

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 689 516**

51 Int. Cl.:

**A01P 13/00** (2006.01)  
**A01N 25/30** (2006.01)  
**A01N 39/04** (2006.01)  
**C07C 229/12** (2006.01)  
**C07C 229/22** (2006.01)  
**C07C 233/36** (2006.01)  
**C07C 59/70** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **13.05.2015** **E 15461533 (0)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **04.07.2018** **EP 3092898**

54 Título: **Líquidos iónicos herbicidas con catión de tipo betaína**

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:  
**14.11.2018**

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;  
OLSZEWSKI, RADOSLAW;  
PERNAK, JULIUSZ;  
PRACZYK, TADEUSZ;  
NIEMCZAK, MICHAL y  
CZERNIAK, KAMIL**

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 2 689 516 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

Líquidos iónicos herbicidas con catión de tipo betaína

5 **Campo de la invención**

La presente invención se refiere a compuestos novedosos, a sales de amonio cuaternario que contienen el anión del compuesto herbicidamente activo 2,4-D o MCPA y catión de tipo betaína, y a composiciones herbicidas que comprenden compuestos novedosos. Los compuestos de la invención son líquidos iónicos y encuentran aplicación como herbicidas para la fitoprotección.

**Estado de la técnica**

Las malas hierbas, debido a sus negativas interacciones con las plantas cultivadas, contribuyen en gran medida a la reducción de la cantidad y calidad de los cultivos. La protección de plantas cultivadas de la interacción competitiva de las malas hierbas no solo es necesaria para asegurar los cultivos, sino que también contribuye a la limitación de la dispersión de la vegetación no deseada en posteriores temporadas de cultivo.

Existe una amplia gama de sustancias activas comercialmente disponibles con diferentes mecanismos de acción para el eficaz control de las malas hierbas, desde los populares fenoxiacidos hasta herbicidas biológicos basados en microorganismos. Aparte de los obvios beneficios, los herbicidas también tienen ciertas desventajas, tales como, por ejemplo, larga persistencia en la tierra de algunas sustancias activas y sus metabolitos, filtración de los herbicidas en las aguas subterráneas, interacción negativa con organismos inespecíficos y selección de biotipos de malas hierbas resistentes a las sustancias activas usadas.

Uno de los grupos de herbicidas más comúnmente fabricado y usado son los ácidos fenoxicarboxílicos, tales como el ácido (4-cloro-2-metilfenoxi)acético conocido como MCPA y el ácido (2,4-diclorofenoxi)acético conocido como 2,4-D. Se han usado ampliamente para la protección de cereales sembrados en invierno y sembrados en primavera, patatas, lino, árboles frutales y para la conservación de praderas. Se pueden usar en diferentes formulaciones como sales de sodio, potasio, dimetilamonio, o isopropilamonio, o ésteres (C. D. S. Tomlin, *The Pesticide Manual, a World Compendium*, BCPC: Décimo quinta edición, 2009). Para potenciar el efecto herbicida, MCPA y 2,4-D se pueden usar en mezclas con otras sustancias activas, tales como, por ejemplo, dicloroprop [ácido 2-(2,4-diclorofenoxi)propanoico], mecoprop [ácido 2-(4-cloro-2-metilfenoxi)propanoico], dicamba [ácido (3,6-dicloro-2-benzoico)] y fluroxipir [ácido (4-amino-3,5-dicloro-6-fluoro-2-piridinil)oxi]-acético, o herbicidas basados en ácidos fosfónicos, tales como glifosato.

A. Seth et al, J. Indian Chem. Soc., vol 88, 2011, páginas 405-411, desvelan estudios sobre la síntesis de sales de amonio de 2,4-D para potenciar su potencial biorregulador.

Una de las desventajas de MCPA y 2,4-D es que, debido a la presencia del grupo carboxilo en sus moléculas, en condiciones adecuadas de pH estable, pueden formar complejos con las especies presentes en la tierra, que incluyen iones metálicos, tales como Hg, Co, Pb y Cd. Esto da como resultado el cambio de propiedades de la sustancia activa. Los complejos de MCPA y 2,4-D con iones metálicos son insolubles y se absorben por la tierra y su biodegradación es más lenta. Así, es peligrosa para el entorno la posibilidad de formación de complejos con metal debido a la acumulación de estos compuestos en las plantas y la tierra.

La solución de este problema propuesta en el estado de la técnica fueron las sales de los aniones de MCPA y 2,4-D formadas con ciertos cationes de amonio cuaternario que tienen un punto de fusión inferior a 100 °C y pertenecen al grupo de los compuestos químicos denominados los líquidos iónicos.

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

Se desvelan en el documento WO2008/140338 sales de amonio cuaternario, líquidos iónicos, que comprenden anión de MCPA. El documento WO2008/140338 desvela, entre otras cosas, pares iónicos del anión de MCPA con cationes de metiltri(R)-, dimetildi(R)- y trimetil(R)amonio, donde R puede ser un grupo alquilo lineal que contiene 1 a 18 átomos de carbono o una mezcla de cadenas de alquilo lineal que contiene 1 a 20 átomos de carbono (nombres comunes cocoalquilo o seboalquilo hidrogenado), o grupo polioxi-etileno. Tales pares iónicos se desvelan solo generalmente, sin ejemplificación de ningún compuesto específico que tenga tal estructura. También se desvelan en J. Pernak et al., Tetrahedron 67(2011), 4838-4844, líquidos iónicos que comprenden el anión de MCPA. Entre muchos otros, se desvelan pares iónicos del anión de MCPA con cationes de di(sebo hidrogenado-alquil)dimetil- y di(alquil C<sub>10</sub>H<sub>21</sub>)dimetil-amonio cuaternario, es decir, (4-cloro-2-metilfenoxi)acetato de di(sebo hidrogenado)dimetilamonio y (4-cloro-2-metilfenoxi)acetato de didecildimetilamonio, respectivamente.

En el documento WO2008/106118 se describen líquidos iónicos herbicidas formados en la reacción de 2,4-D en su

forma de ácido con una cantidad equimolar de alquil-N,N-dimetilamina o trialquilamina en los que el número total de átomos de carbono es mayor que 9.

5 Los líquidos iónicos del estado de la técnica tienen actividad herbicida debido a la presencia del anión de MCPA o 2,4-D. Se desvelan generalmente varias ventajas adicionales de los líquidos iónicos que contienen el anión de MCPA o 2,4-D, es decir, reducida volatilidad y deriva durante y después de la aplicación, resistencia térmica y a productos químicos, ausencia de reacción con iones metálicos debido a la ausencia de grupo carboxilato libre e inhibición resultante del transporte de un metal a la tierra, limitada tendencia al depósito en entorno natural y, por tanto, más respetuosidad medioambiental en comparación con los herbicidas originales - MCPA o 2,4-D, así como propiedades tensioactivas adicionales.

A pesar de las ventajas descritas de los líquidos iónicos de amonio cuaternario conocidos que contienen anión de MCPA o 2,4-D, todavía existe la necesidad de compuestos herbicidas que tengan alta actividad herbicida.

15 Además, todavía existe la necesidad de novedosos compuestos herbicidas que tengan actividad herbicida más alta que los compuestos conocidos sin pérdida de otras propiedades ventajosas de los compuestos conocidos. Esto permitiría reducir la dosificación de un herbicida y así proteger el entorno.

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

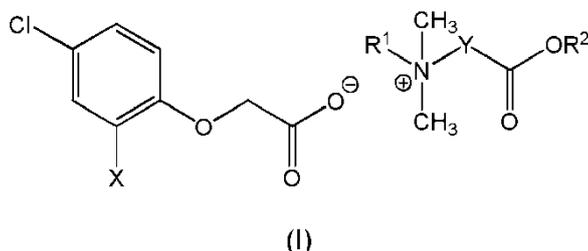
20 También existe la necesidad de novedosos herbicidas que tengan consistencia que haga más fácil su aplicación.

También existe la necesidad de novedosos herbicidas que sean menos propensos a adquirir resistencia por malas hierbas controladas.

25 Estos objetos se han alcanzado por compuestos novedosos de líquidos iónicos - sal de la invención que comprende el anión de MCPA o 2,4-D.

### Sumario de la invención

30 La presente invención se refiere a un compuesto representado por la siguiente fórmula general (I)



35 en la que

- X representa Cl o CH<sub>3</sub>
- Y representa -CH<sub>2</sub>- o -CH<sub>2</sub>-CH(OH)-CH<sub>2</sub>-,
- R<sup>1</sup> representa alquilo C1 a C18 de cadena lineal o sus mezclas, cocoamidopropilo, o alquil C1-C18-amidopropilo de cadena lineal o sus mezclas, y
- R<sup>2</sup> representa un átomo de hidrógeno o alquilo C1 a C18 de cadena lineal o sus mezclas.

45 Una realización de la invención es el compuesto de fórmula (I) en la que X representa Cl. Esta realización se refiere, por tanto, a sales del herbicida 2,4-D.

Una realización de la invención es el compuesto de fórmula (I) en la que X representa CH<sub>3</sub>. Esta realización se refiere, por tanto, a sales del herbicida MCPA.

En otra realización de los compuestos anteriores, Y representa -CH<sub>2</sub>-.

En una realización adicional de los compuestos anteriores, Y representa -CH<sub>2</sub>-CH(OH)-CH<sub>2</sub>-.

En una realización de los compuestos anteriores, R<sup>1</sup> representa alquilo C1 a C8 de cadena lineal, tal como C1, C2, C3, C4, C5, C6, C7, C8, C9, C10, C11, C12, C13, C14, C15, C16, C17 o C18.

Preferentemente, R<sup>1</sup> representa alquilo C1. También preferentemente, R<sup>1</sup> representa alquilo C12 (dodecilo) o C14 (tetradecilo).

En otra realización más de los compuestos anteriores, R<sup>1</sup> representa una mezcla de alquilos C1 a C18 de cadena lineal, tales como, por ejemplo, una mezcla de alquilo C12 (dodecilo) y alquilo C14 (tetradecilo) de cadena lineal.

En otra realización más de los compuestos anteriores, R<sup>1</sup> representa cocoamidopropilo.

5 En una realización adicional de los compuestos anteriores, R<sup>1</sup> representa alquil C1-C18-amidopropilo de cadena lineal o su mezcla.

En una realización de los compuestos anteriores, R<sup>2</sup> representa un átomo de hidrógeno.

10 En otra realización de los compuestos anteriores, R<sup>2</sup> representa alquilo C1 a C8 de cadena lineal, tal como C1, C2, C3, C4, C5, C6, C7, C8, C9, C10, C11, C12, C13, C14, C15, C16, C17 o C18, especialmente alquilo C12 de cadena lineal (dodecilo).

15 En una realización específica de los compuestos anteriores, X representa Cl, Y representa -CH<sub>2</sub>-, R<sup>1</sup> representa alquilo C1 y R<sup>2</sup> representa H.

En otra realización específica de las sales anteriores, X representa Cl, Y representa -CH<sub>2</sub>-CH(OH)-CH<sub>2</sub>-, R<sup>1</sup> representa C1 alquilo y R<sup>2</sup> representa H.

20 En una realización específica de los compuestos anteriores, X representa CH<sub>3</sub>, Y representa -CH<sub>2</sub>-, R<sup>1</sup> representa C1 alquilo y R<sup>2</sup> representa H.

25 En otra realización específica de las sales anteriores, X representa CH<sub>3</sub>, Y representa -CH<sub>2</sub>-CH(OH)-CH<sub>2</sub>-, R<sup>1</sup> representa C1 alquilo y R<sup>2</sup> representa H.

30 El término "coco" o "cocoalquilo" se conoce comúnmente en el campo y se refiere a grupos alquilo de ácidos grasos de aceite de coco. Se reconoce generalmente que "coco" o "cocoalquilo" es normalmente una mezcla de grupos alquilo saturados e insaturados C8, C10, C12, C14, C16, y C18, el porcentaje de grupos con dobles enlaces es del 1 al 6 %, y el porcentaje de grupos C12 es del 45 al 55 %.

Los líquidos iónicos herbicidamente activos de fórmula (I) de la invención son sales de amonio cuaternario formadas con cationes de tipo carboxibetaína.

35 Según la invención, los cationes de tipo carboxibetaína incluyen el catión de N,N,N-tri-metilglicina (CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>N<sup>+</sup>CH<sub>2</sub>CO<sub>2</sub>H para el que en la fórmula (I) Y representa -CH<sub>2</sub>- y R<sup>2</sup> representa un átomo de hidrógeno (en lo sucesivo se denomina simplemente betaína - Bet), y sus derivados en los que R<sup>2</sup> representa alquilo C1 a C8 de cadena lineal o sus mezclas. Los cationes de tipo carboxibetaína incluyen también derivados de betaína, en los que un grupo metilo en el catión de N,N,N-trimetilglicina se sustituye con el alquilo de cadena lineal hasta C18 o sus mezclas, cocoamidopropilo, o alquil C1-C8-amidopropilo de cadena lineal o sus mezclas, y R<sup>2</sup> representa un átomo de hidrógeno o alquilo C1 a C8 de cadena lineal o sus mezclas.

45 Según la invención, los cationes de tipo carboxibetaína incluyen también el catión de carnitina (CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>N<sup>+</sup>-CH<sub>2</sub>-CH(OH)-CH<sub>2</sub>-COOH en el que en la fórmula (I) Y representa -CH<sub>2</sub>-CH(OH)-CH<sub>2</sub>- y R<sup>2</sup> representa un átomo de hidrógeno (designado en lo sucesivo simplemente como carnitina - Car), y sus derivados en los que R<sup>2</sup> representa alquilo C1 a C8 de cadena lineal o sus mezclas. Los cationes de tipo carboxibetaína incluyen también derivados de carnitina, en los que un grupo metilo en el catión de carnitina se sustituye por alquilo de cadena lineal hasta C18 o sus mezclas, cocoamidopropilo, o alquil C1-C8-amidopropilo de cadena lineal o sus mezclas, y R<sup>2</sup> representa un átomo de hidrógeno o alquilo C1 a C8 de cadena lineal o sus mezclas.

50 Los cationes de tipo carboxibetaína derivan de aminoácidos, se pueden fabricar fácilmente, tienen baja toxicidad y son completamente biodegradables. Debido a la estructura de ion bipolar y la presencia de diversos grupos alquilo, las betaínas poseen propiedades biocidas contra hongos, virus y bacterias, tanto Gram-positivas como Gram-negativas. Se consideran respetuosas con el medioambiente y se usan ampliamente en muchos campos. Las betaínas con cadena de alquilo largo se pueden fabricar fácilmente comercialmente por cuaternización de aminas grasas respectivas.

Líquidos iónicos a modo de ejemplo de la invención que tiene catión de tipo betaína y anión de (2,4-diclorofenoxi)acetato o (4-cloro-2-metilfenoxi)acetato son:

- 60
- (2,4-diclorofenoxi)acetato de betaína (X = Cl, Y = -CH<sub>2</sub>-, R<sup>1</sup> = CH<sub>3</sub>, R<sup>2</sup> = H)
  - (4-cloro-2-metilfenoxi)acetato de betaína (X = CH<sub>3</sub>, Y = -CH<sub>2</sub>-, R<sup>1</sup> = CH<sub>3</sub>, R<sup>2</sup> = H)
  - (2,4-diclorofenoxi)acetato de carnitina (X = Cl, Y = -CH<sub>2</sub>-CH(OH)-CH<sub>2</sub>-, R<sup>1</sup> = CH<sub>3</sub>, R<sup>2</sup> = H)
  - (4-cloro-2-metilfenoxi)acetato de carnitina (X = CH<sub>3</sub>, Y = -CH<sub>2</sub>-CH(OH)-CH<sub>2</sub>-, R<sup>1</sup> = CH<sub>3</sub>, R<sup>2</sup> = H)
- 65
- (2,4-diclorofenoxi)acetato de dodecildimetilglicina (X = Cl, Y = -CH<sub>2</sub>-, R<sup>1</sup> = C<sub>12</sub>H<sub>25</sub>, R<sup>2</sup> = H)

- (4-cloro-2-metilfenoxi)acetato de dodecildimetilglicina (X = CH<sub>3</sub>, Y = -CH<sub>2</sub>-, R<sup>1</sup> = C<sub>12</sub>H<sub>25</sub>, R<sup>2</sup> = H)
- (4-cloro-2-metilfenoxi)acetato de tetradecildimetilglicina (X = CH<sub>3</sub>, Y = -CH<sub>2</sub>-, R<sup>1</sup> = C<sub>14</sub>H<sub>29</sub>, R<sup>2</sup> = H)
- (2,4-diclorofenoxi)acetato de (cocoamidopropil)dimetilglicina (X = Cl, Y = -CH<sub>2</sub>-, R<sup>1</sup> = cocoamidopropilo, R<sup>2</sup> = H)
- 5 • (4-cloro-2-metilfenoxi)acetato de (cocoamidopropil)dimetilglicina (X = CH<sub>3</sub>, Y = -CH<sub>2</sub>-, R<sup>1</sup> = cocoamidopropilo, R<sup>2</sup> = H)
- (2,4-diclorofenoxi)acetato de dodecanoilbetaína (X = Cl, Y = -CH<sub>2</sub>-, R<sup>1</sup> = CH<sub>3</sub>, R<sup>2</sup> = C<sub>12</sub>H<sub>25</sub>)
- (4-cloro-2-metilfenoxi)acetato de dodecanoilbetaína (X = CH<sub>3</sub>, Y = -CH<sub>2</sub>-, R<sup>1</sup> = CH<sub>3</sub>, R<sup>2</sup> = C<sub>12</sub>H<sub>25</sub>)
- 10 • (4-cloro-2-metilfenoxi)acetato de dodecanoilcarnitina (X = CH<sub>3</sub>, Y = -CH<sub>2</sub>-CH(OH)-CH<sub>2</sub>-, R<sup>1</sup> = CH<sub>3</sub>, R<sup>2</sup> = C<sub>12</sub>H<sub>25</sub>).

Los compuestos novedosos de la invención tienen actividad herbicida debido a la presencia del anión de (4-cloro-2-metilfenoxi)acetato o (2,4-diclorofenoxi)acetato, y tienen propiedades ventajosas, concretamente:

- 15 - debido al bajo punto de fusión inferior a 100 °C son líquidos iónicos,
- tienen alta estabilidad térmica y química,
- son no volátiles – su presión de vapor a temperatura ambiente no es medible en la práctica,
- pueden ser hidrófobos o hidrófilos, dependiendo del tipo de sustituyentes en el catión de amonio cuaternario,
- 20 - debido a la presencia de un catión con sustituyente de alquilo largo son tensioactivos catiónicos,
- no forman complejos con metales pesados, que da como resultado la inhibición del transporte de un metal pesado a la planta protegida,
- debido a la presencia de un catión grande poseen también propiedades bactericidas y fungicidas, y se pueden considerar compuestos multifuncionales,
- 25 - debido a la presencia de grupo éster o amida en el catión y el origen natural se caracterizan por un alto nivel de biodegradación.

También se cree que los líquidos iónicos de la invención muestran poca toxicidad para los animales de sangre caliente.

- 30 Además, la presencia del catión de tipo betaína disminuye la toxicidad del anión de 2,4-D y MCPA para los peces y las dafnias, reduciéndose así la ecotoxicidad de estos herbicidas.

- 35 La actividad herbicida de los líquidos iónicos se potencia si la cadena de alquilo largo está presente en el catión.

Los novedosos compuestos de fórmula (I) son líquidos iónicos herbicidamente activos y pueden encontrar uso en el combate y control de la vegetación no deseada, tal como malas hierbas.

- 40 Es, por tanto, un objeto de la invención una composición herbicida, que comprende como principio herbicidamente activo un compuesto de fórmula (I) como se ha definido anteriormente.

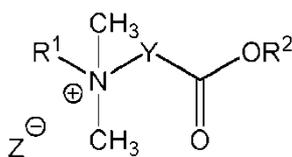
- 45 Normalmente, la composición de la invención será una formulación que contiene el compuesto de la invención en una solución en agua, disolvente orgánico, tal como metanol o isopropanol, o su mezcla. Dependiendo de la concentración de la sustancia activa, la formulación puede ser una formulación lista para su uso o concentrado para dilución antes del uso final.

- 50 Además del compuesto de fórmula (I), la formulación de composición herbicida contendrá agentes auxiliares típicos usados en composiciones agroquímicas. En particular, se pueden incluir agentes humectantes y agentes que mejoran la estabilidad de la formulación, tales como espesante, agente antiespumante, homogeneizador o sus mezclas.

- 55 Además del líquido iónico herbicidamente activo de fórmula (I) de la invención, la composición herbicida puede incluir un segundo principio herbicidamente activo, distinto del anión presente en el líquido iónico. Dicho segundo principio herbicidamente activo se puede seleccionar de ácidos carboxílicos herbicidamente activos, ácidos fosfónicos y sus mezclas. Ejemplos de ácidos carboxílicos herbicidamente activos son ácidos fenoxicarboxílicos, tales como 2,4-D, MCPA, dicamba y MCPP. Ejemplos de ácidos fosfónicos herbicidamente activos son glifosato y sus derivados.

#### Preparación de líquidos iónicos de la invención.

- 60 Los compuestos de la fórmula general (I) como se han definido anteriormente se pueden preparar por reacción de intercambio aniónico del halogenuro de la fórmula general (II)



(II)

en la que R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup> e Y tienen el significado que se ha definido anteriormente para la fórmula general (I), y Z es Cl, Br o I,  
 5 con sal de sodio, potasio, litio o amonio de ácido (2,4-diclorofenoxi)acético o (4-cloro-2-metilfenoxi)acético, respectivamente.

La reacción se lleva a cabo en la relación molar de halogenuro (II) con respecto a la sal del ácido respectivo desde 1:0,95 hasta 1:1,05, preferentemente 1:1.  
 10

La temperatura de la reacción es desde 0 hasta 100 °C, preferentemente 20 °C.

La reacción se realiza en agua o en un disolvente orgánico o sus mezclas. El disolvente orgánico se puede seleccionar de metanol, etanol, propanol, isopropanol y butanol.  
 15

Preferentemente, la solución de la sal de ácido (2,4-diclorofenoxi)acético o ácido (4-cloro-2-metilfenoxi)acético se añade al halogenuro de fórmula (II) dispuesto en el recipiente de reacción.

Preferentemente, cuando la reacción se lleva a cabo en agua, se añade solución acuosa de la sal de ácido (2,4-diclorofenoxi)acético o ácido (4-cloro-2-metilfenoxi)acético a la solución acuosa de halogenuro de fórmula (II).  
 20

Preferentemente, cuando la reacción se lleva a cabo en disolvente orgánico, se añade solución de la sal de ácido (2,4-diclorofenoxi)acético o (4-cloro-2-metilfenoxi)acético en el disolvente orgánico al halogenuro de fórmula (II) o la solución de halogenuro de fórmula (II) en un disolvente orgánico. Alternativamente, se añade sal sólida de ácido (2,4-diclorofenoxi)acético o (4-cloro-2-metilfenoxi)acético a la solución de halogenuro de fórmula (II) en un disolvente orgánico.  
 25

Después de la finalización de la reacción, su producto, el compuesto de fórmula (I), se puede aislar del medio de reacción en forma sólida.  
 30

El aislamiento del compuesto de fórmula (I) del medio de reacción acuoso se puede realizar por extracción bifásica con un disolvente orgánico tal como cloroformo, diclorometano, tolueno o acetato de etilo, separación de la fase orgánica, eliminación del disolvente para obtener producto sólido de fórmula (I), y secado del producto.

El aislamiento del compuesto de fórmula (I) del medio de reacción acuoso también se puede realizar por evaporación de agua, adición de un disolvente orgánico tal como cloroformo, diclorometano, tolueno o acetato de etilo para precipitar el producto secundario inorgánico, filtración del producto secundario inorgánico, eliminación del disolvente del filtrado para obtener el producto sólido de fórmula (I), y secado del producto.  
 35

El aislamiento del compuesto de fórmula (I) del medio de reacción acuoso se puede realizar por filtración de producto secundario inorgánico, eliminación del disolvente del filtrado para obtener producto sólido de fórmula (I), y secado del producto.  
 40

Para obtener el compuesto de la fórmula general (I) como una solución, la reacción de intercambio aniónico entre el halogenuro de fórmula (II) y la sal de sodio, potasio, litio o amonio de ácido (2,4-diclorofenoxi)acético o ácido (4-cloro-2-metilfenoxi)acético, como se ha descrito anteriormente, se puede realizar en una mezcla de agua con un disolvente orgánico seleccionado del grupo que consiste en metanol, etanol, propanol, isopropanol y butanol, o una mezcla de dos o más disolventes orgánicos que tienen molar peso inferior a 100 g/mol. En tal caso, el halogenuro preferible de fórmula (II) se usa como una solución en un disolvente orgánico, y sal de ácido (2,4-diclorofenoxi)acético o ácido (4-cloro-2-metilfenoxi)acético como solución acuosa.  
 45  
 50

Para obtener la composición herbicida de la invención que comprende el compuesto de la fórmula general (I) como se ha definido anteriormente como líquido iónico herbicida y otro segundo compuesto herbicidamente activo que no está en forma de un líquido iónico, el compuesto de la fórmula general (I) se añade a la solución de sal de sodio, potasio, litio o amonio, o un éster, o el segundo compuesto herbicidamente activo en agua o en una mezcla de agua con un disolvente orgánico seleccionado del grupo que consiste en metanol, etanol, propanol, isopropanol y butanol.  
 55

Además, la composición herbicida de la invención puede incluir sustancias auxiliares normalmente usadas en

formulaciones herbicidas, tales como agentes humectantes y estabilizadores de la formulación final, tales como espesantes, agentes antiespumantes, homogeneizadores o sus mezclas. Tales sustancias auxiliares se conocen por un experto en la materia y se pueden seleccionar fácilmente.

5 La invención se ejemplifica además por sus realizaciones presentadas en los Ejemplos de más adelante.

Las estructuras de los compuestos preparados en los ejemplos se confirmaron por resonancia magnética nuclear de protones y de carbono.

10 En los ejemplos a continuación, betaína (Bet) se refiere a N,N,N-trimetil-glicina sin sustituir y carnitina (Car) se refiere a carnitina sin sustituir.

### Ejemplo 1

#### 15 (2,4-Diclorofenoxi)acetato de betaína - [2,4-D][Bet]

Se dispusieron 15,4 g (0,10 moles) de clorhidrato de betaína en un matraz redondo equipado con un agitador magnético. Posteriormente, al matraz se añadieron 31,1 g (0,12 moles) de (2,4-diclorofenoxi)acetato de potasio disuelto en 50 cm<sup>3</sup> de metanol en ebullición. Después de llevar a cabo la reacción a temperatura ambiente durante 20 45 minutos, la mezcla de reacción se dispuso durante un periodo de 15 minutos a -20 °C. Se separó por filtración el cloruro de potasio sólido que precipitó, y entonces se evaporó del filtrado el metanol en un evaporador rotatorio a vacío obteniéndose el producto del título. El producto se secó en un secador a vacío durante 24 horas a 50 °C. El rendimiento fue del 92 %.

25 RMN <sup>1</sup>H (300 MHz, CD<sub>3</sub>OD) δ ppm = 3,27 (s, 9H); 3,93 (s, 2H); 4,73 (s, 2H); 6,95 (d, J = 8,8 Hz, 1H); 7,21 (d, J = 2,5 Hz, 1H); 7,40 (s, 1H); RMN <sup>13</sup>C (75 MHz, CD<sub>3</sub>OD) δ ppm = 172,2; 168,7; 154,1; 130,8; 128,7; 127,2; 124,6; 115,8; 67,0; 66,6; 53,9.

30 Análisis elemental de CHN para C<sub>13</sub>H<sub>17</sub>Cl<sub>2</sub>NO<sub>5</sub> (M<sub>mol</sub> = 338,1 g mol<sup>-1</sup>): calculado (%): C = 46,17; H = 5,07; N = 4,14; medido: C = 46,49; H = 5,22; N = 3,89.

### Ejemplo 2

#### 35 (4-Cloro-2-metilfenoxi)acetato de betaína - [MCPA][Bet]

Se disolvieron 9,9 g (0,05 moles) de bromohidruro de betaína en 30 cm<sup>3</sup> de etanol. Entonces se añadió en pequeñas porciones mientras se agitaba la cantidad estequiométrica de (4-cloro-2-metilfenoxi)acetato de sodio (0,05 moles) disuelto en 50 cm<sup>3</sup> de etanol. Se llevó a cabo a 40 °C durante 60 minutos la reacción de intercambio aniónico, y entonces se separó por filtración el bromuro de sodio precipitado sólido y el etanol se evaporó del filtrado en un 40 evaporador rotatorio a vacío obteniéndose el producto del título. El producto se secó en un secador a vacío durante 24 horas a 50 °C. El rendimiento fue del 97 %. RMN <sup>1</sup>H (300 MHz, CD<sub>3</sub>OD) δ ppm = 2,23 (s, 3H); 3,25 (s, 9H); 3,89 (s, 2H); 4,63 (s, 2H); 6,74 (d, J = 8,7 Hz, 1H); 7,09 (d, J = 3,3 Hz, 1H); 7,11 (s, 1H); RMN <sup>13</sup>C (75 MHz, CD<sub>3</sub>OD) δ ppm = 173,1; 168,7; 156,4; 131,4; 130,3; 127,4; 126,7; 113,6; 66,9; 66,6; 53,9; 16,4. Análisis elemental de CHN para C<sub>14</sub>H<sub>20</sub>ClNO<sub>5</sub> (M<sub>mol</sub> = 317,8 g mol<sup>-1</sup>) calculado (%): C = 52,92; H = 6,34; N = 4,41; medido: C = 52,77; H = 6,16; N = 4,72.

### Ejemplo 3

#### 50 (2,4-Diclorofenoxi)acetato de carnitina - [2,4-D][Car]

Se dispusieron 19,8 g (0,10 moles) de clorhidrato de carnitina en un recipiente de reacción. Entonces 50 cm<sup>3</sup> de propanol y la cantidad estequiométrica de la sal de litio de ácido (2,4-diclorofenoxi)acético (0,08 moles). La mezcla de reacción se agitó durante 2 horas a 60 °C. Se separó por filtración el cloruro de litio precipitado sólido después del enfriamiento de la mezcla de reacción hasta 25 °C y el disolvente se evaporó del filtrado. Entonces el producto se 55 secó durante 24 horas a 50 °C a presión reducida. Se obtuvo (2,4-diclorofenoxi)acetato de carnitina con un rendimiento del 91 %.

60 RMN <sup>1</sup>H (300 MHz, CD<sub>3</sub>OD) δ ppm = 2,48 (d, J = 6,5 Hz, 2H); 3,23 (s, 9H); 3,43 (m, 2H); 4,54 (m, 3H); 6,93 (d, J = 8,6 Hz, 1H); 7,22 (d, J = 2,6 Hz, 1H); 7,39 (s, 1H); RMN <sup>13</sup>C (75 MHz, CD<sub>3</sub>OD) δ ppm = 175,4; 174,7; 154,8; 130,7; 128,7; 126,6; 124,6; 115,9; 71,5; 68,9; 64,7; 55,0; 42,0.

Análisis elemental de CHN para C<sub>15</sub>H<sub>21</sub>Cl<sub>2</sub>NO<sub>6</sub> (M<sub>mol</sub> = 382,2 g mol<sup>-1</sup>): calculado (%): C = 47,13; H = 5,54; N = 3,66; medido: C = 46,88; H = 5,75 N = 3,91.

65

**Ejemplo 4****(4-Cloro-2-metilfenoxi)acetato de carnitina - [MCPA][Car]**

A 92,5 g de solución en 25 % de butanol de yodhidrato de carnitina (0,08 moles) dispuesta en un recipiente de reacción se añadieron en pequeñas porciones mientras se agitaba 21,5 g (0,09 moles) de sal de potasio de ácido (4-cloro-2-metilfenoxi)acético. La agitación continuó durante 30 minutos a temperatura ambiente, entonces se separó por filtración el yoduro de potasio precipitado sólido y el metanol se evaporó del filtrado usando un evaporador rotatorio a vacío obteniéndose el producto del título. El producto se secó a vacío durante 24 horas a 50 °C. El rendimiento fue del 96 %.

RMN <sup>1</sup>H (300 MHz, CD<sub>3</sub>OD) δ ppm = 2,24 (s, 3H); 2,49 (d, *J* = 6,5 Hz, 2H); 3,20 (s, 9H); 3,42 (m, 2H); 4,49 (s, 2H); 4,53 (m, 1H); 6,73 (d, *J* = 8,6 Hz, 1H); 7,07 (dd, *J*<sub>1,2</sub> = 8,6 Hz, *J*<sub>1,3</sub> = 2,7 Hz, 1H) 7,11 (d, *J* = 2,4 Hz, 1H); RMN <sup>13</sup>C (75 MHz, CD<sub>3</sub>OD) δ ppm = 175,3; 156,9; 131,2; 130,2; 127,3; 126,1; 113,6; 71,4; 68,2; 64,6; 54,9; 42,0; 16,5.

Análisis elemental de CHN para C<sub>16</sub>H<sub>24</sub>ClNO<sub>6</sub> (M<sub>mol</sub> = 361,8 g mol<sup>-1</sup>) calculado (%): C = 53,11; H = 6,69; N = 3,87; medido: C = 53,34; H = 6,47 N = 3,60.

**Ejemplo 5****(2,4-Diclorofenoxi)acetato de dodecildimetilglicina - [2,4-D][C<sub>12</sub>Bet]**

Se dispusieron 30,8 g de clorhidrato de dodecildimetilglicina (0,10 moles) en un matraz de reacción y se disolvieron en 75 cm<sup>3</sup> de agua destilada. A la solución así obtenida se añadió en pequeñas porciones mientras se agitaba la cantidad estequiométrica de la sal de sodio de ácido (2,4-diclorofenoxi)acético (0,10 moles) disuelta en 50 cm<sup>3</sup> de agua destilada. La agitación continuó durante 20 minutos a 30 °C, y entonces el producto se extrajo de la mezcla con cloroformo. Se separó la fase orgánica, se lavó 4 veces con agua destilada, y entonces el disolvente se evaporó usando un evaporador rotatorio a vacío obteniéndose el producto del título. El producto se secó durante 24 horas a 50 °C a presión reducida. El rendimiento fue del 92 %.

RMN <sup>1</sup>H (300 MHz, DMSO-*d*<sub>6</sub>) δ ppm = 0,86 (t, *J* = 6,6 Hz, 3H); 1,24 (m, 18H); 1,64 (s, 2H); 3,15 (s, 6H); 3,52 (m, 2H); 3,77 (s, 2H); 4,73 (s, 2H); 7,04 (d, *J* = 9,0 Hz, 1H); 7,31 (dd, *J*<sub>1,2</sub> = 8,9 Hz, *J*<sub>1,3</sub> = 2,6 Hz, 1H); 7,51 (d, *J* = 2,7 Hz, 1H); RMN <sup>13</sup>C (75 MHz, DMSO-*d*<sub>6</sub>) δ ppm = 169,6; 165,5; 152,7; 129,2; 127,8; 124,4; 122,2; 114,9; 65,9; 63,3; 63,1; 50,1; 31,4; 29,1; 22,2; 13,9. Análisis elemental de CHN para C<sub>24</sub>H<sub>39</sub>Cl<sub>2</sub>NO<sub>5</sub> (M<sub>mol</sub> = 492,5 g mol<sup>-1</sup>) calculado (%): C = 58,53; H = 7,98; N = 2,84; medido: C = 58,85; H = 8,30; N = 2,64.

**Ejemplo 6****(4-Cloro-2-metilfenoxi)acetato de dodecildimetilglicina - [MCPA][C<sub>12</sub>Bet]**

Se dispusieron 30,8 g de solución acuosa al 50 % en p/v de clorhidrato de dodecildimetilglicina (0,05 moles) en un recipiente de reacción equipado con un agitador magnético. Se añadió en pequeñas porciones mientras se agitaba la cantidad estequiométrica de la sal de potasio de ácido (4-cloro-2-metilfenoxi)acético (0,05 moles) disuelta en 30 cm<sup>3</sup> de agua destilada. La agitación continuó durante 15 minutos a temperatura ambiente y entonces se evaporó el agua y se añadieron 100 cm<sup>3</sup> de acetona. Se separó por filtración el cloruro de potasio precipitado en la solución y se evaporó el disolvente del filtrado obteniéndose el producto del título. El producto se secó a vacío durante 24 horas a 50 °C. El rendimiento fue del 97 %.

RMN <sup>1</sup>H (300 MHz, DMSO-*d*<sub>6</sub>) δ ppm = 0,86 (t, *J* = 6,7 Hz, 3H); 1,24 (m, 18H); 1,61 (s, 2H); 2,18 (s, 3H); 3,12 (s, 6H); 3,48 (m, 2H); 3,67 (s, 2H); 4,56 (s, 2H); 6,78 (d, *J* = 8,7 Hz, 1H); 7,11 (dd, *J*<sub>1,2</sub> = 8,7 Hz, *J*<sub>1,3</sub> = 2,7 Hz, 1H); 7,18 (d, *J* = 2,7 Hz, 1H); RMN <sup>13</sup>C (75 MHz, DMSO-*d*<sub>6</sub>) δ ppm = 170,4; 165,2; 155,2; 129,8; 128,2; 126,1; 123,7; 112,8; 65,9; 63,8; 62,9; 49,9; 31,3; 29,1; 22,1; 15,9; 13,9. Análisis elemental de CHN para C<sub>25</sub>H<sub>42</sub>ClNO<sub>5</sub> (M<sub>mol</sub> = 472,1 g mol<sup>-1</sup>) calculado (%): C = 63,61; H = 8,97; N = 2,97; medido: C = 63,89; H = 8,70; N = 3,20.

**Ejemplo 7****(4-Cloro-2-metilfenoxi)acetato de alquil C<sub>12</sub>-C<sub>14</sub>-dimetilglicina - [MCPA][C<sub>12</sub>-C<sub>14</sub>Bet]**

Se dispuso una mezcla de 45,2 g de solución acuosa al 50 % de clorhidrato de dodecildimetilglicina (0,07 moles) y 26,3 g de solución acuosa al 40 % en p/v de clorhidrato de tetradecildimetilglicina (0,03 moles) en un matraz de reacción equipado con un agitador magnético, luego se añadió en pequeñas porciones mientras se agitaba la cantidad estequiométrica de la sal de potasio de ácido (4-cloro-2-metilfenoxi)acético (0,1 moles) disuelta en 60 cm<sup>3</sup> de agua destilada. La agitación continuó durante 30 minutos a temperatura ambiente, entonces se evaporó el agua y se añadieron 150 cm<sup>3</sup> de metanol anhidro. Se separó por filtración el cloruro de potasio precipitado de la solución, y disolvente se evaporó del filtrado obteniéndose el producto del título. El producto se secó a vacío durante 24 horas a 50 °C. El rendimiento fue del 95 %.

RMN <sup>1</sup>H (300 MHz, DMSO-*d*<sub>6</sub>) δ ppm = 0,88 (t, *J* = 6,7 Hz, 3H); 1,26 (m, 22H); 1,73 (s, 2H); 2,15 (s, 3H) 3,24 (m,

2H); 3,30 (s, 6H); 4,18 (s, 2H); 5,05 (s, 2H); 6,81 (d,  $J = 8,7$  Hz, 1H); 7,19 (dd,  $J_{1,2} = 8,7$  Hz,  $J_{1,3} = 2,7$  Hz, 1H); 7,32 (d,  $J = 2,7$  Hz, 1H), 11,0 (s, 1H). RMN  $^{13}\text{C}$  (75 MHz, DMSO- $d_6$ )  $\delta$  ppm = 180,5; 168,2; 156,7; 129,8; 127,9; 126,5; 125,9; 111,8; 78,3; 64,1; 62,4; 49,9 [2]; 31,9; 29,6 [8]; 26,8; 25,1; 22,7; 14,9; 14,1. Análisis elemental de CHN para  $\text{C}_{26,6}\text{H}_{38,4}\text{ClNO}_5$  ( $M_{\text{mol}} = 487,33$  g mol $^{-1}$ ) calculado (%): C = 65,65; H = 7,88; N = 2,87; medido: C = 64,90; H = 7,72; N = 2,80.

### Ejemplo 8

#### (2,4-Diclorofenoxi)acetato de (cocoamidopropil)dimetilglicina - [2,4-D][CAPBet]

Se dispusieron en un matraz 26,3 g de bromhidrato de (cocoamidopropil)dimetilglicina (0,06 moles) y 50 cm $^3$  de agua destilada y la mezcla de reacción se agitó hasta que se obtuvo una solución transparente. Entonces se añadió en pequeñas porciones mientras se agitaba la cantidad estequiométrica de la sal de litio de ácido (4-cloro-2-metilfenoxi)acético (0,06 moles) disuelta en 40 cm $^3$  de agua destilada. La agitación continuó durante 40 minutos a temperatura ambiente, entonces se evaporó el agua y se añadieron 100 cm $^3$  de acetonitrilo. Se separó por filtración el bromuro de litio precipitado de la solución, luego se evaporó del filtrado el disolvente obteniéndose el producto del título. El producto se secó a vacío durante 24 horas a 50 °C. El rendimiento fue del 93 %.

RMN  $^1\text{H}$  (400 MHz, DMSO- $d_6$ )  $\delta$  ppm = 0,86 (t,  $J = 6,7$  Hz, 3H); 1,24 (m, 16H); 1,49 (m, 2H); 1,82 (m, 2H); 2,08 (t,  $J = 7,5$  Hz, 2H); 3,10 (m, 2H); 3,19 (s, 6H); 3,54 (m, 2H); 4,18 (s, 2H); 4,69 (s, 2H); 7,09 (d,  $J = 8,8$  Hz, 1H); 7,35 (dd,  $J_{1,2} = 8,9$  Hz,  $J_{1,3} = 2,7$  Hz, 1H); 7,46 (d,  $J = 2,7$  Hz, 1H); 8,17 (t,  $J = 5,7$  Hz, 1H); RMN  $^{13}\text{C}$  (100 MHz, DMSO- $d_6$ )  $\delta$  ppm = 172,5; 169,7; 166,1; 152,9; 129,4; 127,9; 124,5; 122,2; 114,7; 65,5; 62,5; 61,9; 50,7; 35,7; 31,3; 29,2; 28,8; 25,3; 22,8; 22,1; 13,9.

### Ejemplo 9

#### (4-Cloro-2-metilfenoxi)acetato de (cocoamidopropil)dimetilglicina - [MCPA][CAPBet]

Al recipiente de reacción se añadieron 33,7 g de solución acuosa al 35 % en p/v de clorhidrato de (cocoamidopropil)dimetilglicina (0,03 moles) y luego la cantidad estequiométrica de la sal de sodio de ácido (4-cloro-2-metilfenoxi)acético (0,03 moles) disuelta en 30 cm $^3$  de agua destilada. La mezcla se agitó durante 20 minutos a 30 °C, y luego se extrajo con diclorometano. La fase orgánica se separó, se lavó 4 veces con agua destilada y luego se evaporó el disolvente usando un evaporador rotatorio a vacío obteniéndose el producto del título. El producto se secó durante 24 horas a 50 °C a presión reducida. El rendimiento fue del 95 %.

RMN  $^1\text{H}$  (400 MHz, DMSO- $d_6$ )  $\delta$  ppm = 0,86 (t,  $J = 6,7$  Hz, 3H); 1,23 (m, 16H); 1,49 (t,  $J = 6,8$  Hz, 2H); 1,82 (m, 2H); 2,08 (t,  $J = 7,5$  Hz, 2H); 2,19 (s, 3H); 3,10 (kw,  $J = 6,1$  Hz, 2H); 3,19 (s, 6H); 3,54 (m, 2H); 4,03 (s, 2H); 4,70 (s, 2H); 6,84 (d,  $J = 8,7$  Hz, 1H); 7,16 (dd,  $J_{1,2} = 8,8$  Hz,  $J_{1,3} = 2,6$  Hz, 1H); 7,18 (d,  $J = 2,7$  Hz, 1H); 8,11 (t,  $J = 5,6$  Hz, 1H); RMN  $^{13}\text{C}$  (100 MHz, DMSO- $d_6$ )  $\delta$  ppm = 172,5; 170,0; 166,1; 154,9; 130,0; 128,4; 126,3; 124,2; 112,9; 65,1; 62,3; 61,8; 50,4; 35,5; 31,4; 29,2; 28,8; 25,3; 22,8; 22,2; 15,8; 14,0.

### Ejemplo 10

#### (2,4-Diclorofenoxi)acetato de dodecanoilbetaína - [2,4-D][Bet-OC $_{12}$ ]

En un matraz redondo equipado con agitador magnético se dispusieron 32,2 g (0,10 moles) de cloruro de dodecanoilbetaína. Entonces se añadieron 31,1 g (0,12 moles) de (2,4-diclorofenoxi)acetato de sodio disuelto en 50 cm $^3$  de isopropanol en ebullición. Se llevó a cabo a temperatura ambiente durante 2 horas la reacción de intercambio aniónico y entonces la mezcla de reacción se dispuso durante 15 minutos a -20 °C. Se separó por filtración el cloruro sódico precipitado y se evaporó del filtrado el isopropanol usando un evaporador rotatorio a vacío obteniéndose el producto del título. El producto se secó en un secador a vacío durante 24 horas a 50 °C. El rendimiento fue del 91 %.

RMN  $^1\text{H}$  (300 MHz, DMSO- $d_6$ )  $\delta$  ppm = 0,86 (m, 3H); 1,24 (m, 18H); 2,23 (m, 2H); 3,15 (s, 9H); 3,58 (s, 2H); 4,07 (m, 2H); 4,36 (s, 2H); 6,70 (d,  $J = 9,0$  Hz, 1H); 7,25 (d,  $J = 9,0$  Hz, 1H); 7,48 (s, 1H); RMN  $^{13}\text{C}$  (75 MHz, DMSO- $d_6$ )  $\delta$  ppm = 172,3; 169,4; 153,5; 128,8; 127,6; 123,3; 121,8; 115,0; 67,9; 60,7; 53,1; 44,5; 32,6; 31,3; 29,2; 29,1; 29,0; 28,8; 28,2; 25,6; 22,1; 13,9.

Análisis elemental de CHN para  $\text{C}_{25}\text{H}_{41}\text{Cl}_2\text{NO}_5$  ( $M_{\text{mol}} = 506,5$  g mol $^{-1}$ ) calculado (%): C = 59,28; H = 8,16; N = 2,77; medido: C = 59,51; H = 7,84; N = 2,53.

### Ejemplo 11

#### (4-Cloro-2-metilfenoxi)acetato de dodecanoilbetaína - [MCPA][Bet-OC $_{12}$ ]

Se dispusieron en un recipiente de reacción equipado con un agitador magnético 32,2 g de solución acuosa al 50 %

en p/v de cloruro de dodecanoilbetaína (0,05 moles) y entonces se añadió en pequeñas porciones mientras se agitaba la cantidad estequiométrica de la sal de potasio de ácido (4-cloro-2-metilfenoxi)acético (0,05 moles) disuelta en 40 cm<sup>3</sup> de agua destilada. La agitación continuó durante 30 minutos a temperatura ambiente, entonces se evaporó el agua y se añadieron 75 cm<sup>3</sup> de etanol. Se separó por filtración el cloruro de potasio precipitado en la solución, y se evaporó del filtrado el disolvente obteniéndose el producto del título. El producto se secó a vacío durante 24 horas a 50 °C. El rendimiento fue del 93 %.

RMN <sup>1</sup>H (400 MHz, DMSO-*d*<sub>6</sub>) δ ppm = 0,85 (t, *J* = 6,8 Hz, 3H); 1,23 (m, 18H); 1,59 (m, 2H); 2,16 (s, 3H); 3,25 (s, 9H); 4,15 (t, *J* = 6,2 Hz, 2H); 4,32 (s, 2H); 4,56 (s, 2H); 6,72 (d, *J* = 8,8 Hz, 1H); 7,10 (dd, *J*<sub>1,2</sub> = 8,8 Hz, *J*<sub>1,3</sub> = 2,8 Hz, 1H); 7,14 (d, *J* = 2,8 Hz, 1H). RMN <sup>13</sup>C (100 MHz, DMSO-*d*<sub>6</sub>) δ ppm = 175,1; 165,1; 155,8; 129,5; 127,0; 126,0; 112,8; 67,4; 65,7; 62,3; 53,0; 31,4; 29,1; 29,0; 28,8; 28,7; 27,9; 25,3; 22,2; 16,0; 14,0. Análisis elemental de CHN para C<sub>26</sub>H<sub>44</sub>ClNO<sub>5</sub> (M<sub>mol</sub> = 486,1 g mol<sup>-1</sup>) calculado (%): C = 64,24; H = 9,12; N = 2,88; medido: C = 64,05; H = 9,39; N = 3,12.

## Ejemplo 12

### (4-Cloro-2-metilfenoxi)acetato de dodecanoilcarnitina - [MCPA][Car-OC<sub>12</sub>]

Al matraz se añadieron 68,6 g de solución acuosa al 40 % en p/v de yoduro de dodecanoilcarnitina (0,06 moles) y luego la cantidad estequiométrica de la sal de litio de ácido (4-cloro-2-metilfenoxi)acético (0,06 moles) disuelta en 50 cm<sup>3</sup> de agua destilada. La mezcla se agitó durante 30 minutos a temperatura ambiente, y entonces el producto se extrajo con tolueno. Se separó la fase orgánica, se lavó 4 veces con agua destilada, y el disolvente se evaporó en un evaporador rotatorio a vacío obteniéndose el producto del título. El producto se secó durante 24 horas a 50 °C a presión reducida. El rendimiento fue del 92 %.

RMN <sup>1</sup>H (300 MHz, DMSO-*d*<sub>6</sub>) δ ppm = 0,86 (t, *J* = 6,9 Hz, 3H); 1,23 (m, 18H); 1,56 (m, 2H); 2,15 (s, 3H); 2,48 (d, *J* = 6,6 Hz, 2H); 3,15 (s, 9H); 3,37 (m, 1H); 3,70 (m, 1H); 4,00 (m, 2H); 4,18 (s, 2H); 6,70 (d, *J* = 8,7 Hz, 1H); 7,09 (dd, *J*<sub>1,2</sub> = 8,7 Hz, *J*<sub>1,3</sub> = 3,0 Hz, 1H); 7,12 (d, *J* = 2,4 Hz, 1H); RMN <sup>13</sup>C (75 MHz, DMSO-*d*<sub>6</sub>) δ ppm = 170,4; 156,2; 129,4; 127,8; 125,9; 122,6; 112,9; 68,2; 64,1; 62,1; 53,3; 40,6; 31,3; 29,1; 29,0; 28,8; 28,1; 25,4; 22,1; 16,0; 13,9.

Análisis elemental de CHN para C<sub>28</sub>H<sub>48</sub>ClNO<sub>6</sub> (M<sub>mol</sub> = 530,1 g mol<sup>-1</sup>) calculado (%): C = 63,44; H = 9,13; N = 2,65; medido: C = 63,07; H = 9,50; N = 2,89.

## Ejemplo 13

### Disolución de (4-cloro-2-metilfenoxi)acetato de dodecildimetilglicina - [MCPA][C<sub>12</sub>Bet]

Se dispusieron 348,1 g de solución al 11,5 % en p/v de isopropanol de yodhidrato de dodecildimetilglicina (0,10 moles) en el matraz y se añadió en pequeñas porciones mientras se agitaba la cantidad estequiométrica de la sal de potasio de ácido (4-cloro-2-metilfenoxi)acético (0,10 moles) disuelta en 100 cm<sup>3</sup> de agua destilada. La agitación continuó durante 15 minutos a temperatura ambiente para obtener la solución preparada de líquido iónico herbicida.

La valoración bifásica realizada según la norma PN-EN ISO 2871 - 1:2000 mostró el contenido de compuesto catiónicamente activo, es decir, [MCPA][C<sub>12</sub>Bet] al 96 % (corresponde a la concentración de líquido iónico herbicida en la solución de 9,6 %).

## Ejemplo 14

### Composición herbicida (4-cloro-2-metil-fenoxi)acetato de alquil C<sub>12</sub>-C<sub>14</sub>-dimetilglicina:dicamba - [MCPA][C<sub>12</sub>-C<sub>14</sub>Bet]:dicamba

Al reactor de 10 dm<sup>3</sup> de volumen de trabajo equipado con agitador mecánico y camisa calefactora se introdujeron 3000 cm<sup>3</sup> de agua y 24,6 g de NaOH sólido. A la solución obtenida se añadieron en tres porciones 140 g de dicamba sólido. La completa homogenización de la mezcla de reacción se alcanzó a pH = 8,5. A la solución acuosa así obtenida de la sal de sodio de dicamba se añadieron 600 cm<sup>3</sup> de isopropanol y se añadieron gota a gota 2557 g de 95 % de (4-cloro-2-metilfenoxi)acetato de alquil C<sub>12</sub>-C<sub>14</sub>-dimetilglicina calentada a 65 °C. La mezcla de reacción se calentó a 70 °C durante 1 hora. Después de la homogenización completa, el producto se enfrió hasta temperatura ambiente. Se obtuvieron 6193 g de la solución de agua-isopropanol.

El análisis por HPLC del contenido de la sustancia activa en el producto mostró el contenido de dicamba del 2,15 % y (4-cloro-2-metilfenoxi)acetato de alquil C<sub>12</sub>-C<sub>14</sub>-dimetilglicina del 39,22 %.

## El uso de líquidos iónicos de la invención como herbicidas

### Ensayos de actividad herbicida en condiciones de invernadero

Las plantas de ensayo fueron mostaza blanca (*Sinapis alba*), cenizo común (*Chenopodium album*), aciano (*Centaurea cyanus*) y carraspique de campo (*Thlaspi arvense*). Se sembraron semillas de malas hierbas a la profundidad de 1 cm en macetas de plástico llenas de material para macetas basado en turba. Después de la formación de los cotiledones, las plantas se aclararon a cuatro plantas en cada maceta. Los compuestos ensayados se aplicaron pulverizando plantas en la etapa de crecimiento de cuatro hojas. La aplicación se realizó por pulverizador con cabina equipado con boquilla de abanico plano Tee Jet 1102, que se movió con una velocidad constante de 3,1 m/s sobre la altura de 40 cm de las puntas de las plantas. La presión de funcionamiento fue 0,2 MPa, y el volumen de pulverización calculado por 1 ha fue 200 dm<sup>3</sup>.

Se disolvieron (4-cloro-2-metilfenoxi)acetato de betaína [MCPA][Bet], (2,4-dicloro-fenoxi)acetato de betaína [2,4-D][Bet], (4-cloro-2-metilfenoxi)acetato de carnitina [MCPA][Car] y (2,4-diclorofenoxi)acetato de carnitina [2,4-D][Car] en 200 dm<sup>3</sup> de mezcla de agua:isopropanol (1:1 v/v) en la cantidad correspondiente a 400 g de aniones de (4-cloro-2-metilfenoxi)acetato (MCPA) o (2,4-diclorofenoxi)acetato (2,4-D) por 1 ha, esto correspondiente a la concentración del 0,2 %, y se ensayó para eficacia contra plantas de mostaza blanca (*Sinapis alba*) y cenizo común (*Chenopodium album*) (Tabla 1). En el segundo experimento, se disolvieron (4-cloro-2-metilfenoxi)acetato de dodecildimetilglicina [MCPA][C<sub>12</sub>Bet], o (2,4-diclorofenoxi)acetato de dodecildimetilglicina [2,4-D][C<sub>12</sub>Bet], en 200 dm<sup>3</sup> de mezcla de agua:isopropanol (1:1 v/v) en la cantidad correspondiente a 400 g de aniones de (4-cloro-2-metilfenoxi)acetato (MCPA) o (2,4-diclorofenoxi)acetato (2,4-D) por 1 ha, esto correspondiente a la concentración de 0,2 % en p/v, y se ensayó para la eficacia contra plantas de cenizo común (*Chenopodium album*) y aciano (*Centaurea cyanus*) (Tabla 2). Se aplicaron herbicidas comerciales que contenían 2,4-D (600 g de la sustancia activa como la sal de dimetilamonio en 1 dm<sup>3</sup>) designado Herbicida X; y MCPA (300 g de la sustancia activa como la sal de sodio-potasio en 1 dm<sup>3</sup>) designado Herbicida Y como los productos de referencia. Después de la aplicación, las plantas se pusieron otra vez en el invernadero a 20 °C y 60 % de humedad del aire. Dos semanas después de la aplicación, las plantas se cortaron justo por debajo de la tierra y se determinó su masa fresca con una exactitud de 0,01 g, por separado para cada maceta. El ensayo se realizó en 4 duplicados en una disposición completamente aleatoria. Los datos se expresaron como el porcentaje de reducción de peso fresco en comparación con las plantas sin tratar.

Los resultados obtenidos se presentan en las Tablas 1 y 2 como el porcentaje de control de malas hierbas.

**Tabla. 1.** Actividad herbicida de líquidos iónicos con cationes de betaína y carnitina

Compuesto	<i>Sinapis alba</i>	<i>Chenopodium album</i>
	----- control de malas hierbas (%) -----	
[2,4-D][Bet]	32	27
[MCPA][Bet]	38	21
[2,4-D][Car]	32	7
[MCPA][Car]	38	34
Herbicida X	40	4
Herbicida Y	25	20

Se encontró que todos los líquidos iónicos ensayados eran más eficaces que los herbicidas comerciales en controlar el cenizo común, mientras que solo [2,4-D][Bet] y [2,4-D][Car] tuvieron actividad ligeramente más baja en la reducción del crecimiento de la mostaza blanca.

**Tabla. 2.** Actividad herbicida de líquidos iónicos con catión de dodecildimetilbetaína

Compuesto	<i>Centaurea cyanus</i>	<i>Chenopodium album</i>
	----- control de malas hierbas (%) -----	
[2,4-D][C <sub>12</sub> Bet]	54	65
[MCPA][Bet]	75	62
Herbicida X	18	46
Herbicida Y	0	47

Ambos compuestos ensayados [2,4-D][C<sub>12</sub>Bet] y [MCPA][C<sub>12</sub>Bet] redujeron el crecimiento de aciano y cenizo común más eficientemente en comparación con los herbicidas comerciales.

#### Ensayos de actividad herbicida en experimentos de campo

Se realizaron ensayos en parcelas de tamaño 2 m x 5 m. Se prepararon soluciones para pulverización de los líquidos iónicos ensayados disolviendo en una mezcla de agua:isopropanol (1:1) una cantidad medida del compuesto correspondiente a 400 g de MCPA (calculado como el anión) por 1 ha. Se ensayaron los siguientes líquidos iónicos de la invención:

- [MCPA][Bet] - (4-cloro-2-metilfenoxi)acetato de betaína,
- [MCPA][Car] - (4-cloro-2-metilfenoxi)acetato de carnitina,
- [MCPA][C<sub>12</sub>Bet] - (4-cloro-2-metilfenoxi)acetato de dodecildimetilglicina,

Se usó como producto de referencia el herbicida comercial que contiene MCPA (300 g de la sustancia activa como la sal de sodio-potasio en 1 dm<sup>3</sup>) designado Herbicida Y. Este herbicida se disolvió en agua (según recomendación del fabricante) en la cantidad correspondiente a 400 g de MCPA por 1 ha. Los controles fueron parcelas sin tratamiento con herbicida.

5 Los tratamientos se realizaron usando pulverizadores de mochila equipados con boquillas de abanico plano Tee Jet 110 03 XR, a presión constante de 0,2 MPa y volumen de pulverización de 200 dm<sup>3</sup> por 1 ha. En el momento del tratamiento, las malas hierbas estaban en las siguientes etapas de crecimiento: cenizo común (*Chenopodium album*) - de 4 a 10 hojas, carraspique de campo (*Thlaspi arvense*) – fase de floración.

10 Se usó la metodología típica adoptada para este tipo de ensayo para determinar la eficacia de los compuestos ensayados, es decir, se evaluó el grado de erradicación de una especie de mala hierba dada en cada parcela tratada con el compuesto ensayado en comparación con la parcela sin tratar correspondiente. Se presentaron la eficacia del control de malas hierbas como datos de porcentaje, donde 100 % significa la destrucción total de las malas hierbas (las malas hierbas se secaron completamente), y 0 % significa la ausencia de actividad herbicida. Los resultados se presentaron como una media de la evaluación del control de malas hierbas de cuatro duplicados.

**Tabla. 3.** Actividad herbicida de líquidos iónicos con cationes de betaína y carnitina en cenizo común y carraspique de campo.

Compuesto	<i>Thlaspi arvense</i>	<i>Chenopodium album</i>
	----- control de malas hierbas (%) -----	
[MCPA][Bet]	35	81
[MCPA][Car]	38	82
Herbicida Y	18	27

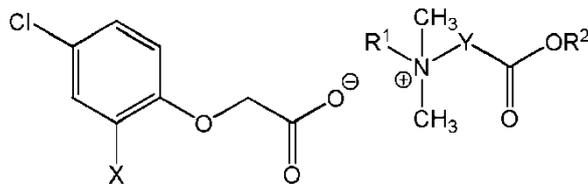
20 **Tabla. 4.** Actividad herbicida de líquidos iónicos con betaína, carnitina y dodecildimetilbetaína cationes en cenizo común

Compuesto	<i>Chenopodium album</i>
	----- control de malas hierbas (%) -----
[MCPA][Bet]	100
[MCPA][Car]	100
[MCPA][C <sub>12</sub> Bet]	100
Herbicida Y	90

25 Los experimentos de campo mostraron que los líquidos iónicos que contenían el anión de MCPA (Tablas 3 y 4) fueron más biológicamente eficaces en comparación con la formulación herbicida comercial actualmente usada que contenía MCPA como las sales de sodio-potasio. Los líquidos iónicos herbicidas no causaron daño a las plantas de trigo de primavera y cebada de primavera.

## REIVINDICACIONES

1. Un compuesto de líquido iónico de la fórmula general (I)



(I)

5 en la que

- X representa Cl o CH<sub>3</sub>,
  - Y representa -CH<sub>2</sub>- o -CH<sub>2</sub>-CH(OH)-CH<sub>2</sub>-,
  - 10 - R<sup>1</sup> representa alquilo C1 a C8 de cadena lineal o sus mezclas, cocoamidopropilo, o alquil C1-C8-amidopropilo de cadena lineal o sus mezclas, y
  - R<sup>2</sup> representa un átomo de hidrógeno o alquilo C1 a C8 de cadena lineal o sus mezclas.
2. El compuesto según la reivindicación 1, en el que X representa Cl.
- 15 3. El compuesto según la reivindicación 1, en el que X representa CH<sub>3</sub>.
4. El compuesto según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, en el que Y representa -CH<sub>2</sub>-.
- 20 5. El compuesto según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, en el que Y representa -CH<sub>2</sub>-CH(OH)-CH<sub>2</sub>-.
6. El compuesto según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, en el que R<sup>1</sup> representa alquilo C1.
- 25 7. El compuesto según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, en el que R<sup>1</sup> representa alquilo C12 o C14.
8. El compuesto según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, en el que R<sup>1</sup> representa una mezcla de alquilos C12 y C14.
9. El compuesto según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, en el que R<sup>1</sup> representa cocoamidopropilo.
- 30 10. El compuesto según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 9, en el que R<sup>2</sup> representa un átomo de hidrógeno.
11. El compuesto según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 9, en el que X representa Cl, R<sup>2</sup> representa alquilo C1 a C8 de cadena lineal, especialmente alquilo C12 de cadena lineal.
- 35 12. El compuesto según la reivindicación 1, en el que X representa CH<sub>3</sub>, Y representa -CH<sub>2</sub>-, R<sup>1</sup> representa alquilo C1 y R<sup>2</sup> representa H.
- 40 13. Una composición herbicida, que comprende como principio herbicidamente activo un compuesto de fórmula (I) como se define en una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 12, opcionalmente en combinación con un segundo principio herbicidamente activo.
- 45 14. La composición según la reivindicación 14, en el que el segundo principio herbicidamente activo se selecciona de sal de sodio, sal de potasio, sal de amonio o un éster de un compuesto herbicida seleccionado de ácidos carboxílicos, ácidos fosfónicos y sus mezclas.
15. La composición según la reivindicación 13 o 14, que comprende además un agente humectante, un espesante, un agente antiespumante, un homogeneizador o sus mezclas.