

(19)



URZĄD
PATENTOWY
RZECZYPOSPOLITEJ
POLSKIEJ

(10)

PL 243669 B1

(12)

Opis patentowy

(21) Numer zgłoszenia: **436414**

(22) Data zgłoszenia: **2020.12.21**

(43) Data publikacji o zgłoszeniu: **2022.06.27 BUP 26/2022**

(45) Data publikacji o udzieleniu patentu: **2023.09.25 WUP 39/2023**

(51) MKP:

C07C 211/62 (2006.01)

C07C 233/60 (2006.01)

C07C 209/12 (2006.01)

A01N 33/12 (2006.01)

A01N 37/36 (2006.01)

A01N 39/02 (2006.01)

A01P 13/00 (2006.01)

(73) Uprawniony z patentu:

POLITECHNIKA POZNAŃSKA, Poznań, PL

(72) Twórca(-y) wynalazku:

KATARZYNA MATERNA, Czapury, PL

ANNA SYGUDA, Poznań, PL

MARTA WOJCIESZAK, Nowy Tomyśl, PL

(74) Pełnomocnik:

Marcin Walkowiak, Dobra, PL

(54) Tytuł:

Herbicydowe imidazoliowe ciecze jonowe z anionem 4-chlorofenoksyoctanowym, oraz sposób ich otrzymywania i zastosowanie jako środki chwastobójcze

PL 243669 B1

Opis wynalazku

Przedmiotem wynalazku są herbicydowe imidazoliowe ciecze jonowe z anionem 4-chlorofenoksyoctanowym oraz sposób ich otrzymywania i zastosowanie jako środki chwastobójcze.

Wraz z postępem technologicznym pojawiła się nowa potrzeba – syntezy związków chemicznych o możliwych do zaprojektowania cechach, a równocześnie nastawionych na konkretne zastosowanie. Takie oczekiwania spełniają ciecze jonowe (ang. *Ionic Liquids*, ILs). Są to sole o temperaturze topnienia nieprzekraczającej 100°C. Dodatkowo ILs wykazują inne pożądane cechy, takie jak stabilność chemiczna czy termiczna, nietloność oraz niepalność. Z tego względu niezmiernie ważne jest dokładne poznanie specyfiki cieczy jonowych oraz ich zachowania w różnych rozpuszczalnikach, zarówno organicznych, jak i nieorganicznych.

Obecnie naukowcy prowadzą m.in. intensywne badania, które mają na celu zastosowanie ILs jako nowej grupy związków powierzchniowo czynnych (ang. *Surface Active Ionic Liquids*, SAILs). Surfaktanty te jako związki o strukturze amfifilowej zawierają w swojej cząsteczce zarówno fragment hydrofilowy, jak i hydrofobowy. Taka budowa determinuje ich aktywność międzyfazową, czyli zdolność do obniżania napięcia powierzchniowego czy tworzenia aglomeratów w fazie objętościowej. Ponadto SAILs wyróżniają się właściwościami aplikacyjnymi, np. zwilżającymi, dzięki czemu ciecze jonowe o aktywności powierzchniowej z powodzeniem mogą znaleźć zastosowanie w rolnictwie jako substancje pomocnicze. Dodatkowo, w dobie problemów związanych z zanieczyszczeniami, związki te mogą stanowić przyjazną dla środowiska alternatywę dla ILs komercyjnie wykorzystywanych do niszczenia chwastów.

Ciecze jonowe z kationem imidazoliowym zaliczane są do najbardziej znanych związków o aktywności powierzchniowej. W pracy: Pernak J. i inn. "Functionalized Imidazolium salt based ionic liquids", Polish J. Chem., 2005, 79, 867–881 opisano imidazoliowe ciecze jonowe zawierające podstawnik alkilotiometylowy oraz alkoksymetylowy. Związki te ulegały rozkładowi pod wpływem ozonu, co było ich niewątpliwą zaletą w kontekście utylizacji roztworów poużytkowych. Tak dobra znajomość tej grupy surfaktantów wymaga nieustającej pracy nad otrzymaniem nowych ILs, które stanowiłyby innowację w dziedzinie chemii. Dlatego wprowadza się anion 4-chlorofenoksyoctanowy nadający aktywnej powierzchniowo cieczy jonowej właściwości chwastobójcze. Dodatkowo związki na bazie 4-chlorofenoksyoctanu nie tworzą toksycznych dioksyn, co stanowi niewątpliwą zaletę dla środowiska naturalnego.

Istotą wynalazku są herbicydowe imidazoliowe ciecze jonowe z anionem 4-chlorofenoksyoctanowym o wzorze ogólnym 1, w którym R oznacza grupę alkilową prostolańcuchową zawierającą od 1 do 14 atomów węgla lub grupę alkoksymetylową zawierającą od 1 do 14 atomów węgla w łańcuchu alkilowym lub grupę alkilotiometylową zawierającą od 4 do 14 atomów węgla w łańcuchu alkilowym.

Istotą wynalazku jest również sposób otrzymywania herbicydowych imidazoliowych cieczy jonowych z anionem 4-chlorofenoksyoctanowym o wzorze ogólnym 1, w którym R oznacza grupę alkilową prostolańcuchową zawierającą od 1 do 14 atomów węgla lub grupę alkoksymetylową zawierającą od 1 do 14 atomów węgla w łańcuchu alkilowym lub grupę alkilotiometylową zawierającą od 4 do 14 atomów węgla w łańcuchu alkilowym, który polega na tym, że czwartorzędowy halogenek imidazoliowy poddaje się reakcji z kwasem 4-chlorofenoksyoctowym w obecności wodorotlenku sodu w stosunku molowym – czwartorzędowy halogenek imidazoliowy: kwas 4-chlorofenoksyoctowy : wodorotlenek sodu – 1 : (od 0,7 do 3) : (od 0,8 do 3,5); w temperaturze od 0 do 100°C, korzystnie 75°C, w środowisku wodno-izopropanolowym, po czym produkt izoluje się. W celu izolacji produktu do mieszaniny poreakcyjnej dodaje się organicznego rozpuszczalnika niemieszanego się z wodą, korzystnie chloroformu, a po wyizolowaniu fazy organicznej rozpuszczalnik odparowuje się pod obniżonym ciśnieniem, a następnie suszy w temperaturze od 25 – 75°C, korzystnie w 60°C.

Nowe imidazoliowe ciecze jonowe według wynalazku, dzięki zawartości anionu 4-chlorofenoksyoctanowego wykazują aktywność herbicydową, a ponadto wykazują szereg dodatkowych korzystnych cech, mianowicie:

- otrzymane związki mają budowę jonową, są nietlote, ich prężność par w temperaturach umiarkowanych jest praktycznie niemierzalna, mogą być hydrofobowe lub hydrofilowe, o czym decyduje rodzaj kationu,
- syntezowane ciecze jonowe są termicznie i chemicznie odporne, mają tendencję do tworzenia stanów szklistych w temperaturach ujemnych,

- otrzymane sole ze względu na niskie temperatury topnienia i jonowy charakter można zaliczyć do grupy herbicydowych cieczy jonowych,
- obecność dużego kationu w syntezowanych cieczach jonowych powoduje, że sole te oprócz właściwości herbicydowych wykazują również właściwości bakteriobójcze i grzybobójcze,
- obecność kationu z długim lub długimi podstawnikami alkilowymi, alkoksymetylowymi lub alkilotiometylowymi powoduje, że otrzymane ciecze jonowe wykazują aktywność powierzchniową, są to kationowe związki powierzchniowo czynne,
- budowa jonowa i obecność podstawnika alkilowego, alkoksymetylowego lub alkilotiometylowego omawianych soli decyduje o ich doskonałych właściwościach antyelektrostatycznych,
- obecność anionu 4-chlorofenoksyoctanowego powoduje, że nie powstają z niego toksyczne dioksyny w porównaniu do herbicydowego anionu 2,4-dichlorofenoksyoctanowego, czyli popularnego herbicydu 2,4-D,
- obecność anionu 4-chlorofenoksyoctanowego powoduje, że otrzymane imidazoliowe ciecze jonowe są mniej toksyczne niż ich analogi z anionem 2,4-dichlorofenoksyoctanowym, czy 4-chloro-2-metylofenoksyoctanowym.
- obecność grupy alkoksymetylowej lub alkilotiometylowej jako podstawnika w pierścieniu imidazoliowym sugeruje, że związki te mogą być ozonodegradowalne, co jest ich niewątpliwą zaletą, gdyż pewne ilości herbicydów zawsze trafiają do ścieków, między innymi po myciu maszyn rolniczych; problemem są też opakowania po środkach ochrony roślin i produkty przeterminowane.

Przykładami cieczy jonowych według wynalazku mogą być:

- 4-chlorofenoksyoctan 1-decyloksymetylo-3-decyloimidazoliowy ([DecOmDecIm][4-CPA]);
- 4-chlorofenoksyoctan 1,3-didecyloksymetyloimidazoliowy ([DecOm)2Im][4-CPA]);
- 4-chlorofenoksyoctan 1-decylo-3-metyloimidazoliowy ([DecMIm][4-CPA])
- czy 4-chlorofenoksyoctan 1-decyloksymetylo-3-heksylotiometyloimidazoliowy ([DecOmHeksSmlm][4-CPA]).

Sposób otrzymywania herbicydowych imidazoliowych cieczy jonowych z anionem 4-chlorofenoksyoctanowym ilustrują poniższe przykłady.

Przykład 1 – otrzymywanie 4-chlorofenoksyoctanu 1-decyloksymetylo-3-decyloimidazoliowego ([DecOmDecIm][4-CPA])

W kolbie okrągłodennej zaopatrzonej w dipol magnetyczny, mieszało z grzaniem, wkraplacz, chłodnicę zwrotną oraz termometr sporządzono zawiesinę 0,005 mola kwasu 4-chlorofenoksyoctowego w 20 cm³ wody dejonizowanej, po czym wkroplono 0,005 mola 10% wodnego roztworu NaOH. Reakcję prowadzono w temperaturze 75°C aż do całkowitego rozтворzenia się kwasu 4-chlorofenoksyoctowego i uzyskania homogenicznego roztworu. Następnie dodano stechiometryczną ilość 1-decyloksymetylo-3-decyloimidazoliowego rozpuszczonego w 20 cm³ wody i 10 cm³ izopropanolu. Po 20 minutach dodano około 30 cm³ chloroformu i przemywano fazę organiczną wodą do zaniku anionów chlorkowych w odcieku. Obecność chlorku w odcieku monitorowano za pomocą AgNO₃. Po rozdzieleniu faz odparowano chloroform na wyparce próżniowej. W końcowym etapie produkt suszono przez 24 godziny w temperaturze 60°C, w warunkach obniżonego ciśnienia. Otrzymano ciecz jonową z wydajnością 87%. Zawartość substancji kationowo czynnej określono metodą miareczkowania dwufazowego zgodnie z polską normą (PN-EN ISO 2871-2) i wyniosła ona 99%. Strukturę związku potwierdzono wykonując widma protonowe i węglowe magnetycznego rezonansu jądrowego: ¹H NMR (CDCl₃) δ ppm = 0,88 (t, J = 6,9 Hz, 6H), 1,25 (m, 28H), 1,54 (q, J = 6,5 Hz, 2H), 1,89 (q, J = 6,7 Hz, 2H); 3,52 (t, J = 6,9 Hz, 2H), 4,24 (t, J = 7,4, 2H), 4,57 (s, 2H), 5,65 (s, 2H), 6,86 (d, J = 9,0 Hz, 2H), 7,17 (d, J = 9,0 Hz, 2H), 7,48 (t, J = 1,9 Hz, 1H), 7,56 (t, J = 1,9 Hz, 1H), 9,63 (t, J = 1,1 Hz, 1H); ¹³C NMR δ ppm = 13,9; 14,0; 22,3; 22,5; 25,87 28,8; 29,2; 29,30; 29,32; 29,39; 29,9; 31,7; 46,9; 50,2; 67,5; 70,5; 79,2; 115,8; 120,8; 124,0; 125,0; 128,9; 136,7; 157,3; 177,3. Analiza elementarna CHN dla C₃₂H₅₃N₂O₄Cl: wartości w procentach wyliczone: C 67,98; H 9,47; N 4,96; wartości zmierzone: C 67,49; H 9,12; N 5,07.

Przykład 2 – otrzymywanie 4-chlorofenoksyoctanu 1-decyloksymetylo-3-heksylotiometyloimidazoliowego ([DecOmHeksSmlm][4-CPA])

W zlewce odważono 0,005 mola chlorku 1-decyloksymetylo-3-heksylotiometyloimidazoliowego i rozpuszczono mieszaninie wodno-izopropanolowej zawierającej 20 cm³ wody i 10 cm³ izopropanolu. Następnie dodano wcześniej przygotowany i ogrzany do 75°C wodny roztwór 0,0055 mola soli sodowej

kwasu 4-chlorofenoksyoctowego w 30 cm³ wody dejonizowanej. Reakcję prowadzono przez 30 minut przy intensywnym mieszaniu. Po 30 minutach dodano około 30 cm³ chloroformu i przemywano fazę organiczną wodą dejonizowaną do zaniku anionów chlorkowych w odcieku. Obecność chlorku w odcieku monitorowano za pomocą azotan(V) srebra(I). Po rozdzieleniu faz odparowano chloroform na wyparce rotacyjnej. W końcowym etapie produkt suszono przez 24 godziny w temperaturze 60°C, w warunkach obniżonego ciśnienia. Otrzymano ciecz jonową z wydajnością 90%. Zawartość substancji kationowo czynnej określono metodą miareczkowania dwufazowego i wyniosła ona 99%. Strukturę związku potwierdzono wykonując widma protonowe i węglowe magnetycznego rezonansu jądrowego: ¹H NMR (CDCl₃) δ ppm = 0,87 (t, J = 6,9 Hz, 6H), 1,25 (m, 20H), 1,53 (q, J = 6,5 Hz, 2H), 2,59 (q, J = 7,3 Hz, 2H); 3,50 (t, J = 6,5 Hz, 2H), 4,59 (s, 2H), 5,60 (t, J = 7,4 Hz, 2H), 5,65 (s, 2H), 6,86 (d, J = 9,0 Hz, 2H), 7,17 (d, J = 9,0 Hz, 2H), 7,52 (t, J = 1,9 Hz, 1H), 7,63 (t, J = 1,9 Hz, 1H), 9,00 (t, J = 1,1 Hz, 1H); ¹³C NMR δ ppm = 13,9; 14,0; 18,6; 22,5; 25,87; 28,8; 29,1; 29,3; 29,4; 30,7; 31,7; 50,1; 67,5; 70,5; 79,2; 115,8; 121,1; 124,0; 125,0; 128,9; 137,6; 157,3; 177,3. Analiza elementarna CHN dla C₂₈H₄₇N₂O₄SCI: wartości w procentach wyliczone: C 61,89; H 8,74; N 5,16; wartości zmierzone: C 62,35; H 9,06; N 5,30.

Przykład zastosowania

Według wynalazku imidazoliowe ciecze jonowe z anionem 4-chlorofenoksyoctanowym mogą być stosowane jako związki biologicznie aktywne przeznaczone do zwalczania chwastów, w dawkach od 50 do 2500 g na 1 ha opryskiwanej powierzchni, w przeliczeniu na kwas 4-chlorofenoksyoctowy.

Skuteczność nowych związków potwierdzono badaniami ich biologicznej aktywności przeprowadzonymi za pomocą testów kiełkowania i wczesnego wzrostu roślin wyższych na płytkach Phytotoxkit. Jako modelową roślinę dwuliścienną zastosowano pieprzycę siewną (*Lepidium sativum*). Próbę referencyjną stanowił handlowy herbicyd w postaci kwasu 4-chlorofenoksyoctowego. Do badań wykorzystano przezroczyste płytki testowe firmy TIGRET, wykonane z PVC, o wymiarach 21 x 15,5 x 0,8 cm. Spodnia część płytek była przedzielona w połowie krawędzią na dwie przestrzenie, z kolei wierzchnia część stanowiła płaską pokrywę. Obie części posiadały zatrzaski na obrzeżach, co umożliwiło szczelne ich zamknięcie. Każdą płytkę wypełniono piaskiem w ilości 130 g (±0,01 g), który wcześniej został przesiany i oczyszczony przez kilkukrotne przemycie wodą wodociągową, a następnie dejonizowaną i suszony przez 24 godziny w suszarce w temperaturze 105°C. W kolbach miarowych o pojemności 100 cm³ umieszczono 0,00025 mola badanego związku, 5 cm³ izopropanolu oraz 25 cm³ roztworu wodorowęglanu sodu o stężeniu 0,01 mol/dm³. W ten sposób otrzymano wyjściowe roztwory o stężeniu 0,0025 mol/dm³. Następnie, metodą rozcieńczeń (przez pobranie 10 cm³ roztworu początkowego i rozcieńczenie go w kolbie miarowej o pojemności 100 cm³, a następnie ponowne wykonanie takiego dziesięciokrotnego rozcieńczenia) otrzymano końcowe roztwory użytkowe o stężeniu 0,000025 mol/dm³. Z tak wykonanych roztworów pobierano 25 cm³ i podlewano piasek w płytkach. Ilość ta w przeliczeniu wynosi 0,0048 milimoli badanego związku na 1 kg suchego piasku. Jedną z płytek stanowiła próbę kontrolną – do podlania piasku w tej płytce użyto roztworu o takim samym stężeniu wodorowęglanu oraz zawierającej taką samą ilość izopropanolu, lecz bez substancji chwastobójczej. Następnie, do każdej płytki zaaplikowano po 10 sztuk ziaren pieprzycy siewnej (*Lepidium sativum*), która dzień wcześniej została namoczona w ciepłej wodzie wodociągowej. Po upływie 10 dni zmierzono długości łodyg i korzeni rośliny.

Obliczono także indeks kiełkowania (GI) przy użyciu wzoru:

$$GI = \frac{G_s}{G_c} \cdot \frac{L_s}{L_c} \cdot 100 [\%]$$

G_s – ilość nasion, które wykiełkowały w piasku podlanym roztworem badanego związku,

G_c – ilość nasion, które wykiełkowały w piasku podlanym roztworem kontrolnym,

L_s – średnia długość łodygi w roślinach podlewanych roztworem badanego związku [mm],

L_c – średnia długość łodygi w roślinach podlewanych próbą kontrolną [mm].

Uzyskane wyniki skuteczności działania badanych cieczy jonowych na pieprzycę siewną w porównaniu do herbicydu wzorcowego – kwasu 4-chlorofenoksyoctowego przedstawiono w tabeli 1.

Tabela 1

Testowany układ	Długość łodygi [mm]	Długość korzenia [mm]	GI [%]
<i>próba kontrolna</i>	42	34	100
<i>kwas 4-chlorofenoksyoctowy (4-CPA)</i>	12	2	28,0
<i>4-chlorofenoksyoctan 1-decyloksymetylo-3-decyloimidazoliowy ([DecOmDecIm]/[4-CPA])</i>	3	2	7,1
<i>4-chlorofenoksyoctan 1-decyloksymetylo-3-metyloimidazoliowy ([DecOmMIm]/[4-CPA])</i>	3	1	6,4
<i>4-chlorofenoksyoctan 1,3-didecyloksymetyloimidazoliowy ([DecOm)₂Im]/[4-CPA])</i>	2	0	4,8
<i>4-chlorofenoksyoctan 1-decylo-3-metyloimidazoliowy ([DecMIm]/[4-CPA])</i>	4	1	8,6
<i>4-chlorofenoksyoctan 1-decyloksymetylo-3-heksylotiometyloimidazoliowy ([DecOmHeksSmIm]/[4-CPA])</i>	1	0	1,9

Analiza aktywności powierzchniowej

Oddziaływania cieczy jonowych: 4-chlorofenoksyoctanu 1-decyloksymetylo-3-decyloimidazoliowego, 4-chlorofenoksyoctanu 1-decyloksymetylo-3-metyloimidazoliowego, 4-chlorofenoksyoctanu 1,3-didecyloksymetyloimidazoliowego, 4-chlorofenoksyoctanu 1-decylo-3-metyloimidazoliowego, 4-chlorofenoksy octanu 1-decyloksymetylo-3-heksylotiometyloimidazoliowego na granicy międzyfazowej wyznaczono za pomocą pomiarów aktywności powierzchniowej, które obejmowały napięcie powierzchniowe oraz kąt zwilżania. W oparciu o metodę wiszącej kropli zmierzono wartość napięcia powierzchniowego dla wszystkich cieczy jonowych. Metoda ta umożliwia określenie parametrów takich jak: krytyczne stężenie micelowania (CMC), a także napięcie powierzchniowe w CMC. W celu zdefiniowania zakresu hydrofobowości bądź hydrofilowości danej powierzchni wykorzystano metodę siedzącej kropli, na bazie której wyznaczono wartości kąta zwilżania na granicy trzech faz, tj. ciecz – ciało stałe – gaz. Metoda wiszącej kropli opiera się na zastosowaniu równania Young-Laplace'a i odpowiednim dopasowaniu obrazu kropli biorąc pod uwagę zarówno jej kształt jak i zarys krawędzi. Jako powierzchnię zwilżaną wykorzystano parafinę.

W tabeli 2 przedstawiono wartości krytycznego stężenia micelowania, napięcia powierzchniowego przy CMC oraz kąta zwilżania dla otrzymanych cieczy jonowych.

Tabela 2

Nr	Ciecz jonowa	Napięcie powierzchniowe w CMC [mN/m]	CMC [mmol/dm ³]	Kąt zwilżania [°]
1	<i>4-chlorofenoksyoctan 1-decyloksymetylo-3-decyloimidazoliowy [DecOmDecIm][4-CPA]</i>	26,9	0,07	50,3
2	<i>4-chlorofenoksyoctan 1-decyloksymetylo-3-metyloimidazoliowy [DecOmMIm][4-CPA]</i>	28,2	1,95	43,3
3	<i>4-chlorofenoksyoctan 1,3-didecyloksymetyloimidazoliowy [(DecOm)₂Im][4-CPA]</i>	26,9	0,03	48,9
4	<i>4-chlorofenoksyoctan 1-decylo-3-metyloimidazoliowy [DecMIm][4-CPA]</i>	32,6	1,75	53,6
5	<i>4-chlorofenoksyoctan 1-decyloksymetylo-3-heksyloitiometyloimidazoliowy [DecOmHeksSmIm][4-CPA]</i>	27,4	0,18	43,4

Imidazoliowe cieczy jonowe z anionem 4-chlorofenoksyoctanowym zaliczane są do związków o aktywności powierzchniowej, dlatego skutecznie obniżają napięcie powierzchniowe. Najlepszymi właściwościami powierzchniowymi wyróżnia się związek 4-chlorofenoksyoctan 1,3-didecyloksymetyloimidazoliowy. W porównaniu do pozostałych badanych cieczy jonowych, związek ten obniża napięcie powierzchniowe przy wykorzystaniu najmniejszej ilości surfaktantu.

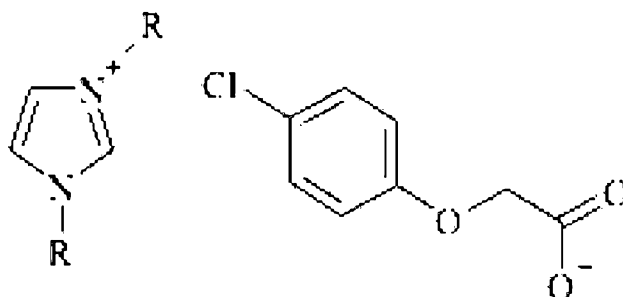
Zastrzeżenia patentowe

- Herbicydowe imidazoliowe cieczy jonowe z anionem 4-chlorofenoksyoctanowym o wzorze ogólnym 1, w którym R oznacza grupę alkilową prostłańcuchową zawierającą od 1 do 14 atomów węgla lub grupę alkoksymetylową zawierającą od 1 do 14 atomów węgla w łańcuchu alkilowym lub grupę alkilotiometylową zawierającą od 4 do 14 atomów węgla w łańcuchu alkilowym.
- Sposób otrzymywania herbicydowych imidazoliowych cieczy jonowych z anionem 4-chlorofenoksyoctanowym o wzorze ogólnym 1, w którym R oznacza grupę alkilową prostłańcuchową zawierającą od 1 do 14 atomów węgla lub grupę alkoksymetylową zawierającą od 1 do 14

atomów węgla w łańcuchu alkilowym lub grupę alkilotiometylową zawierającą od 4 do 14 atomów węgla w łańcuchu alkilowym określonych w zastrz. 1, **znamienny tym**, że czwartorzędowy halogenek imidazoliowy poddaje się reakcji z kwasem 4-chlorofenoksyoctowym w obecności wodorotlenku sodu w stosunku molowym – czwartorzędowy halogenek imidazoliowy: kwas 4-chlorofenoksyoctowy : wodorotlenek sodu – 1 : (od 0,7 do 3) : (od 0,8 do 3,5); w temperaturze od 0 do 100°C, korzystnie 75°C, w środowisku wodno-izopropanolowym, a następnie do mieszaniny poreakcyjnej dodaje się organicznego rozpuszczalnika niemieszającego się z wodą, korzystnie chloroformu, a po wyizolowaniu fazy organicznej rozpuszczalnik odparowuje się pod obniżonym ciśnieniem, a następnie suszy w temperaturze od 25 – 75°C, korzystnie w 60°C.

3. Zastosowanie herbicydowych imidazoliowych cieczy jonowe z anionem 4-chlorofenoksyoctanowym określonych zastrz. 1 jako środki chwastobójcze.
4. Zastosowanie według zastrz. 3, **znamiennie tym**, że ciecze jonowe stosuje się w dawkach od 50 do 2500 g na 1 ha opryskiwanej powierzchni, w przeliczeniu na kwas 4-chlorofenoksyoctowy.

Rysunek



wzór 1