compuesto iónico en comparación con formulaciones de glifosato convencionales

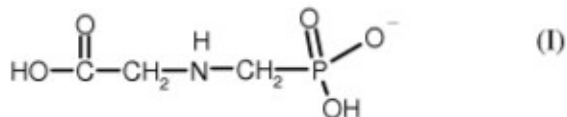
- 5 Gly-TOMA (véase ejemplo 2) se comparó con la formulación Roundup Ultra® en lo que se refiere a la penetración de hoja mediante cutículas aisladas enzimáticamente de árboles de manzano. Se usan hojas las cuales se cortan en estado completamente desarrollado de manzanos del tipo Golden Delicious. El aislamiento de las cutículas se produce de tal manera que en primer lugar se llenan láminas de hoja marcadas por el lado inferior con colorante y perforadas mediante infiltración al vacío con una solución de pectinasa (de contenido de 0,2 a 2 %) tamponada, con un valor de pH de entre 3 y 4, se añade entonces azida sódica y se mantienen las láminas de hoja así tratadas hasta
- 10 la disolución de la estructura de hoja original para la separación de la cutícula no celular. Tras ello se usan solo las cutículas de los lados superiores de la hoja libres de ranuras y pelillos. Se lavan múltiples veces de manera alterna con agua y una solución de tampón, valor de pH 7. Las cutículas limpias obtenidas se disponen finalmente sobre plaquitas de teflón y se alisan y secan con un ligero chorro de aire. En el siguiente paso se disponen las membranas cuticulares obtenidas de esta manera para exámenes de transporte de membrana en células de difusión (= cámaras de transporte) de acero inoxidable. Para ello se colocan las cutículas con unas pinzas de manera centrada sobre los
- 15 bordes revestidos de grasa de silicona de las células de difusión y se cierran igualmente con un anillo engrasado. La disposición se elige de tal manera que el lado exterior morfológico de las cutículas está dirigido hacia el exterior, es decir, hacia el aire, mientras que el lado interior original queda dirigido hacia el interior de la célula de difusión. Las células de difusión están rellenas de agua o de una mezcla de agua y de disolvente.
- 20 Para la determinación de la penetración se aplican respectivamente 7 µl de una mezcla de pulverización (con una concentración de glifosato de 4 g/L) de Gly-TOMA y Roundup Ultra® sobre el lado exterior de una cutícula. Las mezclas de pulverización se aplican con agua corriente.
- Tras la aplicación de las mezclas de pulverización se deja evaporar correspondientemente el agua, se giran las cámaras y se disponen en cubetas termorreguladas, soplándose sobre el lado exterior de la cutícula correspondientemente aire con una humedad de aire y una temperatura definidas. La penetración que tiene lugar se produce por lo tanto con una humedad de aire relativa del 60 % y una temperatura ajustada de 20 °C. A intervalos regulares se retiran con una jeringuilla muestras y se mide el contenido de sustancia activa penetrada.
- 25 En el caso de la hoja de manzano pudo verse tras 24 horas, que Gly-TOMA penetra un 50 % más rápido que Roundup Ultra®. Tras 48 horas se observó ya una penetración más del doble de rápida. Al final de prueba (72 horas) había penetrado un 12 % de glifosato de Gly-TOMA mientras que solo había penetrado un 5 % de glifosato de las formulaciones Roundup Ultra®.
- 30 Durante el examen de la penetración en la hoja de la pera Alexander Lucas se observó un resultado parecido. Tras 72 horas de tiempo de incubación había penetrado algo más de aproximadamente el 10 % del glifosato de Gly-TOMA. Frente a ello solo aproximadamente un 3,5 % del glifosato de la formulación con Roundup Ultra®.

35

REIVINDICACIONES

1. Uso de compuestos iónicos, **caracterizado por** un contenido de

A) un compuesto de la fórmula (I)



5 así como de
B) tri(alquilo C₆-C₁₄)alquilamonio C₁-C₈ y/o tri(alquilo C₆-C₁₄)alquilfosfonio C₁-C₈ para el control de malas hierbas resistentes al glifosato.

10 2. Uso según la reivindicación 1, **caracterizado porque** la proporción de peso de la sustancia activa de la fórmula (I) con respecto a tri(alquilo C₆-C₁₄)alquilamonio C₁-C₈ y/o tri(alquilo C₆-C₁₄)alquilfosfonio C₁-C₈ se encuentra entre 1 : 5 y 5 : 1.

3. Uso según una de las reivindicaciones 1 a 2, **caracterizado porque** tri(alquilo C₆-C₁₄)alquilamonio C₁-C₈ y/o tri(alquilo C₆-C₁₄)alquilfosfonio C₁-C₈ se eligen del grupo de tri(alquilo C₈-C₁₀)metilamonio, tri(alquilo C₈-C₁₀)metilfosfonio.

15 4. Uso según la reivindicación 3, **caracterizado porque** tri(alquilo C₆-C₁₄)alquilamonio C₁-C₈ y/o tri(alquilo C₆-C₁₄)alquilfosfonio C₁-C₈ se eligen del grupo de trioctilmetilamonio, tricaprilmetilamonio, trioctilmetilfosfonio, tricaprilmetilfosfonio.

5. Procedimiento para el control de malas hierbas resistentes al glifosato, **caracterizado porque** se aplican compuestos iónicos según una de las reivindicaciones 1 a 4 sobre las malas hierbas resistentes al glifosato y/o su hábitat.

20

Figura 1:

