

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 426 235**

51 Int. Cl.:

A01N 25/02 (2006.01)

A01N 33/22 (2006.01)

A01N 43/653 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **20.09.2010 E 10009909 (2)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **05.06.2013 EP 2430919**

54 Título: **Composiciones biocidas que comprenden amidas basadas en ácido 2-furoico y sus derivados**

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
22.10.2013

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

**MERLET, STÉPHANIE;
BIGORRA LLOSAS, JOAQUIN;
RAYA, JAVIER;
VALLS, RAMON y
BUSCH, STEFAN**

74 Agente/Representante:

CARVAJAL Y URQUIJO, Isabel

ES 2 426 235 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

Composiciones biocidas que comprenden amidas basadas en ácido 2-furoico y sus derivados

Campo de la invención

5 La presente invención trata del área de los productos agroquímicos y se refiere a composiciones biocidas que comprenden amidas cíclicas ecológicas y a su utilización como disolvente para biocidas.

Antecedentes de la invención

10 Los biocidas, y en particular plaguicidas tales como fungicidas, insecticidas y herbicidas, son importantes agentes auxiliares para la agricultura a fin de proteger y de incrementar los rendimientos de los cultivos. Dependiendo de las necesidades diversas y a menudo muy específicas, existe una multitud de principios activos que muestran estructuras químicas y comportamientos muy diferentes. No obstante, se sabe bien del estado de la técnica que sigue siendo difícil preparar concentrados de estos principios activos que exhiban una estabilidad satisfactoria, especialmente si se almacenan a temperaturas muy bajas o elevadas a lo largo de un período prolongado. De hecho, las soluciones muestran una fuerte tendencia bien a separarse o bien a formar cristales, lo que hace necesario redispersar los principios activos en las composiciones antes de cada aplicación a fin de obtener un producto homogéneo. Debido al hecho de que en los equipos de pulverización, que habitualmente se utilizan para la aplicación de formulaciones acuosas de agentes de tratamiento de plantas, están presentes varios filtros y toberas, aparece un problema adicional que está relacionado con la obturación de estos filtros y toberas como resultado de la cristalización del compuesto activo durante la aplicación de líquidos de pulverización acuosos basados en compuestos activos sólidos.

15 20 La utilización de ciertos derivados de ácido láctico, en particular lactamidas, es bien conocida del estado de la técnica. Por ejemplo, la solicitud de patente alemana DE 4112873 A1 divulga una composición que comprende un fungicida (triflorina), dimetilamida de ácido láctico y un emulsionante. La utilización de diversas lactamidas como disolventes en la agricultura se describe en los documentos WO 2006/040022 A2 (Bayer), WO 2007/107745 A2 (Syngenta) o EP 1961301 A2 (Cognis).

25 Los productos encontrados generalmente en el mercado presentan un contenido limitado de biocidas y/o etiquetado de peligro y un perfil ecotoxicológico no favorable.

30 El problema que subyace a la presente invención ha sido identificar nuevos disolventes adecuados para el desarrollo de nuevas composiciones biocidas con iguales o mayores contenidos de principios activos que los obtenibles en el mercado. Los nuevos disolventes deben ser seguros y ecológicos y deben permitir la obtención de composiciones biocidas concentradas (de media más de 15% de materia activa) independientemente de la estructura química del biocida, en otras palabras, necesitan ser excelentes disolventes para una amplia gama de herbicidas, insecticidas y fungicidas. Por último, otro objetivo de la invención ha sido el diseño de formulaciones de concentrados emulsionables con codisolventes específicos y un sistema emulsionante que proporcione una estabilidad superior de la emulsión, en particular con respecto a la opacidad y la estratificación.

35 Descripción detallada de la invención

La presente invención se refiere a composiciones biocidas, que comprenden

(a) amidas de ácido 2-furoico y/o ácido tetrahydro-2-furoico;

(b) biocidas y opcionalmente

(c) componentes y/o codisolventes oleosos y/o

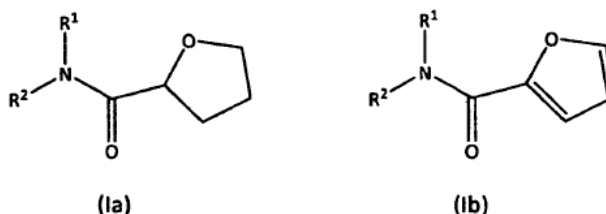
40 (d) emulsionantes.

Sorprendentemente, se ha observado que las amidas cíclicas, obtenidas por ejemplo por amidación de ácido 2-furoico o ácido tetrahydro-2-furoico con alquilaminas, representan disolventes o codisolventes eficaces para diversos tipos de biocidas. En particular, las amidas tetrahydro-2-furoicas (en adelante denominadas "alquilamidas THF") son capaces de disolver o dispersar una amplia gama de biocidas hasta un 15% mejor que otros disolventes de amida conocidos del estado de la técnica, por ejemplo dimetilamidas de ácidos grasos. Por otra parte, las amidas cíclicas pueden ser solubles en agua o no solubles en agua dependiendo de la cadena alquílica, lo que ofrece flexibilidad con respecto a la aplicación y el plaguicida que va a formularse.

Añadir componentes oleosos como codisolventes, especialmente los que tienen una estructura de éster, a las composiciones conduce a formulaciones de concentrados emulsionables que muestran un comportamiento y una estabilidad de la emulsión incrementados, en particular con respecto a la opacidad y la estratificación.

Amidas de ácido 2-furoico y ácido tetrahidro-2-furoico

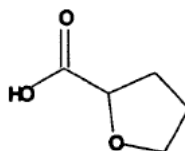
- 5 Las amidas cíclicas (componente a) según la presente invención siguen la fórmula (I),



- 10 en la que (Ia) R^1 R^2 representan independientemente hidrógeno o grupos alquilo (lineales o ramificados) que tienen de 1 a 12 átomos de carbono o en la que los grupos alquilo (lineales o ramificados) que tienen de 1 a 12 átomos de carbono de R^1 y R^2 forman un sistema anular o en la que (Ib) R^1 representa hidrógeno o grupos alquilo (lineales o ramificados) que tienen de 1 a 12 átomos de carbono y R^2 representa grupos alquilo (lineales o ramificados) que tienen de 1 a 12 átomos de carbono o en la que los grupos alquilo (lineales o ramificados) que tienen de 1 a 12 átomos de carbono de R^1 y R^2 forman un sistema anular.

Por lo tanto, la presente invención también abarca por ejemplo morfolinamidas de ácido 2-furoico y tetrahidro-2-furoico.

- 15 Una ventaja principal de la presente invención está asociada con el hecho de que el ácido 2-furoico y su producto de hidrogenación se obtienen a partir de recursos naturales. El ácido 2-furoico pertenece a los derivados de furano obtenidos a partir de mazorcas de maíz o caña de azúcar, a través de la ciclación intermolecular de las pentosas naturales.



- 20 Por lo tanto, el ácido (tetrahidro-)2-furoico se considera una materia prima "ecológica".

Biocidas

- 25 Un biocida (componente b) en el contexto de la presente invención es un agente de protección de plantas, más particularmente una sustancia química capaz de destruir diferentes formas de organismos vivos utilizada en campos tales como la medicina, la agricultura, la silvicultura y el control de mosquitos. También se contabilizan en el grupo de los biocidas los llamados reguladores del crecimiento de las plantas. Habitualmente, los biocidas se dividen en dos subgrupos:

o plaguicidas, que incluyen fungicidas, herbicidas, insecticidas, alguicidas, molusquicidas, acaricidas y raticidas, (en la presente, The Pesticide Manual, 14ª edición, BCPC 2006, se incluye como una referencia, proporciona información acerca del modo individual de las acciones de los ingredientes activos) y

- 30 o antimicrobianos, que incluyen germicidas, antibióticos, antibacterianos, antivirales, antifúngicos, antiprotozoarios, antiparasitarios.

- 35 Los biocidas también se puede añadir a otros materiales (típicamente líquidos) para proteger el material de la infestación y el crecimiento biológicos. Por ejemplo, ciertos tipos de compuestos de amonio cuaternario ("cuats") se pueden añadir a agua de piscinas o a sistemas de agua industrial para actuar como un alguicida, protegiendo el agua de la infestación y el crecimiento de algas.

a) Plaguicidas

5 La Agencia de Protección Ambiental de EE.UU. (EPA) define un plaguicida como "cualquier sustancia o mezcla de sustancias destinada a prevenir, destruir, repeler o mitigar cualquier plaga". Un plaguicida puede ser una sustancia química o un agente biológico (tal como un virus o una bacteria) utilizado contra plagas que incluyen insectos, patógenos de plantas, malas hierbas, moluscos, aves, mamíferos, peces, nematodos (gusanos redondos) y microbios que compiten con los seres humanos por el alimento, destruyen la propiedad, propagan una enfermedad o son una molestia. En los siguientes ejemplos, se dan plaguicidas adecuados para las composiciones agroquímicas según la presente invención:

b) Fungicidas

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

- 15 o Aminopirimidinas tales como bupirimato,
- o Anilino pirimidinas tales como ciprodinilo, mepanipirim, pirimetanilo,
- o Compuestos heteroaromáticos tales como himexazol,
- o Hidrocarburos heteroaromáticos tales como etridiazol,
- o Clorofenilos/Nitroanilinas tales como cloroneb, diclorán, quintozeno, tecnazeno, tolclofos-metilo,
- 20 o Fungicidas de benzamida tales como zoxamida,
- o Bencenosulfonamidas tales como flusulfamida,
- o Bencimidazoles tales como acibenzolar, benomilo, benzotiazol, carbendazim, fuberidazol, metrafenona, probenazol, tiabendazol, triazóxido y fungicidas precursores de bencimidazoles,
- o Carbamatos tales como propamocarb, dietofencarb,
- 25 o Carboxamidas tales como boscalid, diclocimet, etaboxam, flutolanilo, pentiopirad, tifluzamida,
- o Cloronitrilos tales como clorotalonilo,
- o Amidad de ácido cinámico tales como dimetomorf, flumorf,
- o Oximas de cianoacetamida tales como cimoxanilo,
- o Ciclopropanocarboxamidas tales como carpropamid,
- 30 o Dicarboximidas tales como iprodiona, octilinona, procimidona, vinclozolina,
- o Dimetilditiocarbamatos tales como ferbam, metam, tiram, ziram,
- o Dinitroanilinas tales como fluacinam,
- o Ditiocarbamatos tales como mancozeb, maneb, metiram, nabam, propineb, zineb,
- o Ditiolanos tales como isoprotilano,
- 35 o Antibióticos glucopiranosílicos tales como estreptomina, validamicina,
- o Guanidinas tales como dodina, guazatina, iminoctadina,
- o Antibióticos hexopiranosílicos tales como kasugamicina,

- o Hidroxianilidas tales como fenhexamida,
- o Imidazoles tales como imazalilo, oxpoconazol, pefurazoato, procloraz, triflumizol,
- o Imidazolinonas tales como fenamidona,
- 5 o 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,
- o Isobenzofuranonas tales como ftalida,
- o Mandelamidas tales como mandipropamida,
- o Morfolinas tales como dodemorf, fenpropimorf, tridemorf, fenpropidina, piperalina, espiroxamina, aldimorf,
- 10 o Compuestos de organoestaño tales como fentina,
- o Oxazolidinonas tales como oxadixilo,
- o Fenilamidas tales como benalaxilo, benalaxilo-M, furalaxilo, metalaxilo, metalaxilo-M, ofurace,
- o Fenilpirazoles tales como fipronilo,
- o Fenilpirroles tales como fludioxonilo,
- 15 o Fenilureas tales como pencicurón,
- o Fosfonatos tales como fosetilo,
- o Ácidos ftálimicos tales como tecloftalam,
- o Ftalimidas tales como captafol, captán, folpet,
- o Piperacinas tales como triforina,
- 20 o Propionamidas tales como fenoxanilo,
- o Piridinas tales como pirifenox,
- o Pirimidinas tales como fenarimol, nuarimol,
- o Pirroloquinolinonas tales como piroquilona,
- o Qils (inhibidores internos de quinona) tales como ciazofamida,
- 25 o Quinazolinonas tales como proquinacida,
- o Quinolininas tales como quinoxifeno,
- o Quinonas tales como ditianona,
- o Sulfamidas tales como tolilfluanida, diclofluanida,
- 30 o Estrobilurinas tales como azoxistrobina, dimoxistrobina, famoxadona, fluoxastrobina, kresoxim-metilo, metominostrobina, picoxistrobina, piraclostrobinina, trifloxistrobina, orisastrobina,
- o Tiocarbamatos tales como metasulfocarb,
- o Tiofanatos tales como tiofanato-metilo,

o Tiofencarboxamidas tales como siltiofam,

o Fungicidas triazólicos tales como azaconazol, bitertanol, bromuconazol, ciproconazol, difenoconazol, diniconazol, epoxiconazol, fenbuconazol, fluquinconazol, flusilazol, flutriafol, flutriazol, flutriazol, hexaconazol, imibenconazol, ipconazol, metconazol, miclobutanilo, penconazol, propiconazol, protioconazol, simeconazol, tebuconazol, tetraconazol, triadimefón, triadimenol, triticonazol, quinconazol

5

o Triazolobenzotidazoles tales como triciclazol,

o Carbamatos de valinamida tales como iprovalicarb, bentiavalicarb,

o Fluopicolida,

o Pentaclorofenol

10 y sus mezclas.

c) Herbicidas

Un herbicida es un plaguicida utilizado para destruir plantas no deseadas. Los herbicidas selectivos destruyen objetivos específicos mientras que dejan relativamente ileso el cultivo deseado. Algunos de ellos actúan interfiriendo con el crecimiento de la mala hierba y se basan a menudo en hormonas vegetales. Los herbicidas utilizados para limpiar terrenos baldíos no son selectivos y matan todo el material vegetal con el que entran en contacto. Los herbicidas se utilizan ampliamente en la agricultura y en el cuidado del césped. Se aplican en los programas de control total de la vegetación (TVC) para el mantenimiento de carreteras y vías férreas. Se utilizan cantidades menores en silvicultura, sistemas de pastoreo y la gestión de reservas naturales. En general, se pueden utilizar ingredientes activos que representan e incluyen diversas clases químicas y ejemplos correspondientes

15

20

o Anilidas tales como propanilo

o Ácidos ariloxicarboxílicos, p. ej. MCPA-tioetilo,

o Ariloxifenoxipropionatos, p. ej. clodinafop-propargilo, cihalofop-butilo, diclofops, fluazifops, haloxifops, quizalofops,

o Cloroacetamidas, p. ej. acetolclor, alaclor, butaclor, dimetenamida, metolaclor, propaclor,

o Oximas de ciclohexanodiona, p. ej. cletodim, setoxidim, tralcoxidim,

25

o Benzamidas tales como isoxabeno,

o Bencimidazoles tales como dicamba, etofumesato,

o Dinitroanilinas, p. ej. trifluralina, pendimetalina,

o Éteres difenílicos, p. ej. aclonifeno, oxifluorfenol,

30

o El derivado de glicina glifosato, un herbicida no selectivo sistémico (destruye todo tipo de plantas) utilizado en el "quemado" ("burndown") sin labranza y para el control de malas hierbas en cultivos que están genéticamente modificados para resistir sus efectos,

o Hidroxibenzonitrilos, p. ej. bromoxinilo,

o Imidazolinonas, p. ej. fenamidona, imazapic, imazamox, imazapic, imazapir, imazaquín,

o Isoxazolidinonas, p. ej. clomazona,

35

o Un paracuat como bipiridilio,

o Fenilcarbamatos, p. ej. desmedifam, fenmedifam,

o Fenilpirazoles, p. ej. piraflufeno-etilo,

- o Fenilpirazolinas, p. ej. pinoxadeno,
 - o Ácidos piridincarboxílicos o auxinas sintéticas, p. ej. picloram, clopiralid y triclopir,
 - o Compuestos pirimidiniloibenzoicos, p. ej. bispirtbac-sodio,
 - 5 o Sulfonilureas, p. ej. amidosulfurón, azimsulfurón, bensulfurón-metilo, clorsulfurón, flazasulfurón, foramsulfurón, flupirsulfurón-metil-sodio, nicosulfurón, rimsulfurón, sulfosulfurón, tribenurón-metilo, trifloxisulfurón-sodio, triflusulfurón, tritosulfurón,
 - o Triazolopirimidinas, p. ej. penoxsulam, metosulam, florasulam,
 - o Tricetonas, p. ej. mesotrionas, sulcotriona,
 - o Ureas, p. ej. diurón, linurón,
 - 10 o Ácidos fenoxicarboxílicos tales como 2,4-D, MCPA, MCPB, mecoprops,
 - o Triacinas tales como atracina, simacina, terbutilacina,
 - y sus mezclas.
- d) Insecticidas*
- 15 Un insecticida es un plaguicida utilizado contra insectos en todas las formas de desarrollo. Incluyen ovicidas y larvicidas utilizados contra los huevos y larvas de insectos. Los insecticidas se usan en la agricultura, la medicina, la industria y el hogar. En lo siguiente, se mencionan clases químicas adecuadas y ejemplos de insecticidas:
 - o Abamectina, emamectina,
 - o Diamidas antranílicas tales como rinaxipir,
 - o Auxinas sintéticas tales como avermectina,
 - 20 o Amidinas tales como amitraz,
 - o Una diamida antranílica tal como rinaxipir,
 - o Carbamatos tales como aldicarb, carbofurano, carbarilo, metomilo, metilcarbamato de 2-(1-metilpropil)fenilo,
 - o Insecticidas clorados tales como, por ejemplo, Camfeclor, DDT, hexaclorociclohexano, γ -hexaclorociclohexano, metoxiclor, pentaclorofenol, TDE, aldrín, clordano, clordecona, dieldrín, endosulfano, endrín, heptaclor, mirex,
 - 25 o Miméticos de hormonas juveniles tales como piriproxifeno,
 - o Neonicotinoides tales como imidacloprid, clotianidina, tiacloprid, tiametoxam,
 - o Compuestos organofosforados tales como acefato, azinfos-metilo, bensulida, cloretoxifos, clorpirifos, clorpirifos-metilo, diazinón, diclorvos (DDVP), dicrotofos, dimetoato, disulfotón, etoprop, fenamifos, fenitrotión, fentiión, fostiazato, malatión, metamidofos, metidatiión, metil-paratiión, mevinfos, naled, ometoato, oxidemetón-metilo,
 - 30 paratiión, forato, fosalona, fosmet, fostebupirim, pirimifos-metilo, profenofos, terbufos, tetraclorvinfos, tribufos, triclorfón,
 - o Oxadiacinas tales como indoxacarb,
 - o Compuestos derivados de toxinas vegetales tales como derris (rotenona), piretrum, nim (azadiractina), nicotina, cafeína,
 - 35 o Feromonas tales como cuellure, metileugenol,
 - o Piretroides tales como, por ejemplo, aletrina, bifentrina, deltametrina, permetrina, resmetrina, sumitrina, tetrametrina, tralometrina, transflutrina,

o Bloqueadores de la alimentación selectivos tales como flonicamid, pimetrocina,

o Espinosinas, p. ej. espinosad

y sus mezclas.

e) Reguladores del Crecimiento de las Plantas

5 Las hormonas vegetales (también conocidas como fitohormonas) son productos químicos que regulan el crecimiento de las plantas. Las hormonas vegetales son moléculas de señal producidas dentro de la planta, y se presentan en concentraciones extremadamente bajas. Las hormonas regulan procesos celulares en células específicas localmente y, cuando se trasladan a otras zonas, en otras zonas de la planta. Las plantas, a diferencia de los animales, carecen de glándulas que produzcan y secreten hormonas. Las hormonas vegetales conforman la planta, afectando al crecimiento de las semillas, la época de floración, el sexo de las flores, la senescencia de las hojas y los frutos. Afectan a qué tejidos crecen hacia arriba y cuáles crecen hacia abajo, a la formación de hojas y al crecimiento del tallo, al desarrollo y la maduración de los frutos, a la longevidad de la planta e incluso a la muerte de la planta. Las hormonas son vitales para el crecimiento de las plantas y, sin ellas, las plantas serían principalmente una masa de células indiferenciadas. En lo siguiente, se mencionan reguladores del crecimiento de las plantas adecuados:

o Aviglicina,

o Cianamida,

o Giberelinas tales como ácido giberélico,

o Amonios cuaternarios tales como cloruro de clormecuat, cloruro de mepicuat,

20 o Generadores de etileno tales como etefona,

f) Raticidas

Los raticidas son una categoría de productos químicos de control de plagas destinados a matar roedores. Los roedores son difíciles de matar con venenos debido a que sus hábitos alimenticios reflejan su posición como carroñeros. Comerán un pequeño mordisco de algo y esperarán, y, si no enferman, continuarán comiendo. Un raticida eficaz debe ser insípido e inodoro en concentraciones letales, y tener un efecto retardado. En lo siguiente, se dan ejemplos de raticidas adecuados:

Los anticoagulantes se definen como raticidas crónicos (la muerte se produce después de 1 - 2 semanas tras la ingestión de la dosis letal, raramente antes), de una sola dosis (segunda generación) o acumulativos de múltiples dosis (primera generación). Un sangrado interno mortal es provocado por una dosis letal de anticoagulantes tales como brodifacoum, cumatetralilo o warfarina. Estas sustancias en dosis eficaces son antivitaminas K, que bloquean las enzimas K₁-2,3-epóxido-reductasa (esta enzima es bloqueada preferentemente por derivados de 4-hidroxycumarina/4-hidroxitiacumarina) y K₁-quinona-reductasa (esta enzima es bloqueada preferentemente por derivados de indanodiona), privando al organismo de su fuente de vitamina K₁ activa. Esto conduce a una interrupción del ciclo de la vitamina K, dando como resultado una incapacidad de producción de factores de coagulación de la sangre esenciales (principalmente 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 anticoagulantes de 4-hidroxycumarina/4-hidroxitiacumarina e indanodiona provocan daño a vasos sanguíneos delgados (capilares), incrementando su permeabilidad, provocando sangrados (hemorragias) internos difusos. Estos efectos son graduales; se desarrollan en el transcurso de días y no están acompañados por percepciones nociceptivas, tales como dolor o agonía. En la fase final de intoxicación el roedor agotado sufre un síncope por choque circulatorio hipovolémico o anemia grave y muere tranquilamente. Los anticoagulantes raticidas son agentes de primera generación (tipo 4-hidroxycumarina: warfarina, cumatetralilo; tipo indanodiona: pindona, difacinona, clorofacinona), que requieren generalmente concentraciones superiores (habitualmente entre 0,005 y 0,1%), toma consecutiva durante días a fin de acumular la dosis letal, poco activos o inactivos después de una sola toma y menos tóxicos que los agentes de segunda generación, que son derivados de 4-hidroxycumarina (difenacoum, brodifacoum, bromadiolona y flocumafeno) o 4-hidroxi-1-benzotiin-2-ona (4-hidroxi-1-tiacumarina, a veces denominada incorrectamente 4-hidroxi-1-tiocumarina, para la razón, véanse los compuestos heterocíclicos), a saber difetialona. Los agentes de segunda generación son mucho más tóxicos que los agentes de primera generación, generalmente se aplican en concentraciones inferiores en cebos (habitualmente del orden de 0,001 - 0,005%), y son letales después de una sola ingestión de cebo y son eficaces también contra razas de roedores que se han hecho resistentes contra los anticoagulantes de primera generación; así los anticoagulantes de segunda generación se denominan a veces "superwarfarinas". A veces, los raticidas anticoagulantes son potenciados por un antibiótico, lo

más comúnmente por sulfaquinoxalina. El objetivo de esta asociación (p. ej. 0,05% de warfarina + 0,02% de sulfaquinoxalina, o 0,005% de difenacoum + 0,02% de sulfaquinoxalina, etc.) es que el agente antibiótico/bacteriostático suprime la microflora simbiótica intestinal que representa una fuente de vitamina K. Así, las bacterias simbióticas son destruidas o su metabolismo se deteriora y la producción de vitamina K por ellas se disminuye, un efecto que lógicamente contribuye a la acción de los anticoagulantes. Se pueden utilizar agentes antibióticos distintos de la sulfaquinoxalina, por ejemplo cotrimoxazol, tetraciclina, neomicina o metronidazol. Una sinergia adicional utilizada en cebos raticidas es la de una asociación de un anticoagulante con un compuesto con actividad de vitamina D, es decir colecalciferol o ergocalciferol (véase posteriormente). Una fórmula típica utilizada es, p. ej., 0,025 - 0,05% de warfarina + 0,01% de colecalciferol. En algunos países incluso hay raticidas de tres componentes fijos, es decir anticoagulante + antibiótico + vitamina D, p. ej. 0,005% de difenacoum + 0,02% de sulfaquinoxalina + 0,01% de colecalciferol. Se considera que las asociaciones de un anticoagulante de segunda generación con un antibiótico y/o vitamina D son eficaces incluso contra las razas de roedores más resistentes, aunque algunos anticoagulantes de segunda generación (a saber brodifacoum y difetialona), en concentraciones en cebo de 0,0025 - 0,005%, son tan tóxicos que no existe ninguna raza resistente conocida e incluso los roedores resistentes frente a cualesquiera otros derivados son exterminados fiablemente mediante la aplicación de estos anticoagulantes más tóxicos.

La vitamina K1 se ha sugerido y utilizado satisfactoriamente como un antídoto para mascotas o seres humanos, que se exponían bien accidentalmente o bien intencionadamente (asaltos con veneno sobre las mascotas, intentos de suicidio) a venenos anticoagulantes. Además, puesto que algunos de estos venenos actúan inhibiendo las funciones hepáticas y, en fases avanzadas de envenenamiento, faltan varios factores de coagulación de la sangre así como el volumen total de sangre circulante, una transfusión de sangre (opcionalmente con los factores de coagulación presentes) puede salvar la vida de una persona que los ingiera involuntariamente, lo que es una ventaja sobre algunos venenos más antiguos.

Los fosfuros metálicos han sido utilizados como un medio para matar roedores y se consideran raticidas de acción rápida de dosis única (la muerte se produce normalmente en 1-3 días después de la ingestión de un solo cebo). Un cebo que consiste en alimentos y fósforo (habitualmente fósforo de cinc) se deja donde los roedores puedan comerlo. El ácido del sistema digestivo del roedor reacciona con el fósforo para generar el gas tóxico fosfina. Este método de control de alimañas tiene su posible utilización en lugares donde los roedores son resistentes a algunos de los anticoagulantes, particularmente para el control de ratones domésticos y de campo; los cebos de fósforo de cinc también son más económicos que la mayoría de los anticoagulantes de segunda generación, por lo que a veces, en casos de gran infestación por roedores, su población se reduce inicialmente mediante cantidades copiosas de cebo de fósforo de cinc aplicadas, y el resto de la población que sobrevivía al veneno de acción rápida inicial se erradica a continuación mediante la alimentación prolongada con cebo anticoagulante. Inversamente, los roedores individuales que sobrevivían al envenenamiento con cebo anticoagulante (población restante) pueden ser erradicados precebandolos con cebos atóxicos durante una semana o dos (esto es importante para vencer la desconfianza al cebo, y para obtener roedores acostumbrados a alimentarse en zonas específicas ofreciendo alimento específico, especialmente cuando se erradican ratas) y aplicando posteriormente cebos envenenados del mismo tipo que los utilizados para el precebado hasta que cesa todo el consumo del cebo (habitualmente en 2-4 días). Estos métodos de alternar raticidas con diferentes modos de acción proporciona una erradicación buscada 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 de él).

Los fosfuros son venenos para ratas de acción bastante rápida, dando como resultado que las ratas mueren habitualmente en zonas abiertas en lugar de en los edificios afectados. Ejemplos típicos son fósforo de aluminio (sólo fumigante), fósforo cálcico (sólo fumigante), fósforo de magnesio (sólo fumigante) y fósforo de cinc (en cebos). El fósforo de cinc se añade típicamente a los cebos para roedores en cantidades de alrededor de 0,75-2%. Los cebos tienen un fuerte olor picante similar al ajo, característico de fosfina liberada por hidrólisis. El olor atrae (o, al menos, no repele) a los roedores, pero tiene un efecto repulsivo sobre otros mamíferos; las aves, sin embargo (especialmente los pavos salvajes), no son sensibles al olor y se alimentan del cebo convirtiéndose así en daños colaterales.

Hipercalcemia. Los calciferoles (vitaminas D), colecalciferol (vitamina D₃) y ergocalciferol (vitamina D₂), se utilizan como raticidas, que son tóxicos para los roedores por la misma razón que son beneficiosos para los mamíferos: afectan a la homeostasis del calcio y el fósforo en el cuerpo. Las vitaminas D son esenciales en cantidades mínimas (pocas UI por kilogramo de peso corporal al día, lo que es solo una fracción de un miligramo) y, como la mayoría de las vitaminas solubles, son tóxicas en dosis mayores ya que dan como resultado fácilmente la llamada hipervitaminosis, que es, expresado simplemente, el envenenamiento por la vitamina. Si el envenenamiento es suficientemente grave (esto es, si la dosis del tóxico es suficientemente alta), finalmente conduce a la muerte. En roedores que consumen el cebo raticida, provoca hipercalcemia elevando el nivel de calcio, principalmente incrementando la absorción de calcio del alimento, movilizándolo el calcio fijado en la matriz ósea hasta la forma ionizada (principalmente catión monohidrogenocarbonato cálcico, parcialmente unido a proteínas del plasma, [CaHCO₃]⁺), que circula disuelta en el plasma sanguíneo, y, después de la ingestión de una dosis letal, los niveles de calcio libre se elevan suficientemente de modo que los vasos sanguíneos, los riñones, la pared del estómago y los

pulmones se mineralizan/calcifican (formación de calcificados, cristales de sales/complejos de calcio en los tejidos, dañándolos así), conduciendo además a problemas cardíacos (el miocardio es sensible a variaciones de los niveles de calcio libre que afectan tanto a la contractibilidad miocárdica como a la propagación por excitación entre aurículas y ventrículos) y sangrado (debido a daño capilar) y posiblemente insuficiencia renal. Se considera que es de una sola dosis o acumulativo (dependiendo de la concentración utilizada; la concentración del cebo de 0,075% común es letal para la mayoría de los roedores después de una sola toma o porciones mayores del cebo), subcrónico (produciéndose la muerte habitualmente en de días a una semana después de la ingestión del cebo.). Las concentraciones aplicadas son 0,075% de colecalciferol y 0,1% de ergocalciferol cuando se utilizan solos. Hay una característica importante de la toxicología de los calciferoles que es que son sinérgicos con los tóxicos anticoagulantes. Esto significa que las mezclas de anticoagulantes y calciferoles en el mismo cebo son más tóxicas que la suma de las toxicidades del anticoagulante y el calciferol en el cebo, de modo que se puede conseguir un efecto hipercalcémico masivo mediante un contenido sustancialmente inferior de calciferol en el cebo y viceversa. Se observan efectos anticoagulantes/hemorrágicos más pronunciados si está presente el calciferol. Esta sinergia se utiliza principalmente en cebos bajos en calciferol debido a que las concentraciones eficaces de calciferoles son más costosas que las concentraciones eficaces de la mayoría de los anticoagulantes. Históricamente, la primera aplicación de un calciferol en un cebo raticida fue, de hecho, el producto de Sorex Sorexa® D (con una fórmula diferente que Sorexa® D actual) ya en los primeros 1970, que contenía 0,025% de warfarina + 0,1% de ergocalciferol. Actualmente, Sorexa® CD contiene una combinación de 0,0025% de difenacoum + 0,075% de colecalciferol. Se comercializan numerosos productos comerciales diferentes que contienen bien 0,075 - 0,1% de calciferoles (p. ej. Quintox®, que contiene 0,075% de colecalciferol) solos o bien una combinación de 0,01 - 0,075% de calciferol con un anticoagulante.

g) Acaricidas, molusquicidas y nematocidas

Los acaricidas son plaguicidas que matan ácaros. Los acaricidas antibióticos, los acaricidas de carbamato, los acaricidas de formamidina, los reguladores del crecimiento de ácaros, los acaricidas de organocloro, permetrina y organofosfato pertenecen todos a esta categoría. Los molusquicidas son plaguicidas utilizados 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 plaguicida químico utilizado para matar nematodos parásitos (un filo de gusano). Un nematocida se obtiene a partir de la torta de semillas de nim; que es el residuo de las semillas de nim después de la extracción de aceite. El árbol de nim es conocido por varios nombres en el mundo, pero se cultivó por primera vez en la India desde la antigüedad.

h) Antimicrobianos

En los siguientes ejemplos, se dan antimicrobianos adecuados para composiciones agroquímicas según la presente invención. Desinfectantes bactericidas utilizados principalmente son los que aplican

o cloro activo (es decir, hipocloritos, cloraminas, dicloroisocianurato y tricloroisocianurato, cloro húmedo, dióxido de cloro, etc.),

o oxígeno activo (peróxidos tales como ácido peracético, persulfato potásico, perborato sódico, percarbonato sódico y perhidrato de urea),

o yodo (yodopovidona (povidona-yodo, Betadine), solución de Lugol, tintura de yodo, tensioactivos no iónicos yodados),

o 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),

o sustancias fenólicas (tales como fenol (también llamado "ácido carbólico"), cresoles (llamados "Lysole" en combinación con jabones potásicos líquidos), fenoles halogenados (clorados, bromados), tales como hexaclorofeno, triclosán, triclorofenol, tribromofenol, pentaclorofenol, Dibromol y sales de los mismos),

o tensioactivos catiónicos tales como algunos cationes de amonio cuaternario (tales como cloruro de benzalconio, bromuro o cloruro de cetiltrimetilamonio, cloruro de didecildimetilamonio, cloruro de cetilpiridinio, cloruro de bencetonio) y otros, compuestos no cuaternarios tales como clorhexidina, glucoprotamina, dihidrocloruro de octenidina, etc.),

u oxidantes fuertes tales como ozono y soluciones de permanganato;

o metales pesados y sus sales tales como plata coloidal, nitrato de plata, cloruro de mercurio, sales de fenilmercurio, sulfato de cobre, óxido-cloruro de cobre, etc. Los metales pesados y sus sales son los bactericidas más tóxicos y medioambientalmente peligrosos y, por lo tanto, su utilización está fuertemente restringida o prohibida; además,

también

o ácidos fuertes concentrados apropiadamente (ácidos fosfórico, nítrico, sulfúrico, amidosulfúrico, toluenosulfónico) y

o álcalis (hidróxidos sódico, potásico y cálcico) entre $\text{pH} < 1$ o > 13 , particularmente bajo temperaturas elevadas (por encima de 60°C), destruyen las bacterias.

5 Como antisépticos (es decir, agentes germicidas que se pueden usar en el cuerpo, la piel, las mucosas, las heridas y similares de seres humanos o animales), pocos de los desinfectantes mencionados anteriormente se pueden utilizar bajo condiciones apropiadas (principalmente concentración, pH, temperatura y toxicidad para el hombre/animal). Entre ellos, son importantes

10 o Algunas preparaciones de cloro apropiadamente diluidas (p. ej. solución de Daquin, solución de hipoclorito sódico o potásico al 0,5%, ajustada hasta $\text{pH} 7 - 8$, o solución al 0,5 - 1% de bencenosulfocloramida sódica (cloramina B)),

o Algunas preparaciones de yodo tales como yodopovidona en diversas formas galénicas (pomadas, soluciones, tiritas), en el pasado también solución de Lugol,

o peróxidos como soluciones de perhidrato de urea y soluciones tamponadas de ácido peracético al 0,1 - 0,25%,

o alcoholes con o sin aditivos antisépticos, utilizados principalmente para antisepsia cutánea,

15 o ácidos orgánicos débiles tales como ácido sórbico, ácido benzoico, ácido láctico y ácido salicílico,

o algunos compuestos fenólicos tales como hexaclorofeno, triclosán y Dibromol, y

o compuestos activos catiónicamente tales como soluciones de benzalconio al 0,05 - 0,5%, clorhexidina al 0,5 - 4%, octenidina al 0,1 - 2%.

20 Los antibióticos bactericidas destruyen bacterias; los antibióticos bacteriostáticos solo frenan su crecimiento o reproducción. La penicilina es un bactericida, como lo son las cefalosporinas. Los antibióticos aminoglicosídicos pueden actuar tanto de un modo bactericida (rompiendo el precursor de la pared celular conduciendo a la lisis) como de un modo bacteriostático (conectándose a la subunidad ribosómica 30s y reduciendo la fidelidad de la traducción conduciendo a una síntesis de proteína inexacta). Otros antibióticos bactericidas según la presente invención incluyen las fluoroquinolonas, los nitrofuranos, vancomicina, las monobactamas, cotrimoxazol y metronidazol.

25 Principios activos preferidos son aquellos con un modo de acción sistémico o parcialmente sistémico, tales como por ejemplo azoxistrobina.

En general, se prefieren los biocidas seleccionados bien

30 (i) del grupo que consiste en azoles, estrobilurinas, éteres difenólicos, anilidas, organofosfatos, piretroides sintéticos, neonicotinoides, oxadiacinas, benzoilureas, fenilcarbamatos, cloroacetamidas, tricetonas, ácidos piridincarboxílicos, oximas de ciclohexanodiona, fenilpirazoles, glifosato y sus sales, y sus mezclas, o bien

(ii) del grupo que consiste en oxofluorofeno, propanilo, clorpirifos, bifentrina, deltametrina, azoxistrobina, krexoxim-metilo, λ -cihalotrina, novalurón, lufenurón, imidacloprid, tiacloprid, indoxacarb, oxifluorfenol, fluroxipir y sus ésteres, fenmedifam, desmedifam, acetoclor, tebuconazol, epoxiconazol, propiconazol, fenbuconazol, triademenol, fipronilo, y sus mezclas.

35 Componentes o codisolventes oleosos

Componentes o codisolventes oleosos (componente c) adecuados son, por ejemplo, alcoholes de Guerbet basados en alcoholes grasos que tienen de 6 a 18, preferiblemente de 8 a 10, átomos de carbono, ésteres de ácidos grasos $\text{C}_6\text{-C}_{22}$ lineales con alcoholes grasos $\text{C}_6\text{-C}_{22}$ lineales o ramificados o ésteres de ácidos carboxílicos $\text{C}_6\text{-C}_{13}$ ramificados con alcoholes grasos $\text{C}_6\text{-C}_{22}$ lineales o ramificados, tales como, por ejemplo, miristato de miristilo, palmitato de miristilo, estearato de miristilo, isoestearato de miristilo, oleato de miristilo, behenato de miristilo, erucato de miristilo, miristato de cetilo, palmitato de cetilo, estearato de cetilo, isoestearato de cetilo, oleato de cetilo, behenato de cetilo, erucato de cetilo, miristato de estearilo, palmitato de estearilo, estearato de estearilo, isoestearato de estearilo, oleato de estearilo, behenato de estearilo, erucato de estearilo, miristato de isoestearilo, palmitato de isoestearilo, estearato de isoestearilo, isoestearato de isoestearilo, oleato de isoestearilo, behenato de isoestearilo, oleato de isoestearilo, miristato de oleílo, palmitato de oleílo, estearato de oleílo, isoestearato de oleílo, oleato de oleílo, behenato de oleílo, erucato de oleílo, miristato de behenilo, palmitato de behenilo, estearato de behenilo, isoestearato de behenilo, oleato de behenilo, behenato de behenilo, erucato de behenilo, miristato de

erucilo, palmitato de erucilo, estearato de erucilo, isoestearato de erucilo, oleato de erucilo, behenato de erucilo y erucato de erucilo. También son adecuados ésteres de ácidos grasos C₆-C₂₂ lineales con alcoholes ramificados, en particular 2-etilhexanol, ésteres de ácidos alquilhidroxicarboxílicos C₁₈-C₃₈ con alcoholes grasos C₆-C₂₂ lineales o ramificados, en particular malato de dioctilo, ésteres de ácidos grasos lineales y/o ramificados con alcoholes polihidroxilados (tales como, por ejemplo, propilenglicol, dimerdol o trimertriol) y/o alcoholes de Guerbet, triglicéridos basados en ácidos grasos C₆-C₁₀, mezclas líquidas de mono-/di-/triglicéridos basadas en ácidos grasos C₆-C₁₈, ésteres de alcoholes grasos C₆-C₂₂ y/o alcoholes de Guerbet con ácidos carboxílicos aromáticos, en particular ácido benzoico, ésteres de ácidos dicarboxílicos C₂-C₁₂ con alcoholes lineales o ramificados que tienen de 1 a 22 átomos de carbono (Cetiol® B) o polioles que tienen de 2 a 10 átomos de carbono y de 2 a 6 grupos hidroxilo, aceites vegetales, alcoholes primarios ramificados, ciclohexanos sustituidos, carbonatos de alcoholes grasos C₆-C₂₂ lineales y ramificados, tales como, por ejemplo, carbonato de dicaprililo (Cetiol® CC), carbonatos de Guerbet, basados en alcoholes grasos que tienen de 6 a 18, preferiblemente de 8 a 10, átomos de carbono, ésteres de ácido benzoico con alcoholes C₆-C₂₂ lineales y/o ramificados (p. ej. Cetiol® AB), ésteres dialquílicos simétricos o asimétricos lineales o ramificados que tienen de 6 a 22 átomos de carbono por grupo alquilo, tales como, por ejemplo, éter dicaprilílico (Cetiol® OE), productos de apertura de anillo de ésteres de ácidos grasos epoxidados con polioles, aceites silicónicos (ciclometiconas, clases meticónicas de silicona, etc.), hidrocarburos alifáticos o nafténicos, aceites minerales y sus mezclas.

Los componentes o codisolventes oleosos preferidos muestran una estructura de éster o amida. Particularmente preferidos son adipatos (Cetiol® B, Agnique® DIME 6), ésteres metílicos de aceites vegetales (Agnique ME 18RD-F, Agnique® ME 12C-F), ésteres alquílicos (Agnique® AE 3-2EH = 2-etilhexilamida) y alquilamidas (Agnique® AMD 10) - todos productos disponibles en el mercado de Cognis GmbH, Düsseldorf.

Emulsionantes

Emulsionantes (componente d) adecuados incluyen tensioactivos no iónicos y aniónicos y sus mezclas. Los tensioactivos no iónicos incluyen, por ejemplo:

- 25 o productos de adición de 2 a 30 moles de óxido de etileno y/o de 0 a 5 moles de óxido de propileno a alcoholes grasos C₈₋₂₂ lineales, a ácidos grasos C₁₂₋₂₂ y a alquilfenoles que contienen de 8 a 15 átomos de carbono en el grupo alquilo;
- o monoésteres y diésteres de ácidos grasos C_{12/18} de productos de adición de 1 a 30 moles de óxido de etileno a glicerol;
- 30 o mono- y diésteres glicerólicos y mono- y diésteres sorbitánicos de ácidos grasos saturados e insaturados que contienen de 6 a 22 átomos de carbono y productos de adición de óxido de etileno de los mismos;
- o productos de adición de 15 a 60 moles de óxido de etileno a aceite de ricino y/o aceite de ricino hidrogenado;
- o ésteres poliólicos y, en particular, ésteres poliglicerólicos tales como, por ejemplo, poliricinoleato de poliglicerol, poli-12-hidroxiestearato de poliglicerol o dimerato-isoestearato de poliglicerol. También son adecuadas mezclas de
- 35 compuestos de varias de estas clases;
- o productos de adición de 2 a 15 moles de óxido de etileno a aceite de ricino y/o aceite de ricino hidrogenado;
- o ésteres parciales basados en ácidos grasos C_{6/22} lineales, ramificados, insaturados o saturados, ácido ricinoleico y ácido 12-hidroxiesteárico y glicerol, poliglicerol, pentaeritritol, dipentaeritritol, alcoholes sacáricos (por ejemplo sorbitol), alquilglucósidos (por ejemplo metilglucósido, butilglucósido, laurilglucósido) y poliglucósidos (por ejemplo
- 40 celulosa);
- o fosfatos de mono-, di- y trialquilo y fosfatos de mono-, di- y/o tri-PEG-alquilo y sales de los mismos;
- o alcoholes de cera de madera;
- o copolímeros de polisiloxano/polialquil-poliéter y derivados correspondientes;
- o ésteres mixtos de pentaeritritol, ácidos grasos, ácido cítrico y alcohol graso y/o ésteres mixtos de ácidos grasos C₆₋
- 45 ₂₂, metilglucosa y polioles, preferiblemente glicerol o poliglicerol,
- o polialquilenglicoles y
- o carbonatos.

Los productos de adición de óxido de etileno y/u óxido de propileno a alcoholes grasos, ácidos grasos, alquilfenoles, mono- y diésteres de glicerólicos y mono- y diésteres sorbitánicos de ácidos grasos o a aceite de ricino son productos disponibles comercialmente conocidos. Son mezclas de homólogos de las que el grado medio de alcoxilación corresponde a la relación entre las cantidades de óxido de etileno y/u óxido de propileno y substrato con el que se lleva a cabo la reacción de adición. Los monoésteres y diésteres de ácidos grasos C_{12/18} de productos de adición de óxido de etileno a glicerol son conocidos como potenciadores de la capa lipídica para formulaciones cosméticas. Los emulsionantes preferidos se describen con más detalle como sigue:

55 a) Glicéridos parciales

Ejemplos típicos de glicéridos parciales adecuados son monoglicérido de ácido hidroxiesteárico, diglicérido de ácido hidroxiesteárico, monoglicérido de ácido isoesteárico, diglicérido de ácido isoesteárico, monoglicérido de ácido oleico, diglicérido de ácido oleico, monoglicérido de ácido ricinoleico, diglicérido de ácido ricinoleico, monoglicérido de ácido linoleico, diglicérido de ácido linoleico, monoglicérido de ácido linoléico, diglicérido de ácido linoléico,

monoglicérido de ácido erúxico, diglicérido de ácido erúxico, monoglicérido de ácido tartárico, diglicérido de ácido tartárico, monoglicérido de ácido cítrico, diglicérido de ácido cítrico, monoglicérido de ácido málico, diglicérido de ácido málico y mezclas industriales de los mismos que pueden contener todavía pequeñas cantidades de triglicérido procedentes del procedimiento de producción. También son adecuados productos de adición de 1 a 30, y preferiblemente de 5 a 10, moles de óxido de etileno a los glicéridos parciales mencionados.

b) Ésteres de sorbitán

Ésteres de sorbitán adecuados son monoisoestearato de sorbitán, sesquisoestearato de sorbitán, diisoestearato de sorbitán, triisoestearato de sorbitán, monooleato de sorbitán, sesquioleato de sorbitán, dioleato de sorbitán, trioleato de sorbitán, monoerucato de sorbitán, sesquierucato de sorbitán, dierucato de sorbitán, trierucato de sorbitán, monorricinoleato de sorbitán, sesquirricinoleato de sorbitán, dirricinoleato de sorbitán, trirricinoleato de sorbitán, monohidroxistearato de sorbitán, sesquihidroxistearato de sorbitán, dihidroxistearato de sorbitán, trihidroxistearato de sorbitán, monotartrato de sorbitán, sesquitartrato de sorbitán, ditartrato de sorbitán, tritartrato de sorbitán, monocitrato de sorbitán, sesquicitrato de sorbitán, dicitrato de sorbitán, tricitrato de sorbitán, monomaleato de sorbitán, sesquimaleato de sorbitán, dimaleato de sorbitán, trimaleato de sorbitán y mezclas industriales de los mismos. También son adecuados productos de adición de 1 a 30, y preferiblemente de 5 a 10, moles de óxido de etileno a los ésteres de sorbitán mencionados.

c) Alqu(en)il-oligoglicósidos

Los alquil- o alquenil-oligoglicósidos que también representan emulsionantes preferidos se pueden derivar de aldosas o cetosas que contienen 5 o 6 átomos de carbono, preferiblemente glucosa. Según esto, los alquil- y/o alquenil-oligoglicósidos preferidos son alquil- o alquenil-oligoglucósidos. Estos materiales también se conocen genéricamente como "alquil-poliglicósidos" (APG). Los alqu(en)il-oligoglicósidos según la invención corresponden a la fórmula (III):



en la que R^4 es un radical alquilo o alquenilo que tiene de 6 a 22 átomos de carbono, G es una unidad sacárica que tiene 5 o 6 átomos de carbono y p es un número de 1 a 10. El índice p en la fórmula general (II) indica el grado de oligomerización (grado DP), es decir la distribución de mono- y oligoglicósidos, y es un número de 1 a 10. Mientras que p en un compuesto dado siempre debe ser un número entero y, sobre todo, puede asumir un valor de 1 a 6, el valor p para un cierto alquil-oligoglicósido es una cantidad calculada analíticamente determinada que es principalmente un número fraccionado. Se utilizan preferiblemente alqu(en)il-oligoglicósidos que tienen un grado medio de oligomerización p de 1,1 a 3,0. Alqu(en)il-oligoglicósidos que tienen un grado de oligomerización por debajo de 1,7 y, más particularmente, entre 1,2 y 1,4 se prefieren desde el punto de vista de la aplicación. El radical alquilo o alquenilo R^5 se puede derivar de alcoholes primarios que contienen de 4 a 22 y preferiblemente de 8 a 16 átomos de carbono. Ejemplos típicos son butanol, alcohol caproico, alcohol caprílico, alcohol cáprico, alcohol undecílico, alcohol laurílico, alcohol miristílico, alcohol cetílico, alcohol palmitoleílico, alcohol estearílico, alcohol isoestearílico, alcohol oleílico, alcohol elaidílico, alcohol petroselinílico, alcohol araquílico, alcohol gadoleílico, alcohol behenílico, alcohol erucílico y mezclas industriales de los mismos tales como las que se forman, por ejemplo, en la hidrogenación de ésteres metílicos de ácidos grasos industriales o en la hidrogenación de aldehídos procedentes de la síntesis oxo de Roelen. Se prefieren alquil-oligoglucósidos basados en alcohol de aceite de coco C_8 - C_{16} hidrogenado que tiene un DP de 1 a 3. También son adecuados productos de alcoxilación de alquil-oligoglucósidos, por ejemplo aductos de 1 a 10 moles de óxido de etileno y/o 1 a 5 moles de óxido de propileno a alquil(C_8 - C_{10} o C_{12} - C_{18})-oligoglucósido que tiene un DP entre 1,2 y 1,4.

d) Aceites vegetales alcoxilados

Emulsionantes adecuados son aceite de ricino, aceite de colza, aceite de soja etoxilado con de 3 a 80 moles de óxido de etileno (Agnique® CSO 35, Agnique® SBO 10, Agnique® SBO 60)

e) Copolímeros alcoxilados

Copolímeros típicos son polímeros de bloques y/o aleatorios etoxilados y propoxilados de alcoholes lineales o ramificados C_2 - C_{22} .

f) Emulsionantes aniónicos

Emulsionantes aniónicos típicos abarcan ácidos alquilbencenosulfónicos y sus sales, como por ejemplo dodecilmencenosulfonato cálcico disuelto en isobutanol (Agnique® ABS 65C) o 2-etilhexanol (Agnique® ABS 60C-EH), dialquilsulfosuccinatos, como por ejemplo di-2-etilhexilsulfosuccinato o dioctilsulfosuccinato, y poliácridatos que tienen un peso molar de 1.000 a 50.000.

g) *Emulsionantes variados*

Otros emulsionantes adecuados son tensioactivos de ion dipolar. Los tensioactivos de ion dipolar son compuestos de superficie que pueden contener al menos un grupo amonio cuaternario y al menos un grupo carboxilato y uno sulfonato en la molécula. Tensioactivos de ion dipolar particularmente adecuados son las llamadas betaínas tales como los glicinatos de N-alkil-N,N-dimetilamonio, por ejemplo glicinato de cocoalquildimetilamonio, glicinatos de N-acilaminopropil-N,N-dimetilamonio, por ejemplo glicinato de cocoacilaminopropildimetilamonio, y 2-alkil-3-carboximetil-3-hidroxiethylimidazolininas que contienen de 8 a 18 átomos de carbono en el grupo alquilo o acilo, y glicinato de cocoacilaminoethylhidroxiethylcarboximetilo. Se prefiere particularmente el derivado de amida de ácido graso conocido bajo el nombre CTFA de cocamidopropilbetaína. Los tensioactivos anfólicos también son emulsionantes adecuados. Los tensioactivos anfólicos son compuestos de superficie que, además de un grupo alquilo o acilo C_{8/18}, contienen al menos un grupo amino libre y al menos un grupo -COOH- o -SO₃H- en la molécula y que son capaces de formar sales internas. Ejemplos de tensioactivos anfólicos adecuados son N-alkilglicinas, ácidos N-alkilpropiónicos, ácidos N-alkilaminobutíricos, ácidos N-alkiliminodipropiónicos, N-hidroxiethyl-N-alkilamidopropilglicinas, N-alkilaurinas, N-alkilsarcosinas, ácidos 2-alkilaminopropiónicos y ácidos alkilaminoacéticos que contienen alrededor de 8 a 18 átomos de carbono en el grupo alquilo. Tensioactivos anfólicos particularmente preferidos son aminopropionato de N-cocoalquilo, aminopropionato de cocoacilaminoethyl y acil(C_{12/18})-sarcosina.

Composiciones biocidas

Dependiendo de la naturaleza del biocida, los productos pueden mostrar las siguientes composiciones:

- 20 (a) de aproximadamente 0,1% en peso a aproximadamente 99% en peso, preferiblemente de aproximadamente 15% en peso a aproximadamente 70% en peso, y lo más preferiblemente de aproximadamente 20% en peso a aproximadamente 45% en peso de amidas de ácido 2-furoico y/o ácido tetrahydro-2-furoico;
- 25 (b) de aproximadamente 1% en peso a aproximadamente 99,1% en peso, preferiblemente de aproximadamente 5% en peso a aproximadamente 75% en peso, y lo más preferiblemente de aproximadamente 15% en peso a aproximadamente 40% en peso de biocidas,
- (c) de 0 a aproximadamente 50% en peso, preferiblemente de aproximadamente 5% en peso a aproximadamente 30% en peso y más preferiblemente de aproximadamente 10% en peso a aproximadamente 25% en peso de componentes o codisolventes oleosos y
- 30 (d) de 0 a aproximadamente 15% en peso, y preferiblemente de aproximadamente 5% en peso a aproximadamente 10% en peso, de emulsionantes

con la condición de que los números, opcionalmente junto con agua, sumen 100% en peso. Las composiciones representan concentrados para ser diluidos con agua para dar formulaciones acuosas para los usuarios finales, que comprenden de aproximadamente 0,5 a aproximadamente 5, preferiblemente de aproximadamente 0,5 a aproximadamente 1% de la materia activa representada por el concentrado.

Aplicación industrial

Una realización final de la presente invención se refiere a la utilización de amidas de ácido 2-furoico y/o ácido tetrahydro-2-furoico como disolventes o dispersantes ecológicos para biocidas.

Ejemplos

40 **Ejemplo de Fabricación F1: Dibutilamida de ácido 2-tetrahydrofuroico**

Se introdujeron 232 g (2 moles) de ácido 2-tetrahydrofuroico, 387 g (3 moles) de dibutilamina y 1,5 g de hipofosfito sódico en un reactor agitado a temperatura ambiente. La mezcla de reacción se calentó gradualmente hasta 200°C, separando el agua de reacción y devolviendo el exceso de dibutilamina al reactor. La reacción se controló mediante su índice de acidez. Una vez que el índice de acidez era menor de 10 mg de KOH/g, el exceso de dibutilamida se destilaba a 60 - 100°C bajo vacío

Ejemplos 1 a 4, Ejemplo Comparativo 1

Varios concentrados emulsionables ("CE") se han diseñado y preparado mezclando biocidas, amidas, codisolventes y emulsionantes. Los concentrados se diluyeron posteriormente al 5% en agua. Características de las emulsiones al

ES 2 426 235 T3

5 5% en peso en agua CIPAC B y almacenadas a 20°C durante 24 h se evaluaron y se presentaron en la Tabla 1. La estabilidad de las emulsiones se determinó como una función del tiempo. En lo que se refiere a la estratificación, (++) significa "sin estratificación" y (+) "aproximadamente 1 ml de estratificación". Opacidad (++) significa una emulsión blanca opaca y (+) una emulsión ligeramente opalescente. La invención se ilustra mediante los Ejemplos 1 a 4; el Ejemplo C1 sirve para comparación.

Tabla 1

Propiedades de estabilidad y emulsión de composiciones biocidas					
Composición [% en peso]	1	2	C1	3	4
Tebuconazol	25	25	20	-	-
Oxifluorfenó	-	-	-	23	23
Dibutilamida THF	48	65	-	67	47
Cetiol B	-	-	-	-	20
Agnique® AE 3-2EH (Lactato de 2-etilhexilo)	15	-	65	-	-
Agnique® MBL 530	-	10	-	10	6
Agnique® MBL 540	10	-	15	-	4
Agnique® ABS 65 C	2	-	-	-	-
Apariencia	Transparente	Transparente	Transparente	Transparente	Transparente
Propiedades de emulsión					
- espontáneamente	++	++	++	+	++
- estratificación después de 1 h	++	++	++	++	++
- opacidad después de 1 h	++	++	+	+	+

(continuación)

Propiedades de estabilidad y emulsión de composiciones biocidas					
Propiedades de emulsión					
- estratificación después de 2 h	+	++	+	++	++
- opacidad después de 2 h	++	++	+	+	+
- estratificación después de 24 h	+	+	+	+	+

5 Los ejemplos indican que se obtiene un excelente comportamiento de emulsificación como resultado de la mezcla de disolventes y los sistemas emulsionantes optimizados. Además, la concentración de tebuconazol se puede incrementar en la formulación de CE utilizando dibutilamida THF en lugar de lactato de 2-etilhexilo.

Ejemplos 5 a 8 y Ejemplos Comparativos C2 a C4

10 La solubilidad de varios plaguicidas se midió en amidas THF frente a otras amidas. Además, se ha comprobado la solubilidad en agua de cada amida. Los resultados se presentan en la Tabla 2. La invención se ilustra mediante los Ejemplos 5 y 6, los Ejemplos C2 a C4 sirven para comparación.

Tabla 2

Solubilidad de biocidas [% en peso]						
Ej.	Disolventes	Biocidas				Solubilidad en agua
		Tebuconazol	Epoxiconazol	Oxifluorfenó	Imidacloprid	
C2	Dimetilamida C ₈ -C ₁₀	38	9	31	4	Baja
C3	Dimetilamida C ₁₀	32	8	27	2	Baja
C4	Dimetilamida de ácido láctico	33	15	23	12	Media
5	Dimetilamida de ácido 2-furoico	44	8	28	16	Media
6	Dibutilamida de ácido 2-furoico	35	22	26	2	Media
7	Dimetilamida THF	46	10	31	19	Alta
8	Dibutilamida THF	37	24	29	2	Media

Según estos resultados:

15 La dimetilamida de ácido 2-furoico y THF proporcionan el mejor comportamiento de solubilización para imidacloprid, requiriendo un disolvente soluble en agua

La dibutilamida de ácido 2-furoico y THF proporcionan en mejor comportamiento de solubilización para los otros ingredientes activos, requiriendo disolventes con baja solubilidad en agua para prevenir la cristalización.

REIVINDICACIONES

1. Composiciones biocidas, que comprenden

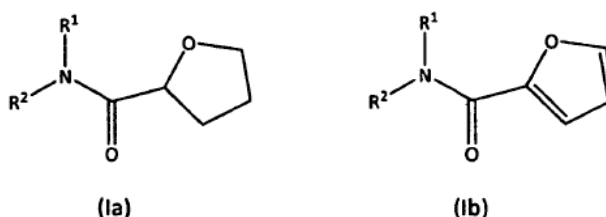
(a) amidas de ácido 2-furoico y/o tetrahidro-2-furoico;

(b) biocidas y opcionalmente

5 (c) componentes y/o codisolventes oleosos y/o

(d) emulsionantes,

en las que las amidas de ácido 2-furoico y/o tetrahidro-2-furoico son amidas de ácido 2-furoico y/o tetrahidro-2-furoico según la fórmula (I):



10 en la que (Ia) R^1 R^2 representan independientemente hidrógeno o grupos alquilo (lineales o ramificados) que tienen de 1 a 12 átomos de carbono o en la que los grupos alquilo (lineales o ramificados) que tienen de 1 a 12 átomos de carbono de R^1 y R^2 forman un sistema anular o en la que (Ib) R^1 representa hidrógeno o grupos alquilo (lineales o ramificados) que tienen de 1 a 12 átomos de carbono y R^2 representa grupos alquilo (lineales o ramificados) que tienen de 1 a 12 átomos de carbono o en la que los grupos alquilo (lineales o ramificados) que tienen de 1 a 12 átomos de carbono de R^1 y R^2 forman un sistema anular.

2. Composiciones según la reivindicación 1, caracterizadas porque comprenden como componente (a) dimetilamida o dibutilamida de ácido 2-furoico y/o tetrahidro-2-furoico o morfolinamidas de ácido 2-furoico y/o tetrahidro-2-furoico.

3. Composiciones según cualquiera de las reivindicaciones 1 y/o 2, caracterizadas porque comprenden biocidas (componente b) seleccionados del grupo que consiste en herbicidas, fungicidas, insecticidas y reguladores del crecimiento de las plantas.

4. Composiciones según cualquiera de las reivindicaciones precedentes 1 a 3, caracterizadas porque comprenden biocidas (componente b) seleccionados del grupo que consiste en azoles, estrobilurinas, éteres difenólicos, anilidas, organofosfatos, piretroides sintéticos, neonicotinoides, oxadiacinas, benzoilureas, fenilcarbamatos, cloroacetamidas, tricetonas, ácidos piridincarboxílicos, oximas de ciclohexanodiona, fenilpirazoles, glifosato y sus sales, y sus mezclas.

5. Composiciones según cualquiera de las reivindicaciones precedentes 1 a 4, caracterizadas porque comprenden biocidas (componente b) seleccionados del grupo que consiste en oxifluorofeno, propanilo, clorpirifos, bifentrina, deltametrina, azoxistrobina, krexoxim-metilo, λ -cihalotrina, novalurón, lufenurón, imidacloprid, tiacloprid, indoxacarb, oxifluorofeno, fluroxipir y sus ésteres, fenmedifam, desmedifam, acetoclor, tebuconazol, epoxiconazol, propiconazol, fenbuconazol, triademamol, fipronilo, y sus mezclas.

6. Composiciones según cualquiera de las reivindicaciones precedentes 1 a 5, caracterizadas porque comprenden componentes o codisolventes oleosos (componente c) seleccionados del grupo que consiste en alcoholes de Guerbet basados en alcoholes grasos que tienen de 6 a 18 átomos de carbono, ésteres de ácidos grasos C_6 - C_{22} lineales con alcoholes grasos C_6 - C_{22} lineales o ramificados o ésteres de ácidos carboxílicos C_6 - C_{13} ramificados con alcoholes grasos C_6 - C_{22} lineales o ramificados, ésteres metílicos de ácidos grasos C_6 - C_{22} , ésteres de ácidos grasos C_6 - C_{22} lineales con alcoholes ramificados, ésteres de ácidos alquilhidroxicarboxílicos C_{18} - C_{38} con alcoholes grasos C_6 - C_{22} lineales o ramificados, ésteres de ácidos grasos lineales y/o ramificados con alcoholes polihidroxilados y/o alcoholes de Guerbet, triglicéridos basados en ácidos grasos C_6 - C_{10} , mezclas líquidas de mono-/di-/triglicéridos basadas en ácidos grasos C_6 - C_{18} , ésteres de alcoholes grasos C_6 - C_{22} y/o alcoholes de Guerbet con ácidos carboxílicos aromáticos, ésteres de ácidos dicarboxílicos C_2 - C_{12} con alcoholes lineales o ramificados que tienen de 1 a 22 átomos de carbono o polioles que tienen de 2 a 10 átomos de carbono y de 2 a 6 grupos hidroxilo, aceites vegetales, alcoholes primarios ramificados, ciclohexanos sustituidos, carbonatos de alcoholes grasos C_6 - C_{22} lineales y ramificados, carbonatos de Guerbet, basados en alcoholes grasos que tienen de 6 a 18 átomos de carbono,

ésteres de monopropilenglicol con ácidos C₂-C₁₈ y, ésteres de ácido benzoico con alcoholes C₆-C₂₂ lineales y/o ramificados, ésteres dialquílicos simétricos o asimétricos lineales o ramificados que tienen de 6 a 22 átomos de carbono por grupo alquilo, productos de apertura de anillo de ésteres de ácidos grasos epoxidados con polioles, aceites silicónicos y/o hidrocarburos alifáticos o nafténicos, aceites minerales y sus mezclas.

5 7. Composiciones según cualquiera de las reivindicaciones precedentes 1 a 6, caracterizadas porque dichos componentes oleosos muestran una estructura de éster o amida.

8. Composiciones según cualquiera de las reivindicaciones precedentes 1 a 7, caracterizadas porque dichos componentes oleosos se seleccionan del grupo que consiste en adipatos, ésteres metílicos de aceites vegetales, éteres alquílicos, alquilamidas de ácidos grasos.

10 9. Composiciones según cualquiera de las reivindicaciones precedentes 1 a 8, caracterizadas porque comprenden emulsionantes (componente d) seleccionados del grupo que consiste en tensioactivos no iónicos y aniónicos y sus mezclas.

10. Composiciones según cualquiera de las reivindicaciones precedentes 1 a 9, caracterizadas porque comprenden:

(a) de 0,1 a 99% en peso de amidas de ácido 2-furoico y/o tetrahydro-2-furoico;

15 (b) de 1 a 99,1% en peso de biocidas;

(c) de 0 a 50% en peso de componentes o codisolventes oleosos y

(d) de 0 a 15% en peso de emulsionantes,

con la condición de que los números sumen, opcionalmente junto con agua, 100% en peso.

20 11. Utilización de amidas de ácido 2-furoico y/o ácido tetrahydro-2-furoico como disolventes o dispersantes ecológicos para biocidas.