

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 654 169**

51 Int. Cl.:

C07C 59/70 (2006.01)
C07C 211/63 (2006.01)
C07C 215/12 (2006.01)
C07C 217/28 (2006.01)
C07C 219/06 (2006.01)
C07C 219/08 (2006.01)
A01N 39/04 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **09.12.2013 E 13461564 (0)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **04.10.2017 EP 2880978**

54 Título: **Salas de amonio cuaternario del ácido (4-cloro-2-metilfenoxi)acético herbicidas**

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
12.02.2018

73 Titular/es:

**PRZEDSIĘBIORSTWO PRODUKCYJNO-
CONSULTINGOWE ADOB SP. Z O.O. SP. K.
(100.0%)
ul. Kolodzieja 11
61-070 Poznan, PL**

72 Inventor/es:

**NAWROCKI, ADAM;
PERNAK, JULIUSZ;
PRACZYK, TADEUSZ;
OLSZEWSKI, RADOSLAW y
NIEMCZAK, MICHAL**

74 Agente/Representante:

ARIAS SANZ, Juan

ES 2 654 169 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

Sales de amonio cuaternario del ácido (4-cloro-2-metilfenoxi)acético herbicidas

5 Campo de la invención

La presente invención se refiere al campo de los agentes herbicidas. En particular, se refiere a nuevas sales de amonio cuaternario del herbicida conocido (ácido 4-cloro-2-metilfenoxi)acético. Las nuevas sales de amonio son líquidos iónicos y son útiles como herbicidas en la protección de plantas.

10

Antecedentes de la técnica

El ácido (4-cloro-2-metilfenoxi)acético (nombre común MCPA) es un herbicida popular que pertenece al grupo de los fenoxiacidos. El MCPA es un herbicida selectivo que tiene una actividad sistémica similar a la actividad de las auxinas, reguladores naturales del crecimiento. El MCPA es un herbicida de bajo coste comúnmente utilizado en la agricultura para la protección de una gran variedad de plantas, incluidos los cereales, las patatas y el lino, en la fruticultura, así como para la protección de pastizales. Penetra fácilmente en las hojas de la planta, luego se distribuye rápidamente y se acumula principalmente en las zonas de crecimiento. Aunque el MCPA es muy eficaz contra las malas hierbas sensibles, para potenciar su actividad herbicida a menudo se usa en mezclas con otros compuestos herbicidamente activos, como diclorprop(ácido 2-(2,4-diclorofenoxi)-propiónico), mecoprop(ácido 2-(4-cloro-2-metilfenoxi) propiónico), dicamba (ácido 3,6-dicloro-2-metoxibenzoico) y fluroxipir (ácido [(4-amino-3,5-dicloro-6-fluoro-2-piridinil)oxi]acético)].

15

20

Una de las desventajas del MCPA es que, debido a la presencia de un grupo carboxilo en su molécula, puede formar en condiciones de pH adecuadas complejos estables con las especies presentes en el suelo, incluidos los iones metálicos, tales como Hg, Co, Pb y Cd. Esto da como resultado el cambio de propiedades de esta sustancia activa. Los complejos de MCPA con iones metálicos son insolubles y son absorbidos por el suelo y su biodegradación es más lenta. Por lo tanto, la posibilidad de formación de complejos con el metal es peligroso para el medio ambiente debido a la acumulación de estos compuestos en las plantas y en el suelo.

25

30

La solución de este problema propuesta en la técnica anterior eran sales del anión MCPA formadas con ciertos cationes de amonio cuaternario. Tales sales que tienen un punto de fusión por debajo de 100 °C pertenecen al grupo de compuestos químicos llamados líquidos iónicos.

35

Los líquidos iónicos están compuestos de un anión orgánico o inorgánico y un catión orgánico. Un rasgo característico que permite clasificar un compuesto en el grupo de líquidos iónicos es su punto de fusión, que por definición no puede superar los 100 °C.

40

Los líquidos iónicos que comprenden anión MCPA se divulgan en el documento WO2008/140338. El documento WO2008/140338 divulga, entre otros, pares iónicos del anión MCPA con cationes metiltri(R)amonio, dimetildi(R)amonio y trimetil(R)amonio, en los que R puede ser un grupo alquilo lineal que contiene de 1 a 18 átomos de carbono o una mezcla de cadenas de alquilo lineal que contienen de 1 a 20 átomos de carbono (nombres comunes cocoalquilo o seboalquilo hidrogenado) o grupo polioxiétileno. Dichos pares iónicos se divulgan solo en general, sin ilustración de ningún compuesto específico que tenga dicha estructura. Los líquidos iónicos que comprenden anión MCPA se describen también en J. Pernak et al., Tetrahedron 67 (2011), 4838-4844. Entre muchos otros, se desvelan pares iónicos del anión MCPA con cationes de di (alquilo sebo hidrogenado)dimetilo cuaternario, es decir, (4-cloro-2-metilfenoxi)acetato de di(sebo hidrogenado)dimetilamonio y (4-cloro-2-metilfenoxi)acetato de didecildimetilamonio, respectivamente.

45

50

Los pares iónicos de la técnica anterior tienen actividad herbicida debido a la presencia del anión MCPA. Se describen en general varias ventajas adicionales de los líquidos iónicos que contienen MCPA aniónico, es decir, volatilidad y deriva reducidas durante y después de la aplicación, resistencia térmica y química, ausencia de reacción con iones metálicos debido a la ausencia de un grupo carboxilato libre y la inhibición resultante del transporte de un metal al suelo, tendencia limitada a depositarse en un entorno natural y, por lo tanto, más respetuosa con el medio ambiente en comparación con el herbicida original (MCPA), así como con propiedades tensioactivas adicionales.

55

A pesar de las ventajas descritas de los líquidos iónicos de amonio cuaternario conocidos que contienen anión MCPA, todavía existe una necesidad de compuestos herbicidas que tengan una alta actividad herbicida.

60

Además, todavía existe la necesidad de obtener nuevos compuestos herbicidas que tengan una mayor actividad herbicida que los compuestos conocidos sin la pérdida de otras propiedades ventajosas de los compuestos conocidos. Esto permitiría reducir la dosificación de un herbicida y proteger así el medio ambiente.

65

También existe la necesidad de nuevos compuestos herbicidas que sean más propensos a la biodegradación.

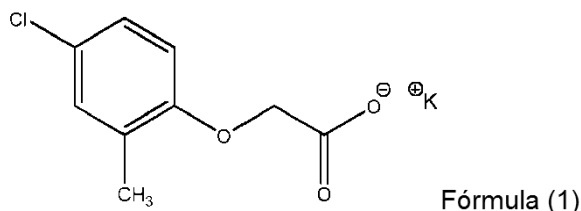
También existe una necesidad de nuevos herbicidas que tengan consistencia que facilite su aplicación.

También existe una necesidad de nuevos herbicidas que sean menos propensos a adquirir resistencia por las malas hierbas controladas.

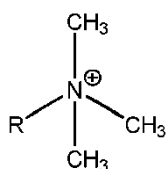
5 Estos objetos se han realizado mediante nuevos líquidos iónicos, sales de la invención que comprenden aniones MCPA.

Descripción de la invención

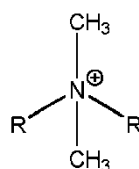
10 La presente invención se refiere a un compuesto de sal representado por la siguiente fórmula (1)



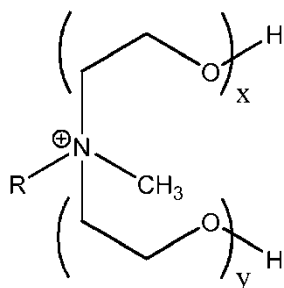
15 en la que K representa un catión de amonio cuaternario de la fórmula seleccionada del grupo que consiste en la Fórmula (2), Fórmula (3), Fórmula (4) y Fórmula (5),



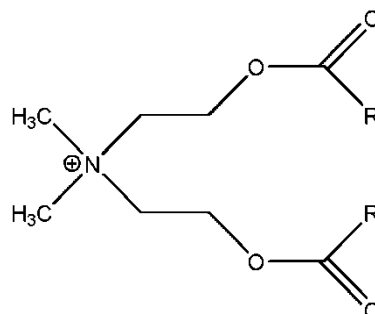
Fórmula (2)



Fórmula (3)



Fórmula (4)



Fórmula (5)

20 en la que R representa un alquilo seleccionado del grupo que consiste en sebo, soja y oleilalquilo, y x e y en la Fórmula (4) son números enteros del intervalo 1 a 15, inclusive.

25 Una realización de la invención es la sal de Fórmula (1) como se definió anteriormente, en la que R representa alquilo de sebo.

Otra realización de la invención es la sal de Fórmula (1) como se define anteriormente, en la que R representa alquilo de soja.

30 Otra realización de la invención es la sal de Fórmula (1) como se define anteriormente, en la que R representa alquilo de oleílo.

35 Un grupo de las sales de la invención son las sales en las que K en la Fórmula (1) se selecciona del grupo que consiste en la Fórmula (2) y la Fórmula (3).

Otro grupo de las sales de la invención son las sales en las que K en la Fórmula (1) se selecciona del grupo que consiste en la Fórmula (4) y la Fórmula (5).

Otra realización de la invención son las sales de Fórmula (1), en la que K en la Fórmula (1) está representado por la Fórmula (2).

5 Otra realización de la invención son las sales de Fórmula (1), en la que K en la Fórmula (1) está representado por la Fórmula (3).

Otra realización más de la invención son las sales de Fórmula (1), en la que K en la Fórmula (1) está representado por la Fórmula (4).

10 Otra realización más de la invención son las sales de Fórmula (1), en la que K en la Fórmula (1) está representado por la Fórmula (5).

Los compuestos específicos representativos de la invención se seleccionan del grupo que consiste en:

- 15
- (4-cloro-2-metilfenoxi)acetato de trimetilsojaamonio,
 - (4-cloro-2-metilfenoxi)acetato de dimetildiseboamonio,
 - (4-cloro-2-metilfenoxi)acetato de bis(2-hidroxietil)metiloleilamonio y
 - (4-cloro-2-metilfenoxi)acetato de dimetildi(seboiloxietil)amonio.

20 Las sales de la invención son líquidos iónicos que tienen actividad herbicida y son útiles como agentes de protección de plantas para combatir y controlar vegetación indeseable, tal como malas hierbas.

Por consiguiente, la presente invención se refiere a una composición herbicida, que comprende una cantidad herbicidamente efectiva de la sal de Fórmula (1) como se definió anteriormente y un vehículo.

25 La presente invención se refiere también a un método para combatir vegetación indeseable de plantas, que comprende tratar dicha vegetación de planta indeseable o el sitio donde se localiza con una cantidad herbicidamente efectiva de la sal de Fórmula (1) como se definió anteriormente o la composición que comprende dicha sal.

30 En la presente descripción y las reivindicaciones, las expresiones alquilo de sebo, alquilo de soja y alquilo de oleílo tendrán, de acuerdo con su comprensión común en la técnica, los siguientes significados.

La expresión "alquilo de sebo" o "sebo" se refiere a una mezcla de grupos alquilo saturados e insaturados compuestos de grupos alquilo con 12 átomos de carbono, 14 átomos de carbono, 16 átomos de carbono y 18 átomos de carbono, en el que el porcentaje de grupos con dobles enlaces es de 40 a 55 %, el porcentaje de grupos alquilo con 16 átomos de carbono es de 25 a 35 % y el porcentaje de grupos alquilo con 18 átomos de carbono es de 60 a 70 %.

40 La expresión "alquilo de soja" o "soja" se refiere a una mezcla de grupos alquilo saturados e insaturados compuestos por grupos alquilo con 14 átomos de carbono, 16 átomos de carbono y 18 átomos de carbono, en el que el porcentaje de grupos con dobles enlaces es de 55 a 70 %.

45 La expresión "alquilo de oleílo" u "oleílo" se refiere a una mezcla de grupos alquilo saturados e insaturados compuestos de grupos alquilo que tienen 12 átomos de carbono, 14 átomos de carbono, 16 átomos de carbono y 18 átomos de carbono, en los que el porcentaje de grupos con dobles enlaces es del 75 al 82 % y el porcentaje de grupos alquilo con 18 átomos de carbono es del 75 al 85 %.

50 Como puede verse, la nueva sal de la invención tiene un catión de amonio cuaternario con al menos un sustituyente alquilo largo que contiene una fracción elevada de alquilos con dobles enlaces insaturados en una cadena, a diferencia de los líquidos iónicos de la técnica anterior del anión MCPA en los que el sustituyente alquilo largo en el catión contiene únicamente grupos alquilo saturados.

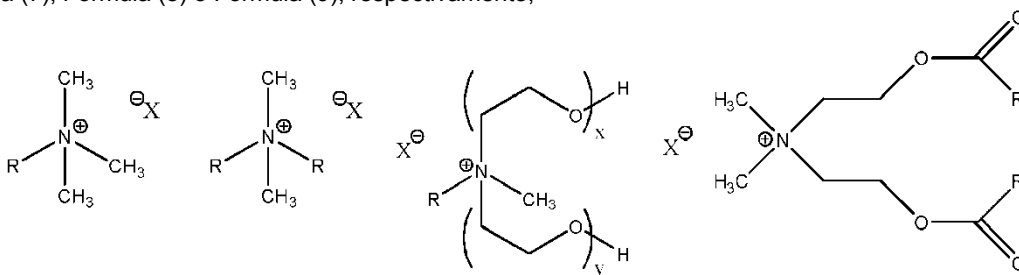
55 Las nuevas sales de la invención tienen actividad herbicida debido a la presencia del anión (4-cloro-2-metilfenoxi)acetato, y tienen propiedades ventajosas similares a las divulgadas para los compuestos de la técnica anterior, a saber:

- 60
- debido al bajo punto de fusión por debajo de 100 °C son líquidos iónicos,
 - tienen una alta estabilidad térmica y química,
 - no son volátiles; su presión de vapor a temperatura ambiente en la práctica no es mensurable,
 - pueden ser hidrófobas o hidrófilas, dependiendo del tipo de sustituyentes en el catión de amonio cuaternario,
 - debido a la presencia de un catión con al menos un sustituyente alquilo largo son tensioactivos catiónicos,
 - no forman complejos con metales pesados, lo que resulta en la inhibición del transporte de un metal pesado a la planta protegida,
 - debido a la presencia del catión grande poseen también propiedades bactericidas y fungicidas, y pueden
- 65 considerarse compuestos multifuncionales.

Sin embargo, además de las ventajas anteriores, las sales de la invención de forma inesperada y sorprendente pueden tener una actividad herbicida más alta que los compuestos de la técnica anterior con anión MCPA y un catión de amonio cuaternario descrito anteriormente.

- 5 También sorprendentemente e inesperadamente, las sales de la invención debido a la presencia de grupos alquilo con una fracción elevada de enlaces insaturados en el catión de amonio cuaternario se caracterizan por una velocidad de biodegradación mayor que los compuestos de la técnica anterior con un catión que tiene solo cadenas de alquilo saturadas.
- 10 Además de las propiedades ventajosas descritas anteriormente:
- la presencia de enlaces insaturados mejora el potencial de oxidación de los compuestos, disminuyendo su acumulación en el medio ambiente y haciéndolos más ecológicos,
 - el coste de los reactivos con grupos alquilo mixtos saturados e insaturados usados para la preparación de las sales de la invención es menor en comparación con los reactivos que tienen solo sustituyentes saturados, a la vez que se mantiene una alta actividad del líquido iónico,
 - la presencia de sustituyentes saturados e insaturados en la mezcla influye en la consistencia de los líquidos iónicos resultantes de una manera que facilita su adaptación al equipo o a los requisitos de forma de uso,
 - el uso de un herbicida que tiene una mezcla de sustituyentes saturados e insaturados reduce significativamente el riesgo de adquirir resistencia por las malas hierbas combatidas, como ocurre con los agentes convencionales.

Las sales de la invención de Fórmula (1) como se definió anteriormente, en las que K representa la Fórmula (2), Fórmula (3), Fórmula (4) o Fórmula (5), pueden obtenerse a partir de un haluro de amonio cuaternario de Fórmula (6), Fórmula (7), Fórmula (8) o Fórmula (9), respectivamente,



Fórmula (6)

Fórmula (7)

Fórmula (8)

Fórmula (9)

- 25 en la que R, x e y tienen los significados definidos anteriormente para las Fórmulas (2), (3), (4) y (5) y X representa Cl o Br,
- 30 por reacción de intercambio aniónico con una sal de sodio, potasio, litio o amonio del ácido (4-cloro-2-metilfenoxi)acético,
- en la que la relación molar entre dicho haluro de amonio cuaternario y dicha sal del ácido (4-cloro-2-metilfenoxi)acético está en el intervalo de 1:0,95 a 1:1,05, preferiblemente 1:1, a 273 a 373 K, preferiblemente a 293 K,
- 35 en agua o en un disolvente orgánico seleccionado del grupo que consiste en metanol, etanol, propanol, isopropanol y butanol, o una mezcla de agua con dicho disolvente orgánico, para formar un compuesto de Fórmula (1).

Dicha reacción de intercambio también se puede llevar a cabo en una mezcla de dos o más disolventes orgánicos que tienen un peso molar por debajo de 100 g/mol.

- 40 El compuesto así formado de Fórmula (1) se puede aislar posteriormente.

Si la reacción anterior se lleva a cabo en agua, el producto de Fórmula (1) se puede aislar de la fase acuosa mediante extracción en dos fases con un disolvente orgánico seleccionado del grupo que consiste en cloroformo, diclorometano, tolueno y acetato de etilo, seguido de la separación de la fase orgánica, eliminación del disolvente orgánico y secado del residuo, que es el producto final.

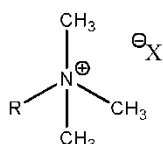
- 45 Como alternativa, si la reacción anterior se lleva a cabo en agua, el producto de Fórmula (1) se puede aislar de la fase acuosa por evaporación de agua y adición de un disolvente orgánico seleccionado del grupo que consiste en acetona, acetonitrilo, metanol, etanol, isopropanol y acetato de etilo, seguido de filtración de un subproducto inorgánico del disolvente orgánico, a continuación evaporación del disolvente orgánico del filtrado y secado del residuo que es el producto final.

Además, si la reacción anterior se lleva a cabo en agua o en una mezcla de agua-disolvente orgánico, entonces el aislamiento del producto de Fórmula (1) puede no ser necesario. Una solución acuosa o acuosa-orgánica obtenida

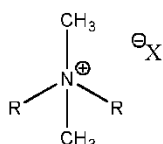
después de la reacción puede ser un producto final: la solución preparada de un líquido iónico herbicida.

Si la reacción anterior se lleva a cabo en un disolvente orgánico, el producto de Fórmula (1) puede aislarse por filtración de un subproducto inorgánico, evaporación del disolvente orgánico del filtrado y secado del residuo, el cual es el producto final.

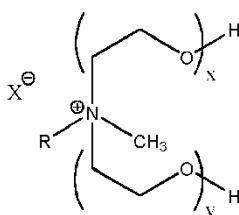
Como alternativa, las sales de la invención de Fórmula (1) como se definió anteriormente, en la que K representa la Fórmula (2), Fórmula (3), o Fórmula (4), pueden obtenerse a partir de un hidróxido de amonio cuaternario de Fórmula (6), Fórmula (7) o Fórmula (8), respectivamente,



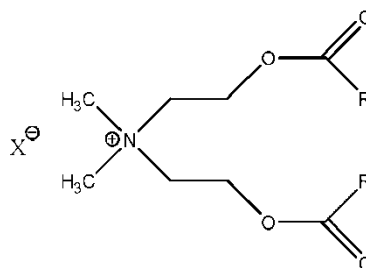
Fórmula (6)



Fórmula (7)



Fórmula (8)



Fórmula (9)

en la que R, x e y tienen los significados definidos anteriormente para las Fórmulas (2), (3) y (4), y X representa OH, por reacción de neutralización con ácido (4-cloro-2-metil-fenoxi)acético,

en la que la relación molar entre dicho hidróxido de amonio cuaternario y dicho ácido está en el intervalo de 1:0,95 a 1:1,05, preferiblemente 1:1,

a 273 a 373 K, preferiblemente a 293 K,

en agua o en un disolvente orgánico seleccionado del grupo que consiste en metanol, etanol, propanol, isopropanol y butanol, o la mezcla de agua con dicho disolvente orgánico, para formar un compuesto de Fórmula (1).

Dicha reacción de neutralización también se puede llevar a cabo en una mezcla de dos o más disolventes orgánicos que tienen un peso molar por debajo de 100 g/mol.

El compuesto así formado de Fórmula (1) se puede aislar posteriormente.

Si la reacción anterior se lleva a cabo en agua, el producto de Fórmula (1) se puede aislar de la fase acuosa mediante extracción en dos fases con un disolvente orgánico seleccionado del grupo que consiste en cloroformo, diclorometano, tolueno y acetato de etilo, seguido de separación de la fase orgánica, eliminación del disolvente orgánico y secado del residuo, que es el producto final.

Si la reacción anterior se lleva a cabo en un disolvente orgánico, el producto de Fórmula (1) puede ser la evaporación del disolvente orgánico del filtrado seguido por el secado del residuo, el cual es el producto final.

Además, si la reacción anterior se lleva a cabo en agua o en una mezcla de agua-disolvente orgánico, entonces el aislamiento del producto de Fórmula (1) puede no ser necesario. Una solución acuosa u acuosa-orgánica obtenida después de la reacción puede ser una solución preparada del producto final de un líquido iónico herbicida.

La invención se ilustrará a continuación en detalle por medio de los ejemplos no limitantes.

Ejemplos

Ejemplo 1

Preparación de (4-cloro-2-metilfenoxi)acetato de trimetilsojaamonio [TMSA][MCPA]

Se disolvió cloruro de trimetilsojaamonio (41,3 g, 0,12 mol) en 100 cm³ de agua destilada. A continuación se añadió una cantidad estequiométrica (0,12 mol) de (4-cloro-2-metilfenoxi)acetato de sodio disuelto en 50 cm³ de agua destilada en pequeñas porciones con agitación constante. El agua se evaporó de la mezcla de reacción y se añadieron 50 cm³ de acetona y el cloruro de sodio precipitado de la mezcla se separó por filtración (7,0 g, 0,12 mol).

El disolvente se evaporó del filtrado, y el residuo obtenido del producto se secó durante 24 horas a 323 K a presión reducida. Se obtuvo (4-cloro-2-metilfenoxi)acetato de trimetilsojaamonio con un rendimiento del 94 %.

La estructura del compuesto fue confirmada por resonancia magnética nuclear de protón y de carbono. RMN de ¹H (CDCl₃) δ [ppm] = 0,89 (t, J = 6,6 Hz, 3H); 1,27 (m, 20H); 1,68 (s, 2H); 2,05 (m, 4H); 2,21 (s, 3H); 3,34 (s, 9H); 3,45

(m, 2H); 4,39 (s, 2H); 5,33 (m, 2H); 6,89 (d, $J = 8,9$ Hz, 1H); 7,17 (d, $J = 8,2$ Hz, 1H); 7,09 (s, 1H);

RMN de ^{13}C (CDCl_3) δ [ppm] = 170,21; 155,12; 129,44; 129,21; 128,99; 128,69; 126,21; 124,52; 112,32; 65,11; 63,72; 52,21; 33,61; 31,69; 29,76; 29,55; 29,40; 29,17; 29,01; 28,88; 28,72; 25,61; 22,22; 22,06; 15,24; 13,90.

5 La valoración en dos fases realizada de acuerdo con la norma PN-EN ISO 2871-1:2000 mostró que el contenido del compuesto catiónicamente activo, es decir, [TMSA][MCPA], era del 97 %.

Ejemplo 2

10 Preparación de (4-cloro-2-metilfenoxi)acetato de dimetildiseboamonio [DMDTA][MCPA]

15 Se disolvió hidróxido de dimetildiseboamonio (44,2 g, 0,08 mol) en 80 cm³ de metanol. A continuación se añadió una cantidad estequiométrica (0,08 mol) de (4-cloro-2-metilfenoxi)acetato de potasio disuelto en 30 cm³ de metanol en pequeñas porciones con agitación constante. La agitación se continuó durante 10 minutos a 293 K, a continuación el disolvente se evaporó y el producto de reacción se secó durante 24 horas a 323 K a presión reducida. Se obtuvo (4-cloro-2-metilfenoxi)-acetato de dimetildiseboamonio con un rendimiento del 94 %.

20 La estructura del compuesto fue confirmada por resonancia magnética nuclear de protón y de carbono.

RMN de ^1H (CDCl_3) δ [ppm] = 0,88 (t, $J = 6,9$ Hz, 6H); 1,27 (m, 40H); 1,72 (s, 4H); 2,09 (m, 8H); 2,18 (s, 3H); 3,29 (s, 6H); 3,45 (m, 4H); 4,39 (s, 2H); 5,40 (m, 4H); 6,80 (d, $J = 8,5$ Hz, 1H); 7,08 (d, $J = 8,6$ Hz, 1H); 7,21 (s, 1H); RMN de ^{13}C (CDCl_3) δ [ppm] = 170,50; 155,43; 129,99; 129,70; 129,02; 128,79; 126,28; 124,74; 112,22; 65,70; 63,18; 52,34; 33,76; 31,58; 29,97; 29,84; 29,63; 29,51; 29,30; 29,09; 28,77; 28,54; 25,42; 22,77; 22,20; 15,29; 13,72.

25 La valoración en dos fases realizada de acuerdo con la norma PN-EN ISO 2871-1:2000 mostró que el contenido del compuesto catiónicamente activo, es decir, [DMDTA][MCPA], era del 98 %.

Ejemplo 3

30 Preparación de (4-cloro-2-metil-fenoxi)acetato de bis(2-hidroxietil)metiloleilamonio [HMOA][MCPA]

35 Se dispusieron en el matraz 76,9 g de solución acuosa al 25 % de hidróxido de bis (2-hidroxietil)metiloleilamonio (0,05 mol) y se añadieron 11,9 g (0,05 mol) de (4-cloro-2-metilfenoxi)acetato de potasio en pequeñas porciones con agitación constante. La agitación se continuó durante 20 minutos a 293 K y a continuación el producto se extrajo de la mezcla con diclorometano. La fase orgánica se lavó tres veces con agua y a continuación el disolvente se evaporó a presión reducida. El producto se secó durante 24 horas a 323 K a presión reducida para proporcionar el producto final con un rendimiento del 90 %.

40 La estructura del compuesto fue confirmada por resonancia magnética nuclear de protón y de carbono.

45 RMN de ^1H (CDCl_3) δ [ppm] = 0,88 (t, $J = 6,9$ Hz, 3H); 1,27 (m, 22H); 1,72 (s, 2H); 2,00 (m, 4H); 2,18 (s, 3H); 3,33 (s, 3H); 3,55 (m, 2H); 3,69 (m, 4H); 4,09 (m, 4H); 4,55 (s, 2H); 5,36 (m, 2H); 5,51 (s, 2H); 6,84 (d, $J = 8,8$ Hz, 1H); 7,19 (d, $J = 8,6$ Hz, 1H); 7,25 (s, 1H); RMN de ^{13}C δ [ppm] = 170,26; 154,72; 130,08; 129,90; 129,50; 128,21; 126,34; 124,26; 112,77; 65,32; 63,99; 63,81; 55,63; 50,18; 32,50; 31,76; 29,63; 29,54; 29,40; 29,31; 29,18; 29,12; 29,08; 27,10; 27,07; 26,30; 25,18; 22,54; 16,03; 15,89; 14,03.

50 La valoración en dos fases realizada de acuerdo con la norma PN-EN ISO 2871-1:2000 mostró que el contenido del compuesto catiónicamente activo, es decir, [HMOA][MCPA], era del 97 %.

Ejemplo 4

Preparación de (4-cloro-2-metilfenoxi)-acetato de dimetildi(seboiloxietil)amonio [DMDTOA][MCPA]

55 Se dispusieron en el matraz 82,0 g de una solución al 50 % de metanol de cloruro de dimetildi(seboiloxietil)amonio (0,06 mol) y la cantidad estequiométrica (0,06 mol) de (4-cloro-2-metilfenoxi)acetato de sodio disuelto en 30 cm³ de metanol se añadió en pequeñas porciones con agitación constante. La agitación se continuó durante 15 minutos a temperatura ambiente, a continuación se separó por filtración 3,5 g (0,06 moles) del subproducto formado cloruro de sodio, el disolvente se evaporó del filtrado, y el producto de reacción se secó durante 24 horas a 323 K a presión reducida. El rendimiento de la reacción fue del 98 %.

60 La estructura del compuesto fue confirmada por resonancia magnética nuclear de protón y de carbono.

65 RMN de ^1H (CDCl_3) δ [ppm] = 0,88 (t, $J = 6,6$ Hz, 6H); 1,26 (m, 56H); 1,59 (m, 4H); 2,01 (m, 4H); 2,21 (s, 3H); 2,31 (t, $J = 7,7$ Hz, 4H); 3,28 (s, 6H); 3,90 (m, 4H); 4,40 (s, 2H); 4,42 (m, 4H); 5,34 (m, 2H); 6,71 (d, $J = 8,7$ Hz, 1H); 7,02 (d, $J = 8,6$ Hz, 1H); 7,05 (s, 1H); RMN de ^{13}C (CDCl_3) δ [ppm] = 172,97; 172,51; 172,49; 155,97; 129,91; 129,87; 129,46;

128,24; 125,98; 124,15; 112,66; 68,28; 63,02; 57,38; 51,60; 33,77; 33,75; 31,76; 31,73; 29,59; 29,54; 29,50; 29,47; 29,36; 29,32; 29,20; 29,15; 29,12; 29,04; 28,97; 28,95; 28,94; 27,05; 24,50; 22,52; 16,19; 13,96.

5 La valoración en dos fases realizada de acuerdo con la norma PN-EN ISO 2871-1:2000 mostró que el contenido del compuesto catiónicamente activo, es decir, [DMDTOA][MCPA], era del 98 %.

Ejemplo 5

10 Preparación de (4-cloro-2-metil-fenoxi)acetato de bis(2-hidroxi-etil)metiloleilamonio [HMOA][MCPA]

Se dispusieron en el matraz 192,3 g de una solución acuosa al 10 % de hidróxido de hidróxido de bis(2-hidroxi-etil)metiloleilamonio (0,05 moles) y se añadieron 11,9 g (0,05 moles) de (4-cloro-2-metilfenoxi)acetato de potasio en pequeñas porciones con agitación constante. La agitación se continuó durante 10 minutos a 293 K para obtener una solución preparada de líquido iónico herbicida.

15 La valoración en dos fases de la solución realizada de acuerdo con la norma PN-EN ISO 2871-1:2000 mostró que el contenido del compuesto catiónicamente activo, es decir, [HMOA][MCPA] era del 98 % (corresponde a la concentración de líquido iónico herbicida en la solución del 9,8 %).

20 Ejemplo 6

Preparación de (4-cloro-2-metilfenoxi)-acetato de dimetildi(seboiloxietil)amonio [DMDTOA][MCPA]

25 Se dispusieron en el matraz 82,0 g (0,06 moles) de solución metanólica al 50 % de cloruro de dimetildi(seboiloxietil)-amonio y una cantidad estequiométrica (0,06 mol) de (4-cloro-2-metilfenoxi)acetato de sodio disuelto en 30 cm³ de agua se añadió en pequeñas porciones con agitación constante. La agitación se continuó durante 15 minutos a 293 K, para obtener una solución preparada de líquido iónico herbicida.

30 La valoración en dos fases realizada de acuerdo con la norma PN-EN ISO 2871-1:2000 mostró que el contenido del compuesto catiónicamente activo, es decir, [DMDTOA][MCPA] era del 99 % (corresponde a la concentración de líquido iónico herbicida en la solución del 9,9 %).

Ejemplo 7

35 Pruebas en los nuevos líquidos iónicos herbicidas de la invención

La actividad biológica de los nuevos líquidos iónicos se confirmó en experimentos de campo realizados en condiciones naturales de crecimiento de malas hierbas.

40 Las pruebas se realizaron en parcelas de un tamaño de 2 m x 5 m. Las soluciones de los líquidos iónicos probados se prepararon disolviendo en agua una cantidad medida del compuesto correspondiente a la dosificación adoptada de MCPA (calculado como el ácido) por 1 hectárea.

Se probaron los siguientes líquidos iónicos de la invención:

- 45
- [TMSA][MCPA] - (4-cloro-2-metilfenoxi)acetato de trimetilisojamonio,
 - [DMDTA][MCPA] - (4-cloro-2-metilfenoxi)acetato de dimetildiseboamonio,
 - [HMOA][MCPA] - (4-cloro-2-metilfenoxi)acetato de bis(2-hidroxi-etil)metiloleilamonio,
 - [DMDTOA][MCPA] - (4-cloro-2-metilfenoxi)acetato de dimetildi(seboiloxietil)amonio.

50 El herbicida comparativo (Herbicida X) fue una formulación comercial que contiene 300 g de MCPA en forma de sal de sodio y potasio por 1 dm³. Esta formulación se disolvió en agua de acuerdo con las recomendaciones del fabricante en la cantidad correspondiente a 400 g de MCPA por 1 ha (6,65 cm³ de la formulación por 1 dm³ de agua). Los objetos comparativos eran parcelas sin uso de un herbicida.

55 Todos los tratamientos se aplicaron utilizando un pulverizador de mochila equipado con boquillas de pulverización planas TeeJet 110 03 XR a presión constante de 0,2 MPa y velocidad de aplicación de 200 dm³ por 1 ha. Durante el tratamiento, las malas hierbas se encontraban en la siguiente etapa de crecimiento: pie de ganso (*Chenopodium album*) - de 4 a 10 hojas, carraspique (*Thlaspi arvense*) - fase de floración, *Matricaria inodora* - roseta completamente desarrollada, colza voluntaria (*Brassica napus*) - 4-6 hojas.

60 La metodología típica adoptada para este tipo de prueba se usó para determinar la eficacia de combatir las malas hierbas, es decir, se evaluó el grado de erradicación de una especie de mala hierba dada en cada parcela tratada con el compuesto probado en comparación con la parcela de control correspondiente. La eficacia de los compuestos probados se presentó en porcentajes, donde el 100 % corresponde a la destrucción total de las malas hierbas (malas hierbas completamente secas) y el 0 % corresponde a la falta de actividad herbicida. Los resultados de las pruebas de eficacia se presentaron como un medio de evaluación de la erradicación de las malas hierbas de cuatro

65

replicados.

Los resultados de la actividad de líquidos iónicos representativos se presentan en las Tablas 1-3.

5 Tabla 1. Control de malas hierbas en trigo de invierno

| Objeto | Dosis de MCPA g/ha | <i>Brassica napus</i> | <i>Thlaspi arvense</i> | <i>Matricaria inodora</i> |
|---|--------------------|-----------------------|------------------------|---------------------------|
| ----- % de control de malas hierbas ----- | | | | |
| [TMSA][MCPA] | 400 | 100 | 100 | 70 |
| [DMDTA][MCPA] | 400 | 100 | 100 | 62 |
| Herbicida X | 900* | 100 | 100 | 56 |

*dosis recomendada para su uso en el trigo de invierno

Tabla 2. Control de *Chenopodium album* en cebada de primavera

| Objeto | Dosis de MCPA g/ha | % de control de malas hierbas |
|--------------|--------------------|-------------------------------|
| [HMOA][MCPA] | 400 | 60 |
| [HMOA][MCPA] | 600 | 80 |
| Herbicida X | 400 | 40 |
| Herbicida X | 600 | 70 |

Tabla 3. Control de *Chenopodium album* en cebada de primavera

| Objeto | Dosis de MCPA g/ha | % de control de malas hierbas |
|----------------|--------------------|-------------------------------|
| [DMDTOA][MCPA] | 400 | 90 |
| Herbicida X | 400 | 40 |

10 Los experimentos de campo mostraron que los líquidos iónicos - sales que contienen anión MCPA de la invención eran biológicamente activos en un grado similar o superior en comparación con el herbicida actualmente recomendado que contiene MCPA como sales de sodio y potasio. Los nuevos líquidos iónicos herbicidas no causaron la destrucción de las plantas de trigo de invierno y cebada de primavera.

15 Ejemplo 8

Comparación de líquidos iónicos de la invención con compuestos de la técnica anterior

20 Los experimentos de campo se realizaron en las parcelas de dimensiones de 1,5 m x 11 m con cebada de primavera. Las soluciones de los líquidos iónicos probados se prepararon disolviendo en agua una cantidad medida del compuesto correspondiente a la dosificación adoptada de MCPA (calculado como el ácido) por 1 hectárea.

Se probaron los siguientes compuestos representativos de la invención:

- 25
- [DMDTOA][MCPA] - (4-cloro-2-metilfenoxi)acetato de dimetildi(seboiloxietil)amonio y
 - [TMSA][MCPA] - (4-cloro-2-metilfenoxi)acetato de trimetilsojaamonio.

30 Como comparación se probaron los siguientes compuestos específicos divulgados en el documento WO2008/140338 y en J. Pernak et al., Tetrahedron 67(2011), 4838-4844:

- [DMDHTA][MCPA] - (4-cloro-2-metilfenoxi)acetato de dimetildi(sebo hidrogenado)amonio y
- [DDA][MCPA] - (4-cloro-2-metilfenoxi)acetato de didecildimetilamonio.

35 La eficacia del control de *Chenopodium album* en cebada de primavera se evaluó después de los tratamientos realizados de acuerdo con el procedimiento descrito en el Ejemplo 7. Los resultados se presentan a continuación en la Tabla 4.

Tabla 4. Control de *Chenopodium album* en cebada de primavera

| Objeto | Sustituyente R | Dosis de MCPA g/ha | % de control de malas hierbas |
|----------------|-----------------------------------|--------------------|-------------------------------|
| [DMDTOA][MCPA] | mezcla de insaturados y saturados | 400 | 98 |

ES 2 654 169 T3

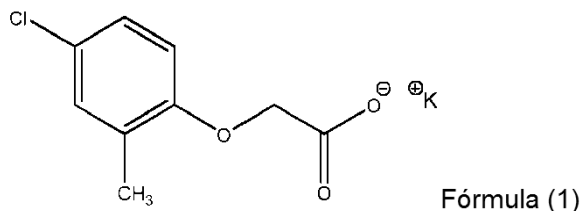
| | | | |
|----------------|-----------------------------------|-----|-----|
| [TMSA][MCPA] | mezcla de insaturados y saturados | 400 | 100 |
| [DMDHTA][MCPA] | saturados | 400 | 94 |
| [DDA][MCPA] | saturados | 400 | 94 |

5 La comparación de la eficacia de los líquidos iónicos herbicidas de la invención con los líquidos iónicos de la técnica anterior en el control de *Chenopodium album* en cebada de primavera demostró que los líquidos iónicos herbicidas de la invención que contienen una mezcla de sustituyentes alquilo de cadena larga insaturados y saturados eran de 4 a 6 % más eficaces que los líquidos iónicos de la técnica anterior que contienen únicamente sustituyentes alquilo de cadena larga saturados.

REIVINDICACIONES

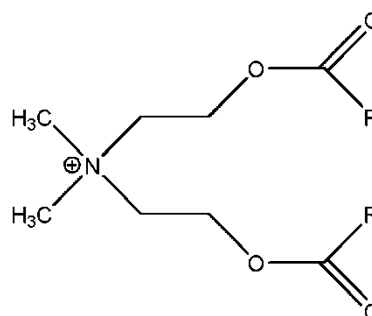
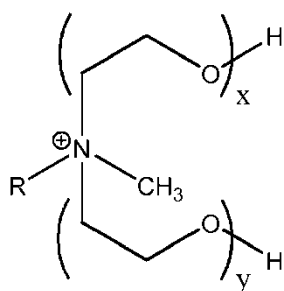
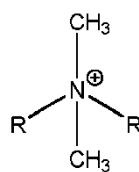
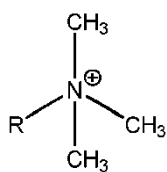
1. Una sal representada por la siguiente Fórmula (1)

5



en la que K representa un catión de amonio cuaternario de la fórmula seleccionada del grupo que consiste en la Fórmula (2), Fórmula (3), Fórmula (4) y Fórmula (5),

10



15 en la que R representa un alquilo seleccionado del grupo que consiste en sebo, soja y alquilo de oleílo y x e y en la Fórmula (4) son números enteros del intervalo 1 a 15, inclusive;

y en la que

20 alquilo de sebo se refiere a una mezcla de grupos alquilo saturados e insaturados compuestos de grupos alquilo con 12 átomos de carbono, 14 átomos de carbono, 16 átomos de carbono y 18 átomos de carbono, en la que el porcentaje de grupos con dobles enlaces es de 40 a 55 %, el porcentaje de grupos alquilo con 16 átomos de carbono es de 25 a 35 % y el porcentaje de grupos alquilo con 18 átomos de carbono es de 60 a 70 %;

alquilo de soja se refiere a una mezcla de grupos alquilo saturados e insaturados compuestos por grupos alquilo con 14 átomos de carbono, 16 átomos de carbono y 18 átomos de carbono, en el que el porcentaje de grupos con enlaces dobles es de 55 a 70 %

25 y

alquilo de oleílo se refiere a una mezcla de grupos alquilo saturados e insaturados compuestos de grupos alquilo que tienen 12 átomos de carbono, 14 átomos de carbono, 16 átomos de carbono y 18 átomos de carbono, en el que el porcentaje de grupos con dobles enlaces es de 75 a 82 % y el porcentaje de grupos alquilo con 18 átomos de carbono es de 75 a 85 %.

30

2. La sal de acuerdo con la reivindicación 1, en la que R representa alquilo de sebo.

3. La sal de acuerdo con la reivindicación 1, en la que R representa alquilo de soja.

35 4. La sal de acuerdo con la reivindicación 1, en la que R representa alquilo de oleílo.

5. La sal de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, en la que K en la Fórmula (1) se selecciona del grupo que consiste en la Fórmula (2) y la Fórmula (3).

6. La sal de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, en la que K en la Fórmula (1) se selecciona del grupo que consiste en la Fórmula (4) y la Fórmula (5).
- 5 7. La sal de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, en la que K en la Fórmula (1) está representado por la Fórmula (2).
8. La sal de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, en la que K en la Fórmula (1) está representado por la Fórmula (3).
- 10 9. La sal de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4 y 6, en la que K en la Fórmula (1) está representado por la Fórmula (4).
10. La sal de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4 y 6, en la que K en la Fórmula (1) está representado por la Fórmula (5).
- 15 11. La sal de acuerdo con la reivindicación 1, seleccionada del siguiente grupo:
- (4-cloro-2-metilfenoxi)acetato de trimetilsojaamonio,
 - (4-cloro-2-metilfenoxi)acetato de dimetildiseboamonio,
 - 20 - (4-cloro-2-metilfenoxi)acetato de bis(2-hidroxietil)metiloleilamonio y
 - (4-cloro-2-metilfenoxi)acetato de dimetildi(seboiloxietil)amonio.
12. Una composición herbicida, que comprende un herbicida y un vehículo, caracterizada por que el herbicida es la sal como se define en una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 11.
- 25 13. Un método para combatir vegetación de planta indeseable, que comprende aplicar una cantidad herbicidamente activa de la sal como se define en una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 11 o la composición como se define en la reivindicación 12 a dicha vegetación de planta indeseable o en el lugar que ocupa la misma.