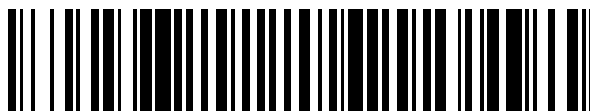


19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 400 266**

51 Int. Cl.:

**C07D 317/18** (2006.01)

**C07D 319/06** (2006.01)

**A01N 35/02** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **02.10.2009** **E 09012496 (7)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **23.01.2013** **EP 2305662**

54 Título: **Acetales alcoxilados de glicerol y sus derivados**

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:  
**08.04.2013**

73 Titular/es:

**COGNIS IP MANAGEMENT GMBH (100.0%)**  
**Henkelstrasse 67**  
**40589 Düsseldorf, DE**

72 Inventor/es:

**FLEUTE-SCHLACHTER, INGO, DR.;**  
**HELDT, SANDRA;**  
**KEMPERS, PETER, DR.;**  
**SCHÖRKEN, ULRICH, DR.;**  
**PAETZOLD, ECKHARD, DR. y**  
**KRAGL, UDO, PROF. DR.**

74 Agente/Representante:

**CARVAJAL Y URQUIJO, Isabel**

**ES 2 400 266 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**

Acetales alcoxilados de glicerol y sus derivados

Campo de la invención

5 La presente invención está relacionada con el área de los productos agroquímicos y se refiere a nuevos agentes de superficie activa de baja formación espuma con una reducción mejorada de la tensión superficial, y su uso como aditivos para composiciones agroquímicas.

Antecedentes de la invención

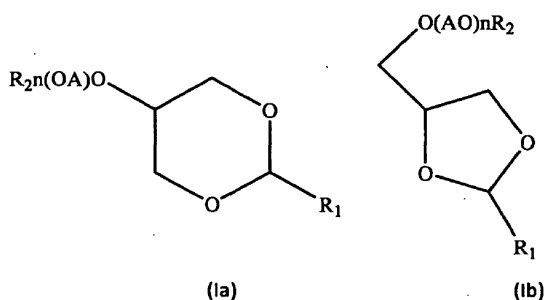
10 Es bien conocido en la técnica que existe una correlación inversa entre la tensión superficial dinámica y la retención de la hoja de soluciones agrícolas en aerosol, es decir, entre menor es la tensión superficial mejor penetración de la hoja (véase, por ejemplo W. Wirth, S. Storp & W. Jacobsen en Pestic. Sci. 1991, 33, 411 - 420: *Mechanisms Controlling Leaf Retention of Agricultural Spray Solutions*). En el mercado, se pueden encontrar muchos agentes de superficie activa para aumentar la penetración de la hoja por medio de un poder de humectación mejorado. Por lo general, se utilizan alcoholes grasos como materiales de partida, que luego se convierten en alcoxilatos superiores, que pertenecen a la clase de los tensoactivos no iónicos. Desafortunadamente, dichos tensoactivos muestran diferentes desventajas: Si bien la reducción de la tensión superficial dinámica en soluciones acuosas es mediocre, reducen significativamente la tensión superficial estática, pero se genera demasiada espuma en la aplicación final. Para reducir la espuma, se pueden utilizar alcoholes ramificados tales como isotridecanol o 3,5,5-trimetilhexanol como materiales de partida para alcoxilatos superiores. Sin embargo, tales alcoholes de partida ni siquiera se basan parcialmente en recursos renovables. Por lo tanto, a menudo se objetan por carecer de un grado suficiente de biodegradabilidad.

Por lo tanto, el problema subyacente de la presente invención ha sido desarrollar nuevos aditivos para composiciones agroquímicas a base de recursos renovables amigables con el medio ambiente, que muestran

- o una tensión superficial dinámica con una frecuencia de burbuja de 10 Hz con concentraciones acuosas de 0,25% o inferiores, un máximo de 50 mN / m;
- 25 o una tensión superficial cuasiestática con una frecuencia de burbuja de 0,1 Hz con concentraciones acuosas de 0,25% o inferiores, un máximo de 40 mN / m, y
- o generación de espuma con una concentración acuosa al 0,1% en peso de un máximo de 150 ml (determinada usando un analizador de espuma SITA R-2000).

Descripción detallada de la invención

30 La presente invención se refiere a acetales alcoxilados de glicerol de acuerdo con las fórmulas (Ia) y (Ib)



35 en las que  $R^1$  significa un residuo de hidrocarbilo lineal o ramificado, saturado o insaturado y opcionalmente sustituido que comprende de 6 a 22 átomos de carbono y 0 o 1 a 3 dobles enlaces, un radical bencilo o furfurilo,  $R^2$  significa hidrógeno, un grupo alquilo, alqueno o hidroalquilo que tiene de 2 a 22 átomos de carbono o un grupo acilo que tiene de 2 a 22 átomos de carbono y 0 o 1 a 3 dobles enlaces, AO representa una mezcla de óxido de etileno y unidades de óxido de propileno, y n representa un número entero de aproximadamente 1 hasta aproximadamente 100.

La tensión superficial cuasiestática o de equilibrio en una interfase aire-líquido puede ser determinada por medio del método del anillo de Du Noüy, la placa de Wilhelmy o similar. Cuando se trata de la medición de los polímeros, los

5 subproductos de bajo peso molecular pueden crear aglomerados en la superficie y conducir a artefactos que sugieren tensiones superficiales muy bajas. Para evitar estos problemas, se utiliza un método dinámico, pero la frecuencia se reduce a 0,1 Hz o menos, lo suficientemente cerca de las condiciones de equilibrio. Sorprendentemente, se ha observado que los acetales alcoxilados de glicerol y sus derivados forman poca espuma y muestran una seria reducción en la tensión superficial, tanto bajo condiciones dinámicas como cuasiestáticas. Los productos por consiguiente, cumplen el perfil complejo que se explicó anteriormente perfectamente.

Acetales alcoxilados de glicerina

10 Acetilación de glicerol representa un proceso bien conocido en la química orgánica y usualmente conduce a una mezcla de acetales cíclicos 1,2 y 1,3. Los acetales alcoxilados de glicerol preferidos de acuerdo con la presente invención, que muestran una generación particularmente baja de espuma y una capacidad para reducir la tensión superficial significativamente siguen las fórmulas generales (Ia) y (Ib) en las que

- o R<sup>1</sup> representa un radical alquilo lineal o ramificado que tiene de 8 a 12, más preferiblemente de 8 a 10 átomos de carbono, un radical bencilo o furfurilo y/o
- 15 o R<sup>2</sup> representa hidrógeno, un radical alquilo que tiene de 4 a 8 átomos de carbono o un radical acilo que tienen de 4 a 8 átomos de carbono.

20 En cuanto a la cadena de polialquilén glicol se refiere, se prefiere que AO representa mezclas de unidades de etileno y de propileno, ya sea al azar o por bloques. Se obtienen resultados particularmente buenos utilizando especies en las que n representa un número entero de aproximadamente 2 hasta aproximadamente 50, preferiblemente desde aproximadamente 4 hasta aproximadamente 20. Los ejemplos de acetales alcoxilados de glicerol abarcan - pero no se limitan a - acetal de n-octil glicerol + 4PO + 4EO, acetal de n-decil glicerol + 4PO + 4EO, acetal de iso-nonil glicerol + 3PO + 3EO y acetal de iso-nonil glicerol + 3EO + PO - todos presentes como mezclas de la forma cíclica 1,2 y 1,3.

Ruta A del proceso: Hidroformilación y de olefinas y acetalización y glicerol

Se divulga un proceso para la obtención de acetales alcoxilados de glicerol que comprenden las etapas de:

25 (a1) someter mezclas de olefinas y glicerol a hidroformilación combinada y acetalización y

(a2) alcoxilación de los productos de reacción así obtenidos de acuerdo con los procedimientos estándar conocidos a partir del estado de la técnica.

30 Las olefinas adecuadas como materiales de partida para la hidroformilación y acetalización conjuntas abarcan especies que comprenden de 6 a 22, preferiblemente de 8 a 12 átomos de carbono y pueden ser lineales o ramificadas. Las preferidas son las olefinas alfa, tales como 1-hexeno, 1-octeno, 1-dodeceno y similares. Típicamente, las olefinas y el glicerol reaccionan en una relación molar de aproximadamente 1:1 hasta aproximadamente 5:1, preferiblemente de aproximadamente 1:1,5 hasta aproximadamente 1:3. Se ha encontrado útil llevar a cabo la reacción en un disolvente orgánico, preferiblemente un disolvente aromático no polar, como por ejemplo tolueno, que puede ser fácilmente removido por evaporación o destilación. Con el fin de iniciar la hidroformilación es necesario llevar a cabo la reacción en presencia de una cantidad de trabajo de un catalizador de hidroformilación de metal de transición. Tales catalizadores son bien conocidos el el estado de la técnica. Se ha encontrado que es más adecuada una combinación de [Rh(OAc)<sub>2</sub>]<sub>2</sub> y Ph<sub>2</sub>P(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>S(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>SO<sub>3</sub>Na con proporciones de olefina:Rh de aproximadamente 500 hasta aproximadamente 1.200, y preferiblemente de aproximadamente 900 hasta aproximadamente 1.000. La relación molar entre el complejo de metal de transición y el ligando de fosfina puede variar entre aproximadamente 1:3 y aproximadamente 1:10, preferiblemente aproximadamente 1:4 hasta aproximadamente 1:6. La acetalización también necesita un catalizador, que es típicamente un ácido fuerte como por ejemplo ácido metano sulfónico o ácido tolueno sulfónico, empleado en concentraciones de aproximadamente 0,1 a 0,5% en peso - calculadas sobre la cantidad total de olefinas y glicerol. La hidroformilación misma se realiza a una presión de CO/H<sub>2</sub> (1:1) de aproximadamente 10 hasta aproximadamente 100 bares y preferentemente, 45 aproximadamente de 50 bares. Típicamente, la reacción conjunta se lleva a cabo a una temperatura de aproximadamente 80 hasta aproximadamente 150, preferiblemente de aproximadamente 90 hasta aproximadamente 110° C. Una vez terminada la reacción - típicamente después de 5 a 48 h - se remueve el disolvente y el acetal obtenido en rendimientos de aproximadamente 60 a 70% del valor teórico.

Ruta B del proceso: Acetalización de aldehídos y glicerol

50 En forma alternativa, un segundo proceso para la obtención de acetales alcoxilados de glicerol implica las siguientes etapas:

(b1) someter mezclas de aldehídos y glicerol a acetalización, y

(b2) alcoxilación de la reacción de los productos de reacciones así obtenidos, de acuerdo con procedimientos estándar conocidos por el estado de la técnica.

5 Los aldehídos adecuados como materiales de partida para la acetalización abarcan especies que comprenden de 6 a 22, preferiblemente de 8 a 12 átomos de carbono y pueden ser lineales o ramificados. Los preferidos son aldehídos, tales como n-octanal, n-decanal, n-dodecanal, benzaldehído, furfural y similares. Más preferidos son los aldehídos ramificados tales como 2-etilhexanal o isononanal ya que estas especies presentan una tensión superficial particularmente baja. Típicamente, los aldehídos y el glicerol reaccionan en una proporción molar de aproximadamente 2:1 hasta aproximadamente 1:2, preferiblemente aproximadamente 1:1. Se ha encontrado útil para llevar a cabo la reacción en un disolvente orgánico, preferiblemente un disolvente aromático no polar, como por ejemplo tolueno, que puede ser fácilmente removido por evaporación o destilación. Como se explicó anteriormente, la acetalización necesita un catalizador, que es típicamente un ácido fuerte como por ejemplo ácido metano sulfónico o ácido tolueno sulfónico, empleados en concentraciones de aproximadamente 0,1 a 0,5% en peso - calculado con base en la cantidad total de aldehídos y de glicerol. Típicamente, la reacción se lleva a cabo bajo 10 reflujo a aproximadamente 100 hasta aproximadamente 120° C durante un periodo de aproximadamente 2 a 12 h, separando continuamente el agua de condensación. Una vez completada la reacción, el disolvente orgánico se 15 evapora y los acetales obtenidos en rendimientos de aproximadamente 60 a 70% del valor teórico.

#### Alcoxilación

20 La alcoxilación de compuestos con átomos de hidrógeno ácidos es un proceso suficientemente conocido del estado de la técnica y está bien establecido en la química técnica. Típicamente, el proceso se lleva a cabo en presencia de un catalizador alcalino, como por ejemplo metilato de sodio o tert-butolato de potasio, preferiblemente hidróxido de potasio. También son útiles catalizadores heterogéneos como la hidrotalcita. Básicamente es posible usar también catalizadores ácidos, sin embargo debido a la degradación parcial de la cadena de poliglicoléter, se forman cantidades de dioxano no deseadas. Típicamente, los catalizadores se emplean en concentraciones de 25 aproximadamente 0,1 hasta aproximadamente 1% en peso calculado sobre los productos de partida. Los óxidos de alquileo - óxido de etileno, óxido de propileno, óxido de butileno o sus mezclas - se añaden en forma gaseosa a los productos de partida colocados en los reactores de presión usando una entrada de gas. Típicamente, la reacción tiene lugar a aproximadamente 120 hasta aproximadamente 175, preferiblemente desde aproximadamente 130 hasta aproximadamente 160° C bajo una presión hidrostática de aproximadamente 6 bares. Los óxidos de alquileo 30 pueden añadirse en forma continua o parte por parte. Es posible utilizar mezclas de diferentes óxidos de alquileo - por ejemplo una mezcla de óxido de etileno y óxido de propileno en una relación molar de 1:1 - y añadirlas al material de partida con el fin de lograr una distribución aleatoria de las diferentes unidades en el cadena. También es posible añadirlas por bloques. Una vez terminada la alcoxilación, el recipiente se despresuriza y se neutraliza el catalizador alcalino, usualmente por medio de la adición de ácido láctico.

#### 35 Éteres y ésteres de acetales alcoxilados de glicerol

Como se establece en la definición de las fórmulas (Ia) y (Ib) de la presente invención, también abarca derivados de dichos acetales alcoxilados de glicerol que - formalmente hablado - representan éteres o ésteres de dichos productos de alcoxilación. A fin de obtener dichos derivados es posible someter los productos de alcoxilación a 40 eterificación o esterificación. Por ejemplo, un aducto de 4 moles de óxido de propileno y 4 moles de óxido de etileno a acetales de iso-nonil glicerol se pueden eterificar por reacción del grupo hidroxilo terminal de la cadena de polialquilén glicol con cloruro de metilo o - preferiblemente - cloruro de butilo. La reacción es también conocida como síntesis de Williamson y puede ser realizada por un experto en la técnica sin necesidad de una invención adicional. Lo mismo es cierto para la esterificación usando por ejemplo ácidos grasos de cadena corta tales como ácido acético, ácido caprónico, ácido caprílico, ácido caprílico o ácido láurico.

#### 45 Aplicación industrial

Los nuevos acetales alcoxilados de glicerol son capaces de reducir la tensión superficial significativamente sin generar espuma. Su adición a composiciones agroquímicas, por ejemplo incluyendo herbicidas, insecticidas, fungicidas o promotores del crecimiento de plantas, mejora la capacidad de los agentes activos a permanecer en la superficie y para penetrar en los sustratos. Esto es un beneficio crucial para mejorar la eficiencia de composiciones 50 biocidas convencionales. El mejoramiento de la capacidad de humectación y baja formación de espuma de los nuevos productos también es una ventaja en muchas otras aplicaciones, como por ejemplo para la modificación de superficies. Por lo tanto, una realización adicional de la presente invención se refiere al uso de los acetales alcoxilados de glicerol como se define en las reivindicaciones como aditivos para composiciones agroquímicas.

Por último, la presente invención abarca composiciones agroquímicas, que comprenden

(a) biocidas y

(b) acetales alcoxilados de glicerol de acuerdo con las fórmulas (Ia) y (Ib) como se define en las reivindicaciones.

#### Biocidas

5 Un biocida en el contexto de la presente invención es un agente de protección para la plantas, en forma más particular una sustancia química capaz de matar diferentes formas de organismos vivos utilizados en campos tales como la medicina, la agricultura, la silvicultura y el control de mosquitos. Además, los reguladores del crecimiento de las plantas pertenecen también al grupo de los biocidas que se pueden dividir en dos subgrupos:

- 10
- pesticidas, que incluyen fungicidas, herbicidas, insecticidas, alguicidas, molusquicidas, acaricidas y roenticidas, (aquí se incluye The Pesticide Manual, 14<sup>a</sup> edición, BCPC 2006 como referencia; proporciona información sobre los distintos modos de acción de los ingredientes activos) y
  - antimicrobianos, que incluyen germicidas, antibióticos, antibacterianos, antivirales, antifúngicos, antiprotozoarios y antiparasitarios.

15 Los biocidas también se pueden añadir a otros materiales (típicamente líquidos) para proteger el material de la infestación y el crecimiento biológico. Por ejemplo, ciertos tipos de compuestos de amonio cuaternario (cuacs) se puede añadir al agua de piscinas o a sistemas industriales de agua para actuar como un alguicidas, para proteger el agua de la infestación y el crecimiento de algas.

#### Pesticidas

20 La Agencia de Protección Ambiental (EPA) de los Estados Unidos define un pesticida como "cualquier sustancia o mezcla de sustancias destinadas a prevenir, destruir, repeler o mitigar cualquier plaga". Un pesticida puede ser una sustancia química o un agente biológico (tal como un virus o una bacteria) que se utiliza contra las plagas incluyendo insectos, patógenos de plantas, malas hierbas, moluscos, aves, mamíferos, peces, nematodos (gusanos redondos) y microbios que compiten con los seres humanos por el alimento, destrucción de la propiedad, propagación de enfermedades o son una molestia. En los siguientes ejemplos, se presentan los plaguicidas adecuados para las composiciones agroquímicas de acuerdo con la presente invención:

25 Fungicidas. Un fungicida es uno de los tres métodos principales de control de plagas - el control químico de hongos en este caso. Los fungicidas son compuestos químicos utilizados para prevenir la propagación de hongos en los jardines y cultivos. Los fungicidas también se utilizan para combatir infecciones por hongos. Los fungicidas pueden ser de contacto o sistémicos. Un fungicida de contacto mata hongos cuando se esparce sobre su superficie. Un fungicida sistémico tiene que ser absorbido por el hongo antes de que el hongo muera. Ejemplos de fungicidas adecuados, de acuerdo con la presente invención, incluyen las siguientes clases químicas y ejemplos correspondientes:

- 30
- Aminopirimidinas tales como bupirimato,
  - Anilino pirimidinas tales como ciprodinil, mepanipirim, pirimetanil,
  - Heteroaromáticos tales como himexazol,
  - 35 • Hidrocarburos heteroaromáticos tales como etridiazol,
  - Clorofenilos / Nitroanilinas como cloroneb, dicloran, quintoceno, tecnaceno, metil-tolclofos,
  - Fungicidas de benzamida tales como zoxamida,
  - Bencenosulfonamidas como flusulfamida,
  - 40 • Bencimidazoles tales como acibenzolar, benomilo, benzotiazol, carbendazim, fuberidazol, metrafenona, probenazol, tiabendazol, triazoxida y fungicidas precursores de bencimidazol,
  - Carbamatos tales como propamocarb, dietofencarb,
  - Carboxamidas tales como boscalid, diclocimet, etaboxam, flutolanil, pentiopirad, tifluzamida,

- Cloronitrilos tales como clorotalonil,
  - Amidas de ácido cinámico tales como dimetomorf, flumorf,
  - Oximas de cianoacetamida tales como cimoxanilo,
  - Ciclopropanocarboxamidas tales como carpropamida,
- 5
- Dicarboximidas como iprodiona, octilinona, procimidona, vinclozolina,
  - Dimetilditiocarbamatos tales como ferbam, metam, tiram, ziram,
  - Dinitroanilinas tales como fluazinam,
  - Ditiocarbamatos tales como mancozeb, mancozeb, maneb, metiram, nabam, propineb, zineb,
  - Ditiolanos tales como isoprotiolano,
- 10
- Antibióticos de glucopiranosilo tales como la estreptomina, validamicina,
  - Guanidinas tales como dodina, guazatina, iminoctadina,
  - Antibióticos de hexopiranosilo tales como kasugamicina,
  - Hidroxianilidas tales como fenhexamida,
  - Imidazoles tales como imazalilo, oxpoconazol, pefurazoato, procloraz, triflumizol,
- 15
- Imidazolinonas, tales como fenamidona,
  - Compuestos inorgánicos tales como mezcla de Burdeos, hidróxido de cobre, naftenato de cobre, oleato de cobre, oxiclورو de cobre, sulfato de cobre (II), sulfato de cobre, acetato de cobre (II), carbonato de cobre (II), óxido cuproso, azufre,
  - Isobenzofuranonas tales como ftalida,
- 20
- Mandelamidas tales como mandipropamida,
  - Morfolinas tales como dodemorf, fenpropimorf, tridemorf, fenpropidina, piperalina, espiroxamina, aldimorf
  - Organotinas tales como fentina,
  - Oxazolidinonas tales como oxadixil,
  - Fenilamidas tales como benalaxil, benalaxil-M, furalaxil, metalaxil, metalaxil-M, ofurace,
- 25
- Fenilpirazoles tales como fipronil,
  - Fenilpirroles tales como fludioxonil,
  - Fenilureas tales como pencicuron,
  - Fosfonatos tales como fosetil,
  - Ácidos ftalámicos tales como tecloftalam,
- 30
- Ftalimidas tales como captafol, captan, folpet,
  - Piperazinas tales como triforina,

## ES 2 400 266 T3

- Propionamidas tales como fenoxanil,
  - Piridinas tales como pirifenox,
  - Pirimidinas tales como fenarimol, nuarimol,
  - Pirroloquinolinonas tales como piroquilon,
- 5
- Qils tales como ciazofamida,
  - Quinazolinonas tales como proquinazid,
  - Quinolinas tales como quinoxifeno,
  - Quinonas tales como ditianona,
  - Sulfamidas tales como toliifluanida, diclofluanid,
- 10
- Estrobilurinas tales como azoxistrobina, dimoxistrobina, famoxadona, fluoxastrobina, metil-cresoxima, metominostrobina, picoxistrobina, piraclostrobina, trifloxistrobina, orisastrobina,
  - Tiocarbamatos tales como metasulfocarb,
  - Tiofanatos tales como metil-tiofanato,
  - Tiofencarboxamidas tales como siltiofam,
- 15
- Fungicidas de triazol tales como azaconazol, bitertanol, bromuconazol, ciproconazol, difenoconazol, diniconazol, epoxiconazol, fenbuconazol, fluquinconazol, flusilazol, flutriafol, fluotrimazol, hexaconazol, imibenconazol, ipconazol, metconazol, miclobutanil, penconazol, propiconazol, protioconazol, simeconazol, tebuconazol, tetraconazol, triadimefon, triadimenol, triticonazol, quinconazol,
  - Triazolobenzotidazoles tales como triciclazol,
- 20
- Carbamatos de valinamida tales como iprovalicarb, bentiavalicarb
  - Fluopicolida
  - Pentaclorofenol
- y sus mezclas.
- 25
- Herbicidas. Un herbicida es un pesticida usado para matar plantas no deseadas. Los herbicidas selectivos matan objetivos específicos, dejando el cultivo deseado relativamente ileso. Algunos de estos actúan interfiriendo con el crecimiento de la maleza y se basan a menudo en las hormonas de las plantas. Los herbicidas utilizados para limpiar terrenos baldíos no son selectivos y matan a todo el material vegetal con el que entran en contacto. Los herbicidas se utilizan ampliamente en la agricultura y en el manejo del césped de los jardines. Se aplican en programas control total de la vegetación (TVC) para el mantenimiento de carreteras y vías férreas. Cantidades más pequeñas se utilizan en silvicultura, sistemas de pastoreo, y manejo de las áreas retiradas que sirven como hábitat de vida silvestre. En general, los ingredientes activos que representan incluyen diferentes clases químicas y se pueden utilizar los ejemplos correspondientes
- 30
- Anilidas tales como propanilo,
  - Ácidos ariloxicarboxílicos por ejemplo MCPA-tioetilo
- 35
- Ariloxifenoxipropionatos por ejemplo clodinafop-propargilo, cihalofop-butilo, diclofops, fluazifops, haloxifops, quizalofops,
  - Cloroacetamidas por ejemplo, acetoloclor, alaclor, butaclor, dimetenamida, metolaclor, propaclor,

## ES 2 400 266 T3

- Oximas de ciclohexanodiona por ejemplo, cletodim, setoxidim, tralcoxidim,
  - Benzamidas tales como isoxaben,
  - Bencimidazoles tales como dicamba, etofumesato,
  - Dinitroanilinas por ejemplo trifluralina, pendimetalina,
  - 5 • Éteres de difenilo por ejemplo aclonifen, oxifluorfen,
  - El glifosato derivado de glicina, un herbicida sistémico no selectivo (que mata cualquier tipo de planta) que se utiliza en terrenos quemados no sembrados y para el control de malezas en los cultivos que han sido modificados genéticamente para resistir sus efectos,
  - Hidroxibenzonitrilos por ejemplo bromoxinil,
  - 10 • Imidazolinonas por ejemplo, fenamidona, imazapic, imazamox, imazapic, imazapir, imazaquin,
  - Isoxazolidinonas por ejemplo clomazona
  - Paraquat como bupiridilio,
  - Fenil carbamatos por ejemplo desmedifam, fenmedifam,
  - Fenilpirazoles por ejemplo piraflufen-etilo
  - 15 • Fenilpirazolinonas por ejemplo pinoxaden,
  - Ácidos piridincarboxílicos o auxinas sintéticas por ejemplo picloram, clopiralida, y triclopir,
  - Pirimidiniloxibenzoicos por ejemplo bispirtbac sódico,
  - Sulfonilureas por ejemplo amidosulfuron, azimsulfuron, metil-bensulfurona, clorsulfurona, flazasulfurona, foramsulfurona, metil-flupirsulfurona sódica, nicosulfurona, rimsulfurona, sulfosulfurona, metil-tribenurona, trifloxisulfurona sódica, triflusulfurona, tritosulfurona,
  - 20 • Triazolopirimidinas por ejemplo penoxsulam, metosulam, florasulam,
  - Tricetonas por ejemplo mesotriones, sulcotriona,
  - Ureas por ejemplo diurona, linurona,
  - Ácidos fenoxicarboxílicos tales como el 2,4-D, MCPA, MCPB, mecoprops,
  - 25 • Triazinas, tales como atrazina, simazina, terbutilazina,
- y sus mezclas.

Insecticidas. Un insecticida es un pesticida usado contra los insectos en todas las formas de desarrollo. Ellos incluyen ovicidas y larvicidas usados contra los huevos y larvas de insectos. Los insecticidas se utilizan en agricultura, medicina, industria y el hogar. A continuación se mencionan, clases adecuadas de químicos y ejemplos de insecticidas:

- 30 • Abamectina, emamectina,
- Diamidas antranílicas tales como rinaxipir
- Auxinas sintéticas tales como avermectina,
- Amidinas tales como amitraz,



## ES 2 400 266 T3

- Diamida antranílica tal como rinaxipir,
  - Carbamatos tales como aldicarb, carbofurano, carbaril, metomilo, 2-(1-metilpropil)fenil metilcarbamato,
  - 5 • Insecticidas clorados tales como, por ejemplo, Canfeclor, DDT, Hexaclorociclohexano, gamma-Hexaclorociclohexano, Metoxicloro, Pentaclorofenol, TDE, Aldrin, Clordano, Clordecona, Dieldrina, Endosulfán, Endrina, Heptacloro, Mirex,
  - Imitaciones de hormona juvenil tales como piriproxifeno,
  - Neonicotinoides tales como imidacloprida, clotianidina, tiacloprida, tiametoxam,
  - 10 • Compuestos organofosforados tales como acefato, metil-azinfos, bensulida, cloretoxifos, clorpirifos, metil-clorpirifos, diazinona, diclorvos (DDVP), dicrotofos, dimetoato, disulfoton, ditoprop, fenamifos, fenitrotiona, fentiona, fostiazato, malation, metamidofos, metidationa, metil -paratión, mevinfos, naled, ometoato, metil-oxidemetona, paratión, forato, fosalona, fosmet, fostebupirim, metil-pirimifos, profenofos, terbufos, tetraclorvinfos, tribufos, triclorfón,
  - Oxadiazinas tales como indoxacarb,
  - 15 • Compuestos derivados de toxinas de plantas como derris (rotenona), piretro, neem (azadiractina), nicotina, cafeína,
  - Feromonas tales como cuelure, metil eugenol,
  - Piretroides tales como, por ejemplo, aletrina, bifentrina, deltametrina, permetrina, resmetrina, sumitrina, tetrametrina, tralometrina, transflutrina,
  - Bloqueadores selectivos de alimentación como flonicamida, pimetrozina,
  - 20 • Espinosinas por ejemplo espinosad
- y sus mezclas.

Reguladores del crecimiento vegetal. Las hormonas vegetales (también conocidas como fitohormonas) son moléculas químicas que regulan el crecimiento de las plantas. Las hormonas vegetales son moléculas señal producidas en la planta, y se producen en concentraciones extremadamente bajas. Las hormonas regulan procesos celulares en células objetivo en forma local y cuando se mueve a otros lugares, en otros lugares de la planta. Las plantas, a diferencia de los animales, carecen de glándulas que produzcan y secreten hormonas. Las hormonas vegetales le dan forma a la planta, afectando el crecimiento de la semilla, la época de floración, el sexo de las flores, la senescencia de las hojas y frutos. Afectan a los tejidos que crecen hacia arriba y los que crecen hacia abajo, la formación de la hoja y el crecimiento del tallo, el desarrollo y maduración del fruto, la longevidad de las plantas e incluso la muerte de la planta. Las hormonas son vitales para el crecimiento de plantas y cuando se carece de ellas, las plantas serían principalmente una masa de células indiferenciadas. A continuación se mencionan los reguladores adecuados para el crecimiento de las plantas:

- Aviglicina,
- Cianamida,
- 35 • Giberelinas tales como el ácido giberélico,
- Amonios cuaternarios tales como cloruro de clormecuat, cloruro de mepicuat,
- Generadores de etileno tales como etefón

Rodenticidas. Los rodenticidas son una categoría de productos químicos destinados al control de plagas para matar roedores. Los roedores son difíciles de matar con venenos porque sus hábitos de alimentación reflejan su lugar como carroñeros. Ellos comerían un poco de algo y esperan, y si no se enferman, ellos continuarían comiendo. Un rodenticida efectivo debe ser insípido e inodoro en concentraciones letales, y tener un efecto retardado. A continuación, se dan ejemplos de rodenticidas adecuados:

5      ○ Los anticoagulantes se define como rodenticidas acumulativos crónicos (la muerte ocurre después de 1 a 2  
 semanas después de la ingestión de la dosis letal, rara vez antes), de una sola dosis (segunda generación) o de  
 múltiples dosis (primera generación). Se produce una hemorragia interna grave causada por la dosis letal de  
 10      anticoagulantes como brodifacoum, cumatetralilo o warfarina. Estas sustancias en dosis efectivas son antivitaminas  
 K, que bloquean las enzimas  $K_1$ -2,3-epóxido-reductasa (esta enzima es preferencialmente bloqueada por derivados  
 de 4-hidroxycoumarina/4-hidroxitiacoumarina) y  $K_1$ -quinona-reductasa (esta enzima es preferencialmente bloqueada  
 por derivados de indandiona), privando al organismo de su fuente activa de vitamina  $K_1$ . Esto conduce a una  
 15      interrupción del ciclo de la vitamina K, que resulta en una incapacidad para la producción de factores esenciales de  
 coagulación de la sangre (principalmente los factores de coagulación II (protrombina), VII (proconvertina), IX (factor  
 de Christmas) y X (factor de Stuart)). Además de esta interrupción metabólica específica, las dosis tóxicas de 4-  
 hidroxycoumarina/4-hidroxitiacoumarina y anticoagulantes indandiónicos provocan daño a los vasos sanguíneos  
 20      pequeños (capilares), aumentando su permeabilidad, provocando sangrados internos difusos (hemorragias). Estos  
 efectos son graduales; se desarrollan en el transcurso de los días y no están acompañados por ninguna percepción  
 nociceptiva, tales como dolor o agonía. En la fase final de la intoxicación el roedor agotado colapsa en un choque  
 circulatorio hipovolémico o anemia severa y muere tranquilamente. Los anticoagulantes rodenticidas son o bien  
 25      agentes de primera generación (tipo 4-hidroxycoumarina: warfarina, cumatetralilo; tipo indandiona: pindona,  
 difacinona, clorofacinona), que generalmente requieren concentraciones más altas (usualmente entre 0,005 y 0,1%),  
 de ingesta consecutiva durante días con el fin de acumular la dosis letal, poco activa o inactiva después de una sola  
 alimentación y menos tóxicos que los agentes de segunda generación, que son derivados de 4-hidroxycoumarina  
 30      (difenacoum, brodifacoum, bromadiolona y flocumafeno) o 4-hidroxi-1-benzotiazin-2-ona (4-hidroxi-1-tiacoumarina,  
 algunas veces incorrectamente denominada como 4-hidroxi-1-tiocoumarina, para ver la razón véanse los  
 compuestos heterocíclicos), a saber, difetialona. Los agentes de segunda generación son mucho más tóxicos que  
 los agentes de primera generación, que se aplican generalmente en concentraciones más bajas en cebos (por lo  
 35      general del orden de 0,001 a 0,005%), y son letales tras una única ingestión de cebo y también son efectivos contra  
 cepas de roedores que se han vuelto resistentes contra anticoagulantes de primera generación; por lo tanto los  
 anticoagulantes de segunda generación se denominan a veces como "superwarfarinas". A veces, los rodenticidas  
 anticoagulantes son potenciados por un antibiótico, más comúnmente por sulfaquinoxalina. El objetivo de esta  
 40      asociación (por ejemplo, 0,05% de warfarina + 0,02% de sulfaquinoxalina, o 0,005% de difenacoum + 0,02% de  
 sulfaquinoxalina, etc.) es que el agente antibiótico / bacteriostático suprima la microflora simbiótica intestinal que  
 representa una fuente de vitamina K. En consecuencia las bacterias simbióticas mueren o su metabolismo se  
 interrumpe y disminuye su producción de vitamina K, un efecto que, lógicamente, contribuye a la acción de los  
 45      anticoagulantes. Se pueden usar agentes antibióticos distintos de la sulfaquinoxalina, por ejemplo cotrimoxazol,  
 tetraciclina, neomicina o metronidazol. Un sinergismo adicional utilizado en los cebos rodenticidas es aquel de una  
 asociación de un anticoagulante con un compuesto con actividad de vitamina D, es decir, colecalciferol o  
 ergocalciferol (véase más abajo). Una fórmula típica utilizada es, por ejemplo, 0,025 - 0,05% de warfarina + 0,01%  
 de colecalciferol. En algunos países existen incluso tres componentes rodenticidas fijos, es decir anticoagulante +  
 50      antibiótico + vitamina D, por ejemplo 0,005% de difenacoum + 0,02% de sulfaquinoxalina + 0,01% de colecalciferol.  
 Las asociaciones de un anticoagulante de segunda generación con un antibiótico y / o vitamina D se considera que  
 son efectivas incluso contra las cepas más resistentes de roedores, aunque algunos anticoagulantes de segunda  
 generación (es decir, brodifacoum y difetialona), en concentraciones de cebo de 0,0025 a 0,005% son tan tóxicas  
 que no existe ninguna cepa resistente conocida de roedores e incluso roedores resistentes contra cualquier otro  
 derivado son exterminados en forma confiable por medio de la aplicación de estos anticoagulantes más tóxicos.

45      Se ha sugerido y utilizado exitosamente vitamina  $K_1$  como antídoto para mascotas o humanos, que/quienes fueron  
 expuestos en forma accidental o intencional (ataques con veneno sobre animales domésticos, intentos de suicidio) a  
 venenos anticoagulantes. Además, dado que algunos de estos venenos actúan por inhibición de las funciones  
 hepáticas y en etapas progresivas de envenenamiento, se carece de varios factores de coagulación de la sangre así  
 como de todo el volumen circulante de sangre, una transfusión de sangre (opcionalmente con los factores de  
 50      coagulación presentes) puede salvar la vida de la persona que inadvertidamente los toma, lo que es una ventaja  
 sobre algunos venenos más antiguos.

55      ○ Los fosfuros metálicos han sido utilizados como un medio para matar roedores y se consideran rodenticidas de  
 acción rápida con una sola dosis (la muerte ocurre comúnmente dentro de 1-3 días después de una sola ingestión  
 de cebo). Un cebo consistente de alimento y un fosfuro (usualmente fosfuro de zinc) y se deja donde los roedores  
 pueden comerlo. El ácido en el sistema digestivo del roedor reacciona con el fosfuro para generar el gas tóxico de  
 60      fosfina. Este método de control de alimañas tiene un posible uso en lugares donde los roedores son resistentes a  
 algunos de los anticoagulantes, particularmente para el control de ratones de casa y de campo; los cebos de fosfuro  
 de zinc son también más baratos que la mayoría de los anticoagulantes de segunda generación, de modo que a  
 veces, en casos de gran infestación por roedores, su población es inicialmente reducida por medio de cantidades  
 copiosas del cebo de fosfuro de zinc aplicado, y el resto de la población que sobreviva a la rápida acción inicial del  
 veneno es luego erradicada por medio de alimentación prolongada sobre cebo anticoagulante. Inversamente, los  
 roedores individuales que sobreviven al envenenamiento por cebo anticoagulante (resto de la población) pueden ser  
 erradicados cebándolos previamente con cebo no tóxico durante una o dos semanas (esto es importante para

superar la timidez al cebo, y para lograr que los roedores se alimenten en áreas específicas ofreciéndoles alimento específico, sobre todo cuando se erradican ratas) y posteriormente aplicar el cebo envenenado del mismo tipo que el utilizado para el cebado previo hasta que cesa todo el consumo del cebo (por lo general dentro de 2 - 4 días). Estos métodos de alternación de rodenticidas con diferentes modos de acción proporciona una erradicación de hecho o de casi un 100% de la población de roedores en la zona si la aceptación / palatabilidad del cebo es buena (es decir, los roedores se alimentan fácilmente del mismo).

○ Los fosfuros son venenos para ratas que actúan bastante rápido, lo que resulta en que las ratas mueren usualmente en áreas abiertas en lugar de en los edificios afectados. Ejemplos típicos son fosfuro de aluminio (solamente en fumigante), fosfuro de calcio (solamente en fumigante), fosfuro de magnesio (solamente en fumigante) y fosfuro de zinc (en cebos). El fosfuro de zinc se añade típicamente a cebos para roedores en cantidades de alrededor de 0,75 - 2%. Los cebos tienen un olor fuerte y penetrante similar al ajo característico de la fosfina liberada por hidrólisis. El olor atrae (o, al menos, no rechaza) roedores, pero tiene un efecto repelente sobre otros mamíferos; los pájaros, sin embargo (especialmente pavos silvestres), no son sensibles al olor y al alimento en el cebo convirtiéndose así en daño colateral.

○ Hipercalcemia. Calciferoles (vitaminas D), colecalciferol (vitamina D<sub>3</sub>) y ergocalciferol (vitamina D<sub>2</sub>) se utilizan como rodenticidas, que son tóxicos para los roedores por la misma razón que son beneficiosos para los mamíferos: ya que afectan la homeostasis del calcio y del fosfato en el organismo. Las vitaminas D son esenciales en cantidades diminutas (pocas UI por kilogramo de peso corporal al día, que es sólo una fracción de un miligramo), y como la mayoría de las vitaminas solubles en grasa son tóxicas en dosis más grandes, ya que fácilmente resultan en las así llamadas hipervitaminosis, que es, divo en forma simple, envenenamiento por la vitamina. Si el envenenamiento es lo suficientemente grave (es decir, si la dosis de la sustancia tóxica es lo suficientemente alta), eventualmente conduce a la muerte. En los roedores que consumen el cebo rodenticida provoca hipercalcemia por la elevación del nivel de calcio, principalmente mediante el aumento de la absorción de calcio de los alimentos, movilizándolo el calcio fijado sobre la matriz ósea en forma ionizada (principalmente el catión calcio del monohidrogenocarbonato, parcialmente enlazado a proteínas del plasma, [CaHCO<sub>3</sub>]<sup>+</sup>), que circula disuelto en el plasma de la sangre, y después de la ingestión de una dosis letal, los niveles de calcio libre se elevan suficientemente de tal manera que los vasos sanguíneos, los riñones, la pared del estómago y los pulmones se mineralizan / calcifican (formación de calcificaciones, cristales de sales de calcio / complejos en los tejidos dañándolos), lo que conduce además a problemas cardíacos (el miocardio es sensible a las variaciones de los niveles de calcio libre que afectan tanto la contractilidad miocárdica como la propagación de la excitación entre aurículas y ventrículos) y hemorragia (debido a daño capilar) y posiblemente falla renal. Se considera que una dosis única, o acumulativa (dependiendo de la concentración utilizada, la concentración común de cebo de 0,075% es letal para la mayoría de los roedores después de un solo consumo de porciones más grandes de la carnada), subcrónica (la muerte ocurre generalmente en el lapso de días hasta una semana después de la ingestión del cebo). Las concentraciones aplicadas son de 0,075% de colecalciferol y 0,1% de ergocalciferol cuando se usan solos. Existe una característica importante de la toxicología de los calciferoles que es que son sinérgicos con tóxicos anticoagulantes. Esto significa que las mezclas de anticoagulantes y calciferoles en el mismo cebo son más tóxicos que la suma de los efectos tóxicos del anticoagulante y el calciferol en el cebo de tal manera que se puede lograr un efecto hipercalcémico masivo por un contenido sustancialmente menor de calciferol en el cebo y viceversa. Se observan efectos anticoagulantes / hemorrágicos más pronunciados si está presente el calciferol. Este sinergismo se utiliza sobre todo en cebos bajos en calciferol porque las concentraciones efectivas de calciferoles son más costosas que las concentraciones efectivas de la mayoría de los anticoagulantes. Históricamente la primera aplicación de un calciferol en cebo rodenticida fue, de hecho, el producto de Sorex, Sorex@ D (con una fórmula diferente a la actual de Sorex@ D) allá por la década de 1970, que contenía 0,025% de warfarina + 0,1% de ergocalciferol. Hoy en día, Sorex@ CD contiene una combinación de 0,0025% de difenacum + 0,075% de colecalciferol. Se comercializan otros muchos productos de marca que contienen o bien de 0,075 a 0,1% de calciferoles (por ejemplo, Quintoxa, que contiene 0,075% de colecalciferol) solos, o una combinación de 0,01 a 0,075% de calciferol con un anticoagulante.

Acaricidas, molusquicidas y nematocidas. Los acaricidas son los pesticidas que matan a los ácaros. Los acaricidas antibióticos, los acaricidas de carbamato, los acaricidas de formamida, los reguladores del crecimiento de los ácaros, organoclorados, acaricidas organofosforados y permetrina todos pertenecen a esta categoría. Los molusquicidas son pesticidas usados para controlar los moluscos, tales como polillas, babosas y caracoles. Estas sustancias incluyen metaldehído, metiocarb y sulfato de aluminio. Un nematocida es un tipo de pesticida químico utilizado para matar los nematodos parásitos (un filo de gusano). Un nematocida se obtiene a partir de torta de semilla del árbol de nim, que es el residuo de las semillas de nim después de la extracción del aceite. El árbol de nim es conocido por varios nombres en el mundo, pero primero fue cultivado en la India desde la antigüedad.

#### Antimicrobianos

En los siguientes ejemplos, se presentan los antimicrobianos adecuados para las composiciones agroquímicas de acuerdo con la presente invención. Los desinfectantes bactericidas más utilizados son los que aplican

## ES 2 400 266 T3

- cloro activo (es decir, hipocloritos, cloraminas, dicloroisocianurato y tricloroisocianurato, cloro húmedo, dióxido de cloro, etc.),
- oxígeno activo (peróxidos tales como el ácido peracético, persulfato de potasio, perborato de sodio, percarbonato de sodio y perhidrato de urea),
- 5 ○ yodo (iodopovidona (povidona yodada, Betadina), solución de Lugol, tintura de yodo, surfactantes no iónicos yodados),
- alcoholes concentrados (principalmente etanol, 1-propanol, también llamado n-propanol y 2-propanol, llamado isopropanol y mezclas de los mismos; además, se utilizan 2-fenoxietanol y 1- y 2-fenoxipropanoles),
- 10 ○ sustancias fenólicas (tales como fenol (también llamado "ácido carbólico"), cresoles (llamado "Lysol" en combinación con jabones líquidos de potasio), fenoles halogenados (clorados, bromados), tales como el hexaclorofeno, triclosán, triclorofenol, tribromofenol, pentaclorofenol, Dibromol y sales de los mismos),
- tensoactivos catiónicos, tales como algunos cationes de amonio cuaternario (tales como cloruro de benzalconio, bromuro o cloruro de cetiltrimetilamonio, cloruro de dideciltrimetilamonio, cloruro de cetilpiridinio, cloruro de bencetonio) y otros, compuestos no cuaternarios tales como clorhexidina, glucoprotamina, diclorhidrato de octenidina, etc.),
- 15 ○ oxidantes fuertes tales como el ozono y soluciones de permanganato;
- metales pesados y sus sales, tales como plata coloidal, nitrato de plata, cloruro de mercurio, sales de fenilmercurio, sulfato de cobre, oxiclورو de cobre etc. Los metales pesados y sus sales son los bactericidas más tóxicos y ambientalmente peligrosos y, por lo tanto, su uso está fuertemente reprimido o prohibido; además,
- 20 ○ ácidos fuertes apropiadamente concentrados (ácidos fosfórico, nítrico, sulfúrico, amidosulfúrico, toluenosulfónico) y
- álcalis (hidróxidos de sodio, potasio, calcio) entre pH <1 o> 13, especialmente por debajo de temperaturas elevadas (por encima de 60° C) matan bacterias.
- 25 Como antisépticos (es decir, agentes germicidas que pueden ser usados en el cuerpo humano o animal, piel, mucosas, heridas y similares), algunos de los desinfectantes antes mencionadas se pueden utilizar bajo condiciones adecuadas (principalmente concentración, pH, temperatura y toxicidad para el hombre / animal). Entre ellos, son importantes
- 30 ○ Algunas preparaciones adecuadamente diluidas de cloro (por ejemplo, solución de Daquín, solución de hipoclorito de sodio o de potasio al 0,5%, pH ajustado a pH 7 - 8, o solución al 0,5 - 1% de bencenosulfocloramida sódica (cloramina B)), algunas
- preparaciones de yodo tales como yodopovidona en diferentes presentaciones galénicas (ungüentos, soluciones, emplastos para heridas), en el pasado también solución de Lugol,
- 35 ○ peróxidos como soluciones de perhidrato de urea y soluciones de ácido peracético al 0,1 - 0,25% de pH amortiguado,
- alcoholes con o sin aditivos antisépticos, utilizados principalmente para la antisepsia de la piel,
- ácidos orgánicos débiles tales como ácido sórbico, ácido benzoico, ácido láctico y ácido salicílico
- algunos compuestos fenólicos tales como el hexaclorofeno, triclosán y Dibromol, y
- 40 ○ compuestos catiónicos activos tales como soluciones de benzalconio al 0,05 - 0,5%, clorhexidina al 0,5 a 4%, octenidina al 0,1 - 2%.

Los antibióticos bactericidas matan las bacterias, los antibióticos bacteriostáticos sólo ralentizar su crecimiento o reproducción. La penicilina es un bactericida, como son las cefalosporinas. Los antibióticos aminoglicosídicos pueden actuar tanto como bactericidas (interrumpiendo el precursor de la pared celular lo que conduce a la lisis) o en forma bacteriostática (mediante la conexión a la subunidad ribosomal 30s y la reducción de la fidelidad de la

traducción que conduce a la síntesis inexacta de proteínas). Otros antibióticos bactericidas de acuerdo con la presente invención incluyen las fluoroquinolonas, nitrofuranos, vancomicina, monobactamas, cotrimoxazol y metronidazol. Los activos preferidos son aquellos con modo de acción sistémico o parcialmente sistémico tales como, por ejemplo azoxistrobina.

## 5 Ruta de síntesis A

Hidroformilación de olefinas alfa y reacción in situ con glicerol

### Ejemplo de fabricación M1

Hidroformilación y acetalización de 1-octeno y glicerol

- 10 Se cargaron 16,0 ml de 1-octeno (100 mmol), 10 ml de tolueno, 4 ml de glicerol (5 g, 5,5 mmol), 30 mg de ácido p-toluenosulfónico, 1,55 mg de  $[Rh(COD)acac]$  (0,005 mmol) y 6,55 mg (0,025 mmol) de Ph<sub>3</sub>P en 0,5 ml de tolueno (relación de Olefina: Rh = 10 000) en un autoclave de laboratorio de 100 ml (Parr Instruments) equipado con un agitador de arrastre de gas. Se realizaron la hidroformilación y acetalización a 50 bares CO/H<sub>2</sub> = 1/1 a 100° C durante 5 horas. El rendimiento fue del 58% con un 69% de pureza de acetal (Área por GC).

### Ejemplo de fabricación M2

- 15 Hidroformilación y acetalización de 1-dodeceno y glicerol

- 20 Se cargaron 20,0 ml de 1-dodeceno (90 mmol), 5 ml de agua, 2 ml de glicerol (2,5 g, 2,75 mmol), 50 mg de ácido p-toluenosulfónico, 22 mg de  $[Rh(OAc)_2]_2$  (0,05 mmol) y 188 mg (0,50 mmol) de Ph<sub>2</sub>P(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>S(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>SO<sub>3</sub>Na (relación de Olefina: Rh = 900) en un autoclave de laboratorio de 100 ml (Parr Instruments) equipado con un agitador de arrastre de gas. La hidroformilación y acetalización se realizaron a 50 bares CO/H<sub>2</sub> = 1/1 a 120° C durante 24 horas. El rendimiento fue de 99% con 69% de pureza de acetal (Área por GC).

Ruta de síntesis B

Reacción directa de aldehídos con glicerol

### Ejemplo de fabricación M3

Síntesis de acetales de glicerol con dodecanal

- 25 Se agitaron 1472 g (8 Mol) de dodecanal, 773 g (8,4 moles) de glicerol, 1200 ml de tolueno y 2 g de ácido p-toluenosulfónico durante 2,5 horas bajo reflujo y eliminación de agua. Se produjeron 155 ml de agua. Se removió el tolueno por evaporación en un evaporador rotatorio a 50° C. Se destiló el producto; el rendimiento fue de 2174 g (78%).

### Ejemplo de fabricación M4

- 30 Síntesis de acetales de glicerol con decanal

Se agitaron 688 g de decanal (4,4 Mol), 421 g de glicerol (4,6 Mol), 1000 ml de tolueno y 1,1 g de ácido p-toluenosulfónico a 110° C durante 5 horas bajo reflujo y eliminación de agua. Se produjeron 65 ml de agua. El producto se neutralizó con hidróxido de sodio a pH 7,0 y se lavó con agua. El tolueno se removió por evaporación en un evaporador rotatorio a 50° C. El producto se obtuvo con 94% de pureza de acetal (Área por GC).

- 35 **Ejemplo de fabricación M5**

Síntesis de acetales de glicerol con isononanal

- 40 Se agitaron 629 g isononanal (4,4 Mol), 421 g de glicerol (4,6 Mol), 1000 ml de tolueno y 1,1 g de ácido p-toluenosulfónico a 110° C durante 5 horas bajo reflujo y eliminación de agua. Se produjeron 70 ml de agua. El producto se neutralizó con hidróxido de sodio a pH 7,0 y se lavó con agua. El tolueno se eliminó por evaporación en un evaporador rotatorio a 50° C. El producto se obtuvo con 93% de pureza de acetal (Área por GC).

**Ejemplo de Fabricación M6**

Síntesis de acetales de glicerol con octanal a escala piloto

5 Se agitaron 16,6 kg (130 Mol) de octanal, 12,6 kg (137 Mol) de glicerol, 40 l de tolueno y 33 g de ácido p-toluenosulfónico y se calentaron a 110° C durante 5 horas. El agua se eliminó por destilación del azeótropo agua / tolueno. Cuando no se produjo más agua, la mezcla de reacción se enfrió a 80° C, se neutralizó por medio de la adición de hidróxido de sodio a pH 7,0 y se lavó con agua. Se removió el tolueno por evaporación y se secó el producto al vacío. Se obtuvieron 23,5 kg de acetal con 95% de pureza (Área por GC).

**Ejemplo de Fabricación M7**

Síntesis de acetal de n-octil glicerol + 4PO + 4EO

10 Se colocaron 1,920 g (10 Mol) de acetal de n-octil glicerol obtenidos en el Ejemplo M7 en un autoclave agitado de 10 l y se añadieron 30 g de metilato de sodio (solución al 30% en peso en metanol). Se purgó el reactor con nitrógeno y se calentó a 155° C. Posteriormente, se añadieron 2,640 g (40 Mol) de óxido de propileno y reaccionaron hasta que la presión empezó a disminuir. Entonces, se añadieron 1,760 g (40 Mol) de óxido de etileno. Después de un tiempo de reacción de 4 h se enfrió el reactor a temperatura ambiente, se despresurizó y neutralizó mediante la adición de una solución acuosa de ácido láctico. Se obtuvo el producto de alcoxilación en forma de un líquido claro de color amarillo claro.

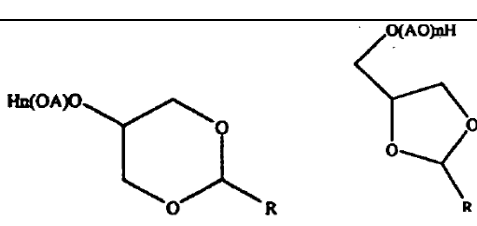
**Ejemplos de aplicación 1 a 13, Ejemplos comparativos C1 a C4**

Ensayos de rendimiento con los productos seleccionados

20 Se compararon las propiedades de la espuma y la tensión superficial de diversos acetales alcoxilados de glicerol con los datos obtenidos a partir de alcoxilatos convencionales de alcohol graso a una concentración de 0,1 y 0,25% en peso, respectivamente. Se analizó el potencial de espuma con un probador de espuma SITA R-2000, disponible de SITA Messtechnik GmbH, Gostritzer Str. 61-63, 01217 Dresden, Alemania. La tensión dinámica superficial se determinó con el tensiómetro SITA línea científica t60, ibídem.

25 Los datos se presentan en las siguiente tablas 1a y 1b. "R" indica el tipo del residuo alquilo enlazados al cuerpo del acetal cíclico; "AO" explica el tipo y el número de unidades de óxido de etileno y/o de propileno unidos al grupo hidroxilo libre de los acetales. La columna 3 explica de acuerdo con cual ruta de síntesis se obtuvieron los acetales – partiendo ya sea de las olefinas o los aldehídos. Los Ejemplos 1 a 13 ilustran la invención; los ejemplos C1 a C4 se presentan para propósitos de comparación.

Tabla 1a

Estructura y propiedades con una solución / dispersión acuosa al 0,1%							
Ejemplo			Ruta de síntesis	Espuma [ml] después de		Tensión superficial [mN/m]	
				1 min / 5 min		a 10 Hz	a 0,1 Hz
1	R = n - C <sub>8</sub>	AO = 4PO + 4EO	B	30	25	44	32
2	R = n - C <sub>10</sub>	AO = 4PO + 4EO	A	100	80	52	30
3	R = n - C <sub>10</sub>	AO = 4PO + 4EO	B	120	110	50	31
4	R = iso - C <sub>9</sub>	AO = 3EO + 3PO	A	0	0	45	36
5	R = iso - C <sub>9</sub>	AO = 3PO + 3EO	A	0	0	43	31

(continuación)

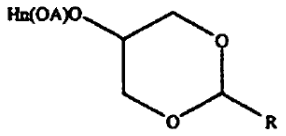
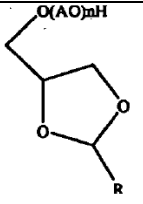
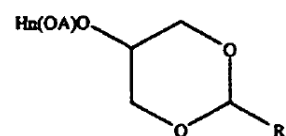
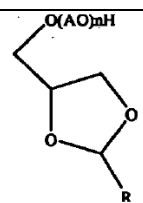
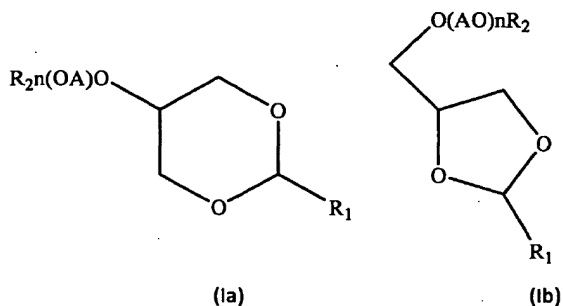
Estructura y propiedades con una solución / dispersión acuosa al 0,1%							
Ejemplo			Ruta de síntesis	Espuma [ml] después de 1 min / 5 min		Tensión superficial [mN/m]	
						a 10 Hz	a 0,1 Hz
C1	Isodecanol + 6EO		-	225	210	40	27
C2	Decanol + 5EO		-	190	170	40	26

Tabla 1b

Estructura y propiedades con una solución / dispersión acuosa al 0,25%					
Ejemplo			Ruta de síntesis	Tensión superficial [mN/m]	
				a 10 Hz	a 0,1 Hz
6	R = n - C <sub>8</sub>	AO = 10EO	B	45	36
7	R = n - C <sub>10</sub>	AO = 10EO	A	40	32
8	R = n - C <sub>12</sub>	AO = 10EO	A	66	33
9	R = n - C <sub>8</sub>	AO = 4PO + 4EO	B	39	32
10	R = n - C <sub>10</sub>	AO = 4PO + 4EO	A	38	32
11	R = n - C <sub>10</sub>	AO = 4PO + 4EO	B	44	31
12	R = iso - C <sub>9</sub>	AO = 3EO + 3PO	A	37	29
13	R = iso - C <sub>9</sub>	AO = 3PO + 3EO	A	36	29
C3	Isodecanol + 6EO		-	34	27
C4	Decanol + 5EO		-	33	26

REIVINDICACIONES

1. Acetales alcoxilados de glicerol de acuerdo con las fórmulas (Ia) y (Ib)



- 5 en las que R<sup>1</sup> significa un residuo de hidrocarbilo lineal o ramificado, saturado o insaturado y opcionalmente sustituido que comprende de 6 a 22 átomos de carbono y 0 o 1 a 3 dobles enlaces, un radical bencilo o furfurilo, R<sup>2</sup> significa hidrógeno, un grupo alquilo, alqueno o hidroxialquilo que tiene de 2 a 22 átomos de carbono o un grupo acilo que tiene de 2 a 22 átomos de carbono y 0 o 1 a 3 dobles enlaces, AO representa una mezcla de óxido de etileno y unidades de óxido de propileno, y n representa un número entero de aproximadamente 1 hasta aproximadamente 100.
- 10 2. Acetales alcoxilados de glicerol de acuerdo con la Reivindicación 1, **caracterizados porque** R<sup>1</sup> representa un radical alquilo lineal o ramificado que tienen de 8 a 12 átomos de carbono.
3. Acetales alcoxilados de glicerol de acuerdo con las Reivindicaciones 1 y/o 2, **caracterizados porque** R<sup>2</sup> representa hidrógeno, un radical alquilo que tiene de 4 a 8 átomos de carbono o un radical acilo que tienen de 4 a 8 átomos de carbono.
- 15 4. Acetales alcoxilados de glicerol de acuerdo con cualquiera de las Reivindicaciones anteriores 1 a 3, **caracterizados porque** AO representa mezclas de unidades de etileno y propileno, o bien asignados al azar o por bloques.
5. Acetales alcoxilados de glicerol de acuerdo con cualquiera de las Reivindicaciones anteriores 1 a 4, **caracterizados porque** n representa un número entero de aproximadamente 4 hasta aproximadamente 20.
- 20 6. Acetales alcoxilados de glicerol de acuerdo con la Reivindicación 1, en donde dicho acetal alcoxilado de glicerol es acetal de n-octil glicerol + 4PO + 4EO, acetal de n-decil glicerol + 4PO + 4EO, acetal de iso-nonil glicerol + 3PO + 3EO o acetal de iso-nonil glicerol + 3EO + PO.
7. El uso de acetales alcoxilados de glicerol de acuerdo con cualquiera de las Reivindicaciones anteriores 1 a 6 como aditivos para composiciones agroquímicas.
- 25 8. Composiciones agroquímicas que comprenden
- (a) biocidas, y
- (b) acetales alcoxilados de glicerol de acuerdo con cualquiera de las Reivindicaciones anteriores 1 a 6.