

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 428 413**

51 Int. Cl.:

**C07C 303/24** (2006.01)

**C07C 305/10** (2006.01)

**A01N 25/30** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **11.07.2009 E 09777128 (1)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **11.09.2013 EP 2300420**

54 Título: **Sulfatos de alcoholes polihídricos, polioles, sacáridos y polisacáridos para aplicaciones agrícolas**

30 Prioridad:

**21.07.2008 US 82277 P**

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

**07.11.2013**

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

**OESTER, DEAN;  
WHITE, MIKE y  
ANDERSON, TIMOTHY**

74 Agente/Representante:

**CARVAJAL Y URQUIJO, Isabel**

**ES 2 428 413 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

Sulfatos de alcoholes polihídricos, polioles, sacáridos y polisacáridos para aplicaciones agrícolas

Campo de la invención

5 La invención se relaciona de manera general con un proceso para preparar un adyuvante para aplicaciones agrícolas, caracterizado porque un alcohol polihídrico o poliol seleccionado del grupo que consiste de etilenglicol, propilenglicol, dietilenglicol, hexilenglicol, decalenglicol, glicerol, poliglicerol y sus mezclas, un sacárido, o un polisacárido se hacen reaccionar con ácido sulfámico.

Antecedentes de la Invención

10 Las aplicaciones agrícolas de rociado hace tiempo incluyen agentes para amplificar o acelerar la actividad del ingrediente activo pesticida. Estos agentes incluyen a menudo fertilizantes a base de nitrógeno, tales como UAN (Nitrato de Amonio Urea) o AMS (Sulfato de Amonio). Aunque se debate el mecanismo la evidencia empírica de que existe una mejor absorción de los ingredientes activos seleccionados es fuerte cuando se incorporan agentes a base de nitrógeno. Existen muchos pesticidas químicos diferentes, que incluyen recomendaciones para la adición de adyuvantes a base de nitrógeno; sin embargo los números más grandes de estos son los herbicidas. Los pesticidas, que incluyen fungicidas, herbicidas, insecticidas, alguicidas, molusquicidas, acaricidas y rodenticidas, (aquí, The Pesticide Manual, 14<sup>a</sup> edición, 2006 BCPC, editor CDS Tomlin, se incluye como una referencia, proporciona información acerca del modo individual de acciones de ingredientes activos)

20 El Glifosato ácido (2-[(hidroxi- óxido- fosforil) metilamino sodio] acético o N- (fosfonometil) glicina es un herbicida sistémico no selectivo. El glifosato, uno de los herbicidas más ampliamente utilizados, es eficaz para matar una amplia variedad de plantas, que incluyen hierbas, plantas de hoja ancha, y plantas leñosas. El glifosato se suministra actualmente en varias formulaciones, que incluyen sal de amonio, sal de isopropilamina, sal de potasio, y el ácido glifosato. El glufosinato es otro herbicida no selectivo con un modo de acción diferente al glifosato porque la translocación sólo se produce dentro de las hojas. Comúnmente, está disponible como sal de amonio.

25 Se ha demostrado que las soluciones de rociado que comprenden "agua dura" y glifosato tienen control reducido de vegetación no deseada. El "Agua dura" es el agua con altos niveles de calcio, magnesio y/o sodio. Otros cationes también pueden contribuir al agua dura. Se ha propuesto que el "agua dura" en un tanque de rociado reduce la efectividad de glifosato debido a que los cationes forman un complejo con la molécula de glifosato. El glifosato actúa como un quelante o un agente secuestrante y forma complejos en la presencia de iones de calcio, hierro, y magnesio. Estos complejos son incapaces de penetrar las capas epidérmicas de las hojas de plantas y por lo tanto reducen la efectividad del glifosato como un agente de control de la vegetación no deseada o malezas.

35 Agregar agentes tales como sulfato de amonio, por ejemplo, al tanque de rociado, alivia los problemas asociados con el agua dura, al secuestrar los cationes, y a su vez "proteger" el herbicida para penetrar y trasladar al sistema de la raíz de la vegetación no deseada o maleza. En adición al sulfato de amonio, se utilizan ácido fosfórico y ácido cítrico para secuestrar, es decir, iones de agua dura, complejos, que incluyen  $\text{Ca}^{2+}$  y  $\text{Mg}^{2+}$ , mediante la asociación con la molécula de glifosato, evitando así que el  $\text{Ca}^{2+}$  y  $\text{Mg}^{2+}$  lo hagan.

40 Cuando el amonio (u otro agente secuestrante) forma un complejo con la molécula de glifosato o glufosinato, la molécula funciona según lo previsto. Se recomiendan actualmente grandes cantidades de sulfato de amonio, es decir, 8.5 libras a 17 libras por 100 galones de agua (equivalente a 1 a 2 kg/100 l), para proporcionar el efecto deseado. El sulfato de amonio se limita a formulaciones a base de agua. Agregar sulfato de amonio puede aún ser beneficioso, incluso cuando el agua no es dura. Algunas plantas, por ejemplo, el abutilón (Abutilon theophrasti) contiene altos niveles de calcio en los espacios intracelulares, y/o tiene mecanismos de defensa naturales que también pueden reducir la efectividad del glifosato. La adición de sulfato de amonio en estas situaciones también mejora la efectividad del glifosato.

45 Se han modificado genéticamente muchos cultivos comerciales para tolerar los rociados de herbicida de glifosato, creando una demanda mundial de formulaciones herbicidas de glifosato. La formulación acuosa de glifosato comercial usualmente contiene un agente tensoactivo, además de otros aditivos, que incluyen humectantes, agentes anti-gelificantes y agentes anticongelantes. El tensoactivo funciona para aumentar la humectación de superficie, y también puede potenciar el ingrediente activo. El glicerol, un recurso renovable, puede ser utilizado como un humectante en dichas aplicaciones agrícolas de rociado.

Un efecto negativo de la presencia de sulfato de amonio en una solución de rociado de agua es su efecto sobre el punto de enturbiamiento de los tensoactivos debido al aumento de los niveles de electrolitos. Este efecto evita la formación de formulaciones líquidas estables de glifosato con sulfato de amonio y un agente tensoactivo. Aunque el sulfato de amonio está disponible en ambas formas seca y líquida (40%), los usuarios finales prefieren versiones

5 líquidas que ofrecen algunos otros aditivos funcionales. Se presentan muy pocos tensoactivos que se pueden mezclar con sulfato de amonio líquido concentrado y formar productos de fase única, aunque se puede agregar el poliglicósido de alquilo en cantidades de hasta 20% con 40% de sulfato de amonio.

El documento US 2,868,812 describe la fabricación de monoésteres de ácidos grasos de ácido glicerol monosulfúrico y sales de los mismos. El documento US 4,832,876 describe un proceso para la fabricación de

10 detergentes de monosulfato de monoglicérido grasos mayores. El documento 5,795,942 describe compuestos de polianilina conductores solubles en agua y el proceso para la preparación de los mismos. R. Riu Contreras et al. (Recueil des Travaux Chimiques des Pays-Bas, 1991, 110 (1), 85-88) presentes en la síntesis de metil- $\alpha$ -D-manopiranosido 2 -, 3 -, 4 -, y 6-(monosulfato de sodio).

.Subsiste la necesidad de un reemplazo efectivo de sulfato de amonio y de adyuvantes basados en nitrógeno adecuados en otras aplicaciones agrícolas, en particular para formar una formulación líquida estable, que contiene preferiblemente un glifosato o glufosinato, que contiene opcionalmente un tensoactivo para aumentar la eficacia biológica de respuesta, con un agente secuestrante de cationes, dicho agente secuestrante también mejora el desempeño biológico de los ingredientes activos. Ha sido el objeto de la presente invención satisfacer este deseo del mercado.

#### 20 Descripción Detallada de la Invención

En una primera realización la presente invención se refiere a un proceso para preparar un adyuvante para aplicaciones agrícolas, caracterizado porque un alcohol polihídrico, polioli, sacárido, o polisacárido como se define en las reivindicaciones se hace reaccionar con ácido sulfámico.

De forma sorprendente los solicitantes han observado que al hacer reaccionar alcoholes polihídricos, polioles, sacáridos, o polisacáridos con un agente de sulfatación, preferiblemente ácido sulfámico, se realiza un potencial secuestrante mejorado cuando los compuestos sulfatados se agregan al glifosato, por ejemplo, cuando los sitios de múltiple actividad producen un secuestrante más eficiente que el sulfato de amonio. Al sulfatar las moléculas con uno o más grupos hidroxilo, se puede obtener diferentes grados de sulfatación que están presentes en un producto. En una realización preferida de la presente invención, se utiliza glicerol sulfatado. El sulfato de glicerol se conoce y se describe en el documento 2,452,943, (Colgate), aún, se restringe a su formación al utilizar ácido sulfámico con una amida como catalizador. El documento EP 0532557 A1 (Henkel) enseña un proceso para fabricar sulfato de glicerol utilizando trióxido de azufre gaseoso. Sin embargo, no se hace referencia a las aplicaciones agrícolas realizadas en estas descripciones.

#### Agentes de Sulfatación

35 El agente de sulfatación que se va a utilizar de acuerdo con la presente invención es ácido sulfámico, también conocido como ácido amidosulfónico, ácido amidosulfúrico, ácido aminosulfónico, y ácido sulfuroso, que es un compuesto débilmente ácido, incoloro, soluble en agua de acuerdo con la fórmula  $H_3NSO_3$ .

#### Tensoactivos

40 Como se estableció anteriormente, los tensoactivos obtenidos mediante el proceso de la presente invención exhiben un efecto adyuvante significativo sobre los ingredientes biológicamente activos, tales como por ejemplo herbicidas, en particular glifosato (que también incluyen sus sales, como por ejemplo sal de sodio, potasio, litio, amonio, amonio alquilo). Los tensoactivos se obtienen al hacer reaccionar un compuesto alcohólico con ácido sulfámico. Dicho compuesto alcohólico comprende alcoholes polihídricos, polioles, sacáridos, polisacáridos y sus mezclas tal como se define en las reivindicaciones. Los sulfatos se pueden preparar al hacer reaccionar alcoholes polihídricos, polioles, sacáridos y polisacáridos, tal como se define en las reivindicaciones con ácido sulfúrico concentrado. Adicionalmente, el material de partida de alcohol polihídrico, polioli, sacárido o polisacárido se puede modificar con agentes (tales como óxido de propileno) para aumentar la solubilidad en aceite del producto sulfatado final. Adicionalmente, se puede modificar el material de partida de alcohol polihídrico, polioli, sacárido o polisacárido con agentes (tales como óxido de propileno) para aumentar la solubilidad en aceite del producto sulfatado final de acuerdo con los procedimientos estándares conocidos de la química orgánica. En la medida en que los disolventes están presentes o incluso son necesarios, ejemplos preferidos comprenden amidas de dialquilo, por ejemplo, dimetilamidas de ácidos grasos  $C_{12}$ - $C_{18}$ , ácido láctico o ácido levulínico. Se entiende que el alcance de la presente

invención no se limita a monosulfatos. Dependiendo del número de grupos hidroxilos disponible también se abarca sulfatos mayores como, por ejemplo, disulfatos, trisulfatos y similares, y sus mezclas.

#### Alcoholes Polihídricos

5 Los alcoholes polihídricos adecuados incluyen, por ejemplo, propilenglicol, y etilenglicol. Otros alcoholes polihídricos adecuados son dietilenglicol, hexilenglicol y decalenglicol, glicerol, poliglicerol y sus mezclas.

#### Poliolios y Sacáridos

Se pueden utilizar poliolios como se define en las reivindicaciones en el proceso de la presente invención

Los sacáridos adecuados incluyen, por ejemplo, monosacáridos, disacáridos, polisacáridos y sus mezclas.

10 El tensoactivo también puede ser una mezcla de mono-, di-, y tri alcoholes polihídricos sulfatados o poliolios, y también puede ser una mezcla predominantemente de mono- y di-sulfatos. La selección cuidadosa de la estructura principal de partida llevará a moléculas miscibles en aceite o agua que como las sales de amonio de los sulfatos aún funcionará como agentes secuestrantes. La adición de óxido de propileno, óxido de etileno, polipropilenglicol o polietilenglicol a uno de los grupos hidroxilo libres contrarresta la hidrofiliidad del sulfato creado por reacción con

15 ácido sulfámico para permitir un rango de solubilidad en agua/ aceite del producto final. Esto permite que el formulador de pesticidas hidrolíticamente inestables (tales como herbicidas sulfonilurea) para crear formulaciones de aceite continuas que incluyen el adyuvante deseado. Los sulfatos de aceite continuos se convierten en adyuvantes biológicamente/químicamente activos cuando se diluyen en la solución de rociado rica en agua en el momento de la aplicación final. Los solicitantes han encontrado ventajosamente que los oleo-sulfatos, con base en glicerol, son miscibles con todos los tensoactivos. Cuando se selecciona el glicerol para uso de acuerdo con un aspecto de la

20 invención, el glicerol puede ser crudo o de grado U.S.P., con hasta tres grupos sulfato en la molécula de glicerol. Los solicitantes también han encontrado ventajosamente que el sulfato de glicerol se ha mezclado con cada tensoactivo probado. Los tensoactivos mezclados exitosamente incluyen: etoxilatos de alquilfenol, poliglicósidos de alquilo, etoxilatos de amina de sebo, ésteres de sorbitán, ésteres de ácidos grasos de glicerol, ésteres de PEG de ácidos grasos, ésteres de fosfato de alcoholes y etoxilatos de los mismos), óxidos de amina, sulfatos de éter de alquilo y etoxilatos de alcohol. También se puede mezclar en las sales de potasio y de isopropilamina de glifosato sin ninguna separación. Como con el sulfato de amonio, el efecto biológico proporcionado por la invención y las composiciones que incluyen las moléculas reivindicadas es mayor que los cationes secuestrantes de "agua dura". El efecto de nitrógeno estimula la planta y mejora la absorción, transporte y despliegue de muchos ingredientes activos de

25 pesticidas que no tienen un potencial quelante. Una relación adecuada de alrededor de 0.9 moles a 4.0 moles de ácido sulfámico a 1 mol de glicerol se puede utilizar de acuerdo con un aspecto de la invención. El análisis por carbono-13 y RMN de Protón Adherido revela que el aumento de las relaciones molares del ácido sulfámico sintetizan cantidades de mono -, di- y tri glicerol sustituidos con rangos como sigue. La invención incluye composiciones de glicerol libre entre 3% y 20%, monosulfato de glicerol entre 12% y 60%, disulfato de glicerol entre 8% y 20%, y trisulfato de glicerol es de nulo al 20%. La inclusión de un catalizador (acetamida o urea) proporciona el producto que comprende glicerol libre entre 1% y 15%, monosulfato de glicerol entre 1% y 35%, disulfato de glicerol entre 1% y 35%, y el trisulfato de glicerol es 24%-97%. Ambos se prueba para eficacia con glifosato en 500 ppm de agua (250 ppm de Ca, 250 ppm de Mg). Ambos mejoran el control de malezas sobre 500 ppm de agua sin ningún aditivo, tal como se ilustra en la Figura 1.

30

35

40 Ventajosamente, el orden de adición no tiene ningún efecto sobre la eficacia del adyuvante. Tampoco se observa diferencia entre los tratamientos de glifosato realizados si la invención se formula en el concentrado de glifosato o se agrega a los productos comerciales existentes en el punto de aplicación, comúnmente conocidos como mezcla en tanque. Los productos obtenidos por el proceso de la presente invención se pueden combinar con otros agentes tensoactivos en la formulación de pesticidas, en particular, glufosinato y glifosato. Para el último herbicida no selectivo, se pueden utilizar poliglucósidos de alquilo, amina etoxilada con base en coco o sebo o de un derivado fosforilado, betaínas tales como trialquil o cocoamidopropil betaínas, o un óxido de amina.

45

#### Composiciones biológicamente activas

Se describen composiciones biológicamente activas, que comprenden

(a) tensoactivos obtenidos por el proceso como se define en las reivindicaciones,

(b) ingredientes biológicamente activos, y opcionalmente

(c) agentes auxiliares, como por ejemplo co-tensoactivos, emulsificantes o componentes de aceite.

5 Las composiciones pueden incluir componentes (a) y (b) en relaciones en peso de aproximadamente 10:90 a aproximadamente 90:10, preferiblemente aproximadamente 25:75 a 75:25 y más preferiblemente aproximadamente 40:50 a 60:40. Las composiciones pueden ser no acuosas o contener agua o polioles, tales como por ejemplo glicerol o polioles inferiores. En cantidades de hasta 50% b.w. Los tensoactivos (componente a) se pueden seleccionar del grupo que consiste de alcoholes polihídricos sulfatados, polioles sulfatados, sacáridos sulfatados, polisacáridos sulfatados o sus mezclas; o sulfato de glicerol.

#### Ingredientes biológicamente activos

10 Un ingrediente biológicamente activo, o-como sinónimo- un biocida en el contexto de la presente descripción es un agente de protección de plantas, más particular, una sustancia química capaz de matar a las diferentes formas de organismos vivos utilizados en campos como medicina, agricultura, silvicultura y control de mosquitos. También contados en el grupo de los biocidas están los denominados reguladores de crecimiento de planta. Usualmente, los biocidas se dividen en dos subgrupos:

- 15 ○ pesticidas, que incluyen fungicidas, herbicidas, insecticidas, algicidas, molusquicidas, acaricidas y rodenticidas, (aquí, The pesticide Manual, 14<sup>a</sup> edición, BCPC 2006 se incluye como referencia) y
- antimicrobianos, que incluyen germicidas, antibióticos, antibacterianos, antivirales, antifúngicos, antiprotozoarios y antiparasitarios.

20 También se pueden agregar biocidas a otros materiales (típicamente líquidos) para proteger el material de la infestación y crecimiento biológico. Por ejemplo, se pueden agregar ciertos tipos de compuestos de amonio cuaternario (quats) al agua de la piscina o a sistemas industriales de agua para actuar como un alguicida que protege el agua de la infestación y crecimiento de algas.

#### Pesticidas

25 La Agencia de Protección Ambiental de EE.UU. (EPA) 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 plagas que incluyen insectos, patógenos de plantas, malezas, moluscos, aves, mamíferos, peces, nematodos (gusanos redondos) y microbios que compiten con los humanos para alimentación, destruir propiedad, propagar la enfermedad o son una molestia. En los siguientes ejemplos, se dan los pesticidas adecuados para las composiciones agroquímicas de acuerdo con la presente invención:

30 Fungicidas. 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 evitar la propagación de hongos en jardines y cultivos. Los fungicidas se utilizan también para combatir las infecciones por hongos. Los fungicidas pueden estar en contacto o ser sistémicos. El contacto con el fungicida mata hongos cuando se dispersa en su superficie. Un fungicida sistémico tiene que ser absorbido por los hongos antes de que muera el hongo. Ejemplos de  
35 fungicidas adecuados, de acuerdo con la presente invención, abarcan las siguientes clases químicas y ejemplos correspondientes:

- Aminopirimidinas tales como bupirimato,
- Anilino pirimidinas tales como ciprodinilo, mepanipirim, pirimetanilo,
- Heteroaromáticos tales como himexazol,
- 40 ○ Hidrocarburos heteroaromático tales como etridiazol,
- Clorofenilos/Nitroanilinas tales como cloroneb, dicloran, quintozeno, tecnazeno, tolclofos-metilo,
- Fungicidas de benzamida tales como zoxamida,
- Bencenosulfonamidas tales como flusulfamida,

## ES 2 428 413 T3

- Bencimidazoles tales como acibenzolar, benomilo, benzotiazol, carbendazim, fuberidazol, metrafenona, probenazol, tiabendazol, triazoxida, y fungicidas de precursores de bencimidazol,
- Carbamatos tales como propamocarb, dietofencarb,
- Carboxamidas tales como boscalid, diclocimet, etaboxam, flutolanilo, pentiopirad, tifluzamida
- 5 ○ Cloronitrilos tales como clorotalonilo,
- Amidas de ácido cinámico tales como dimetomorf, flumorf,
- Cianoacetamida oximas tales como cimoxanilo,
- Ciclopropancarboxamidas tales como carpropamid,
- Dicarboximidas tales como iprodiona, octilinona, procimidona, vinclozolin
- 10 ○ Dimetilditiocarbamatos tales como ferbam, metam, tiram, ziram,
- Dinitroanilinas tales como fluazinam,
- Ditiocarbamatos tales como mancobre, mancozeb, maneb, metiram, nabam, propineb, zineb,
- Ditiolanos tales como isoprotiolano,
- Antibióticos de Glucopiranosilo tales como estreptomina, validamicina,
- 15 ○ Guanidinas tales como dodina, guazatina, iminoctadina,
- Antibióticos de Hexopiranosilo tales como kasugamicina,
- Hidroxianilidas tales como fenhexamid,
- Imidazoles tales como imazalilo, oxpoconazol, pefurazoato, procloraz, triflumizol,
- Imidazolinonas tales como fenamidona,
- 20 ○ Inorgánicos tales como mezcla Bordeaux, 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,
- Mandelamidas tales como mandipropamida,
- Morfolinas tales como dodemorf, fenpropimorf, tridemorf, fenpropidin, piperalin, espiroxamina, aldimorf
- 25 ○ Organoestaños tales como fentina,
- Oxazolidinonas tales como oxadixilo,
- Fenilamidas tales como benalaxilo, benalaxil-M, furalaxilo, metalaxilo, metalaxil-M, ofurace,
- Fenilpirazoles tales como fipronilo,
- Fenilpirroles tales como fludioxonilo,
- 30 ○ Fenilureas tales como pencicurón,
- Fosfonatos tales como fosetilo,

- Ácidos ftálmicos tales como tecloftalam,
  - Ftalimidas tales como captafol, captan, folpet,
  - Piperazinas tales como triforina,
  - Propionamidas tales como fenoxanilo,
  - 5 ○ Piridinas tales como pirifenox,
  - Pirimidinas tales como fenarimol, nuarimol,
  - Pirroloquinolinonas tales como piroquilon,
  - Qils tales como ciazofamid,
  - Quinazolinonas tales como proquinazid,
  - 10 ○ Quinolinas tales como quinoxifen,
  - Quiononas tales como ditianon,
  - Sulfamidas tales como tolilfluanid, diclofluanid,
  - Etrobulurinas tales como azoxistrobina, dimoxistrobina, famoxadona, fluoxastrobina,, kresoxim-metilo, metominostrobrina, picoxistrobina, piraclostrobrina, trifloxistrobina, orisastrobina,
  - 15 ○ Tiocarbamatos tales como metasulfocarb,
  - Tiofanatos tales como tiofanato-metilo,
  - Tiofencarboxamidas tals como siltiofam,
  - Fungicidas de Triazol tales como azaconazol, bitertanol, bromuconazol, ciproconazol, difenoconazol, diniconazol, epoxiconazol, fenbuconazol, fluquinconazol, flusilazol, flutriafol, fluotrimazol, hexaconazol, imibenconazol, ipconazol, metconazol, miclobutanilo, penconazol, propiconazol, protioconazol, simeconazol, tebuconazol, tetraconazol, triadimefon, triadimenol, triticonazol, quinconazol
  - 20 ○ Triazolobenzotidazoles tales como triciclazol,
  - Carbamatos de valinamida tales como iprovalicarb, bentiavalicarb
  - Fluopicolida
  - 25 ○ Pentaclorofenol y sus mezclas.
- Herbicidas. Un herbicida es un pesticida usado para matar plantas no deseadas. Los herbicidas selectivos matan objetivos específicos, dejando el cultivo deseado completamente sin daños. Algunos de ellos actúan al interferir con el crecimiento de la maleza y se basan a menudo en hormonas vegetales. Los herbicidas utilizados para limpiar terrenos baldíos son no selectivos y matan a todo material vegetal con el que entran en contacto. Los herbicidas se utilizan ampliamente en la agricultura y en manejo de césped de jardín. Se aplican en programas de control de la vegetación total (TVC) para el mantenimiento de carreteras y vías férreas. Se utilizan cantidades más pequeñas en el sector forestal, sistemas de pastoreo, y manejo de áreas retiradas como los hábitats de vida silvestre. En general, se pueden utilizar los ingredientes activos representativos, incluyen diversas clases químicas y ejemplos correspondientes
- 30 ○ Anilidas tales como propanilo
  - Ácidos ariloxicarboxílicos por ejemplo MCPA-tioetilo

- Ariloxifenoxipropionatos por ejemplo clodinafop-propargilo, cihalofop-butilo, diclofops, fluazifops, haloxifops, quizalofops,
  - Cloroacetamidas por ejemplo acetoloclor, alaclor, butaclor, dimetenamid, metolaclor, propaclor
  - Ciclohexanodiona oximas por ejemplo cletodim, setoxidim, tralkoxidim,
  - 5 ○ Benzamidas tales como isoxaben
  - Bencimidazoles tales como dicamba, etofumesato
  - Dinitroanilinas por ejemplo trifluralin, pendimetalin,
  - Éteres de difenilo por ejemplo aclonifen, oxifluorfen,
  - 10 ○ El glifosato derivado de glicina, un herbicida sistémico no selectivo (mata cualquier tipo de planta) se utiliza en quemas sin labranza y para control de maleza en cultivos que se modifican genéticamente para resistir sus efectos,
  - Hidroxibenzonitrilos por ejemplo bromoxinilo,
  - Imidazolinonas por ejemplo fenamidona, imazapic, imazamox, imazapic, imazapir, imazaquin,
  - Isoxazolidinonas por ejemplo clomazona
  - Paraquat como bipiridilio,
  - 15 ○ Carbamatos de fenilo por ejemplo desmedifam, fenmedifam,
  - Fenilpirazoles por ejemplo piraflufen-etilo
  - Fenilpirazolininas por ejemplo pinoxaden,
  - Ácidos piridinacarboxílicos o auxinas sintéticas por ejemplo picloram, clopiralid, y triclopir,
  - Pirimidiniloxibenzoicos por ejemplo bispirtbac-sodio
  - 20 ○ Sulfonilureas por ejemplo amidosulfurón, azimsulfurón, bensulfurón- metilo, clorsulfurón, flazasulfurón, foramsulfurón, flupirsulfurón- metil- sodio, nicosulfurón, rimsulfurón, sulfosulfurón, tribenurón- metilo, trifloxisulfurón- sodio, triflusulfurón, tritosulfurón,
  - Triazolopirimidinas por ejemplo penoxsulam, metosulam, florasulam,
  - Tricetonas por ejemplo mesotrionas, sulcotriona,
  - 25 ○ Ureas por ejemplo diurón, linurón,
  - Ácidos fenoxicarboxílicos tales como 2,4-D, MCPA, MCPB, mecoprops,
  - Triazinas tales como atrazina, simazina, terbutiazina, y sus mezclas.
- Insecticidas. Un insecticida es un pesticida 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, clases y ejemplos de insecticidas químicos adecuados se mencionan:
- 30 ○ Abamectina, emamectina,
  - Diamidas antrálicas tales como rinaxipir

- Auxinas tales avermectin,
- Amidinas tales como amitraz,
- Diamida antralínica tal como rinaxipir,
- Carbamatos tales como aldicarb, carbofuran, carbarilo, metomilo, 2- (1- metilpropil) fenil metilcarbamato,
- 5 ○ Insecticidas clorinados tales como, por ejemplo, Campheclor, DDT, Hexaclorociclohexano, gamma-Hexaclorociclohexano, Metoxiclor, Pentaclorofenol, TDE, Aldrina, Clordano, Clordecona, Dieldrina, Endosulfan, Endrina, Heptaclor, Mirex,
- Imitadores de hormona juvenil tales como piriproxifen,
- Neonicotinoides tales como imidacloprid, clotianidin, tiacloprid, tiametoxam,
- 10 ○ Compuesto de organofósforo tales como acefato, azinfos-metilo, bensulida, cloretoxifos, clorpirifos, clorpirifos-metilo, diazinon, diclorvos (DDVP), dicrotofos, dimetoato, disulfoton, dthoprop, fenamifos, fenitrotión, fentión, fostiazato, malatión, metamidofos, metidatión, metil-paratión, mevinfos, naled, ometoato, oxidemeton-metilo, paratión, forato, fosalona, fosmet, fostebupirim, pirimifos-metilo, profenofos, terbufos, tetraclorvinfos, tribufos, triclorfon,
- 15 ○ Oxadiazinas tales como indoxacarb,
- Compuestos derivados de toxina de planta tales como derris (rotenona), piretrum, neem (azadiractina), nicotina, cafeína,
- Feromonas tales como cuellure, metil eugenol,
- Piretroides tales como, por ejemplo, aletrina, bifentrina, deltametrina, permetrina, resmetrina, sumitrina,
- 20 tetrametrina, tralometrina, transflutrina,
- Bloqueadores de alimentación selectivos tales como flonicamid, pimetozina,
- Espinosinas por ejemplo espinosad y sus mezclas.

Reguladores de Crecimiento de Plantas. Las hormonas vegetales (también conocidas como fitohormonas) son químicos que regulan el crecimiento de las plantas. Las hormonas vegetales son moléculas de señal producidas dentro de la planta, y se producen en concentraciones extremadamente bajas. Las hormonas regulan los procesos celulares en las células objetivo a nivel local y, cuando se mueven a otros lugares, en otras ubicaciones de la planta. Las plantas, a diferencia de los animales, carecen de glándulas que producen y secretan hormonas. Las hormonas vegetales conforman la planta, lo que afecta el crecimiento de las semillas, la época de floración, el sexo de las flores, la senescencia de hojas y frutos. Afectan a los tejidos que crecen hacia arriba y que crecen hacia abajo, la formación de hojas y el crecimiento del tallo, el desarrollo y maduración del fruto, la longevidad de la planta e incluso la muerte de la misma. Las hormonas son vitales para el crecimiento de plantas y si carecen de ellas, las plantas serían principalmente una masa de células indiferenciadas. En lo siguiente, se mencionan reguladores del crecimiento de plantas adecuados:

- Aviglicina,
- 35 ○ Cianamida,
- Giberelinas tales como ácido giberélico,
- Amonios cuaternarios tales como cloruro de cloromequat, cloruro de mepiquat,
- Generadores de etileno tales como etefona,

Rodenticidas. Los rodenticidas son una categoría de productos químicos de control de plagas destinadas a matar roedores. Los roedores son difíciles de matar con veneno porque sus hábitos alimenticios reflejan su lugar como

carroñeros. Comen un poco de algo y esperan, y si no se enferman, continúan comiendo. Un raticida efectivo debe ser insípido e inodoro en concentraciones letales, y tener un efecto retardado. En lo siguiente, se dan ejemplos para rodenticidas adecuados:

5      ○ Anticoagulantes se definen como rodenticidas acumulativos crónicos (la muerte se produce después del 1-2  
semanas después de la ingestión de la dosis letal, rara vez antes), de dosis única (segunda generación) o dosis  
múltiples (primera generación). La hemorragia interna fatal es provocada por la dosis letal de 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 está preferiblemente bloqueada por derivados de 4-  
10      hidroxycumarina/4-hidroxitiacumarina) y  $K_1$ -quinona-reductasa (esta enzima está preferiblemente bloqueada por  
derivados de indandiona), privando al organismo de su fuente de activos de la vitamina K1. Esto conduce a una  
interrupción del ciclo de la vitamina K, lo que resulta en una incapacidad de la producción de factores de coagulación  
de la sangre esenciales (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-  
15      hidroxycumarina/4-hidroxitiacumarina y anticoagulantes indandiónicos están causando daño a los vasos sanguíneos  
pequeños (capilares), aumentando su permeabilidad, provocando sangrados difusos internos (hemorragias). Estos  
efectos son graduales; se desarrollan en el curso del día y no van acompañadas por cualquier percepción  
nociceptiva, como dolor o agonía. En la fase final de la intoxicación el roedor agotado se derrumba en un choque  
circulatorio hipovolémico o anemia severa y muere tranquilamente. Los rodenticidas anticoagulantes son ya sea  
20      agentes de primera generación (tipo 4-hidroxycumarina: warfarina, cumatetralilo; tipo indandiona: pindona,  
difacinona, clorofacinona), que generalmente requieren concentraciones más altas (usualmente entre 0.005 y 0.1%),  
ingesta consecutiva durante días con el fin de acumular la dosis letal, poco activo o inactivo después de una única  
alimentación y menos tóxicos que los agentes de segunda generación, que son derivados de 4-hidroxycumarina  
(difenacum, brodifacoum, bromadiolona y flocumafén) o 4-hidroxi-1-benzotriazol-2-ona (4-hidroxi-1-tiacumarina, a  
25      veces conocido de nominada de forma incorrecta como 4-hidroxi-1-tiocumarina, para la razón ver compuestos  
heterocíclicos), a saber difetialona. Los agentes de segunda generación son mucho más tóxicos que los agentes de  
primera generación, se aplican generalmente en concentraciones más bajas en los cebos (usualmente en el orden  
de 0.001 a 0.005%), y son letales tras una única ingestión de cebo y son eficaces también contra cepas de roedores  
que los se han vuelto resistentes contra anticoagulantes de primera generación; por lo tanto los anticoagulantes de  
30      segunda generación se conocen como "superwarfarinas". Algunas veces, los rodenticidas anticoagulantes son  
potenciados por un antibiótico, comúnmente principalmente por sulfaquinoxalina. El objetivo de esta asociación (por  
ejemplo, warfarina 0.05% + 0.02% de sulfaquinoxalina, o difenacum 0.005% + 0.02% de sulfaquinoxalina etc.) es  
que el agente antibiótico/bacteriostático suprime la microflora simbiótica intestinal que representa una fuente de  
vitamina K. Por lo tanto se matan las bacterias simbióticas o se deteriora su metabolismo, y se disminuye la  
35      producción de la vitamina K, un efecto que contribuye lógicamente a la acción de los anticoagulantes. Se pueden  
utilizar agentes antibióticos distintos de sulfaquinoxalina, por ejemplo, cotrimoxazol, tetraciclina, neomicina o  
metronidazol. Un sinergismo adicional utilizado en cebos de rodenticidas es una asociación de un anticoagulante  
con un compuesto con actividad de vitamina D, es decir, colecalciferol o ergocalciferol (ver adelante). Una fórmula  
típica utilizada es, por ejemplo, warfarina 0.025 a 0.05% + colecalciferol 0.01%. En algunos países incluso se fija  
40      rodenticidas de tres componentes, es decir anticoagulante + antibióticos + vitamina D, por ejemplo difenacum  
0.005% + sulfaquinoxalina 0.02% + colecalciferol 0.01%. Las asociaciones de un anticoagulante de segunda  
generación con un antibiótico y/o vitamina D se consideran que son eficaces incluso contra las cepas más  
resistentes de roedores, aunque algunos anticoagulantes de segunda generación (a saber, brodifacoum y  
difetialona), en concentraciones de cebo de 0.0025 hasta 0.005% son tan tóxicas que no existe ninguna cepa  
45      resistente de roedores conocida e incluso roedores resistentes contra otros derivados son exterminados  
confiablemente mediante la aplicación de estos anticoagulantes más tóxicos.

50      ○ La vitamina K1 se ha sugerido y utilizado con éxito como un antídoto para animales o seres humanos, que fueron  
ya sea accidental o intencionalmente (ataques con veneno a animales domésticos, intentos de suicidio) expuestos a  
venenos anticoagulantes. Adicionalmente, puesto que algunos de estos venenos actúan al inhibir las funciones del  
hígado y en etapas de progreso de envenenamiento, diversos factores de coagulación de sangre, así como también  
carecen de todo el volumen de sangre circulante, una transfusión de sangre (opcionalmente con los factores de  
coagulación presentes) puede salvar la vida de una persona que sin darse cuenta lo toma, lo cual es una ventaja  
sobre algunos venenos más antiguos.

55      ○ Se han utilizado fosfuros metálicos como un medio para matar roedores y se consideran rodenticidas de acción  
rápida de dosis única (la muerte ocurre generalmente dentro de 1-3 días después de la única ingestión de cebo). Un  
cebo que consiste de alimentos y fosfuro (usualmente fosfuro de zinc) se deja para que los roedores puedan comer.  
El ácido en el sistema digestivo del roedor reacciona con el fosfuro para generar el gas de fosfina tóxica. Este  
método de control de plagas tiene su posible uso en lugares donde los roedores son resistentes a algunos de los  
anticoagulantes, en particular para el control de ratones en casa y campo; los cebos de fosfuro de zinc también son  
60      más baratos 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 por cantidades copiosas de cebo de fosfuro de zinc

aplicada, y el resto de la población que sobrevive al veneno de acción rápida inicial luego se erradica por alimentación prolongada en cebo anticoagulante. Por el contrario, los roedores individuales que sobreviven al envenenamiento con cebo anticoagulante (resto de población) pueden ser erradicados por pre-cebado con cebos no tóxicos durante una o dos semanas (esto es importante para superar la desconfianza del cebo, y para conseguir que los roedores utilicen para alimentarse áreas específicas al ofrecer comida específica, especialmente cuando es erradicación de ratas) y aplicar posteriormente cebos envenenados del mismo tipo que el utilizado para pre-cebado hasta que cese todo el consumo del cebo (usualmente dentro de 2-4 días). Estos métodos de rodenticidas que alternan con diferentes modos de acción proporcionan una erradicación verdadera o de un casi 100% de la población de roedores en el área, si la aceptación/palatabilidad del cebo es buena (es decir, los roedores se alimentan fácilmente con él).

- Los fosfuros son venenos que actúan bastante rápido en ratas, lo que resulta en que las ratas se estén muriendo usualmente en áreas abiertas en lugar de los edificios afectados. Ejemplos típicos son fosfuro de aluminio (sólo fumigante), fosfuro de calcio (sólo fumigante), fosfuro de magnesio (sólo fumigante) y fosfuro de zinc (en cebos). El fosfuro de zinc se agrega típicamente a los cebos de roedores en cantidades de alrededor de 0.75-2%. Los cebos tienen un olor fuerte, picante característico similar al ajo para la fosfina liberada por hidrólisis. El olor atrae (o, por lo menos, no repele) roedores, pero tiene un efecto repulsivo en otros mamíferos; aves, sin embargo (de forma notable pavos salvajes), no son sensibles al olor y al alimento en el cebo convirtiéndose así en daño colateral.

- Hipercalcemia. Calciferoles (vitaminas D), colecalciferol (vitamina D3) y ergocalciferol (vitamina D2) 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 de calcio y fosfato en el cuerpo. Las vitaminas D son esenciales en cantidades mínimas (pocos UI por kilogramo de peso corporal al día, que es sólo una fracción de un miligramo), y como la mayoría de vitaminas solubles en grasa que son tóxicas en dosis más grandes, ya que fácilmente resultan en la llamada hipervitaminosis, que es, dicho simplemente, envenenamiento por vitamina. Si la intoxicación es lo suficientemente grave (es decir, si la dosis de la sustancia tóxica es lo suficientemente alta), eventualmente lleva a la muerte. En los roedores que consumen el cebo rodenticida provoca hipercalcemia, al elevar el nivel de calcio, principalmente al aumentar la absorción de calcio de los alimentos, movilizar el calcio fijado a la matriz ósea en forma ionizada (principalmente catión de monohidrógeno carbonato de calcio, parcialmente unido a las proteínas plasmáticas,  $[CaHCO_3]^+$ ), que circula disuelto en el plasma sanguíneo, y después de ingestión de una dosis letal de los niveles de calcio libre se eleva lo suficiente para que los vasos sanguíneos, los riñones, la pared del estómago y los pulmones se mineralicen/calcifiquen (formación de cristales calcificantes de sales de calcio/complejos en los tejidos de esta manera dañándolos), lo que lleva adicionalmente a problemas de corazón (el miocardio es sensible a las variaciones de los niveles de calcio libres que están afectando tanto la contractilidad miocárdica como la propagación de excitación entre aurículas y ventrículas) y sangrado (debido a daño capilar) y, posiblemente, insuficiencia renal. Se considera que una dosis única, o acumulativa (depende de la concentración utilizada; la concentración de cebo común de 0.075% es letal para la mayoría de los roedores después de una sola ingesta de porciones más grandes del cebo), subcrónica (la muerte ocurre usualmente dentro de días a una semana después de ingestión del cebo). Las concentraciones aplicadas son 0.075% de colecalciferol y 0.1% de ergocalciferol cuando se utiliza solo. Se presenta una característica importante de toxicología de calciferoles y es que ellos son sinérgicos con sustancias tóxicas anticoagulantes. Esto significa que las mezclas de anticoagulantes y calciferoles en el mismo cebo son más tóxicos que la suma de las toxicidades del anticoagulante y calciferol en el cebo de tal manera que un efecto masivo hipercalcémico se puede lograr mediante un contenido de calciferol sustancialmente menor en el cebo y viceversa. Los efectos anticoagulantes/hemorrágicos más pronunciados se observan si está presente el calciferol. Este sinergismo se utiliza principalmente en cebos bajos en calciferol porque las concentraciones efectivas de calciferoles son más caras que las concentraciones efectivas de la mayoría de los anticoagulantes. Históricamente la primera aplicación de un calciferol en cebo rodenticida es de hecho, el producto Sorex de Sorexa® D (con una fórmula diferente a la Sorexa® D de hoy) de nuevo en la década de 1970, que contiene warfarina 0.025% + ergocalciferol 01%. Hoy en día, Sorexa® CD contiene una combinación de 0.0025% de difenacum + 0.075% de colecalciferol. Se comercializan numerosos otros productos de la marca que contienen ya sea calciferoles al 0.075 a 0.1% (por ejemplo, Quintox®, que contiene 0.075% de colecalciferol) solos, o una combinación de calciferol 0.01 a 0.075% con un anticoagulante.

Acaricidas, Molusquicidas y nematocidas. Los acaricidas son pesticidas que matan ácaros. Los acaricidas antibióticos, acaricidas de carbamato, acaricidas de formamidina, reguladores del crecimiento de ácaros, organoclorados, permetrina y acaricidas de organofosfatos pertenecen a esta categoría. Los molusquicidas son pesticidas 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 pesticida químico utilizado para matar a los nematodos parásitos (un filum de gusano). Un nematocida se obtiene a partir de torta de semillas de un árbol de neem, que es el residuo de semillas de neem después de la extracción de aceite. El árbol de neem se conoce por varios nombres en el mundo, pero se cultiva por primera vez en la India desde la antigüedad.

Antimicrobianos

## ES 2 428 413 T3

En los siguientes ejemplos, se dan antibióticos adecuados para las composiciones agroquímicas según la presente invención. Los desinfectantes bactericidas utilizados principalmente son aquellos que se aplican

- cloro activo (es decir, hipocloritos, cloraminas, dicloroisocianurato y tricloroisocianurato, cloro, dióxido de cloro húmedo, etc.),
- 5 ○ oxígeno activo (peróxidos tales como ácido peracético, persulfato de potasio, perborato de sodio, percarbonato de sodio y perhidrato de urea),
- yodo (yodopovidona (povidona-yodo, betadina), solución de Lugol, tintura de yodo, tensoactivos no iónicos yodados),
- 10 ○ alcoholes concentrados o (principalmente etanol, 1-propanol, denominado también n-propanol y 2-propanol, denominado isopropanol y mezclas de los mismos; adicionalmente, se utilizan 2-fenoxietanol y 1- 2-fenoxipropanoles),
- sustancias fenólicas (tales como fenol (también denominado “ácido carbólico”), cresoles (denominados “Lysole” en combinación con jabones de potasio líquido), fenoles halogenados (clorados, bromados), tales como el hexaclorofeno, triclosan, triclorofenol, tribromofenol, pentaclorofenol, Dibromol y sales de los mismos),
- 15 ○ tensoactivos catiónicos tales como algunos cationes de amonio cuaternario (tales como cloruro de benzalconio, bromuro o cloruro de cetil trimetilamonio, cloruro de didecildimetilamonio, cloruro de cetilpiridinio, cloruro de bencetonio) y otros, compuestos no cuaternarios tales como clorhexidina, glucoprotamina, dihidrocloruro de octenidina, etc),
- oxidantes fuertes tales como ozono y soluciones de permanganato;
- 20 ○ 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 peligrosos para el ambiente y, por lo tanto, su uso está fuertemente suprimido o prohibido; adicionalmente, también
- los ácidos fuertes, de forma adecuada concentrado (ácidos fosfórico, nítrico, sulfúrico, amidosulfúrico, toluenosulfónico) y
- 25 ○ álcalis (hidróxidos de sodio, potasio, calcio) entre  $\text{pH} < 1$  o  $> 13$ , particularmente por debajo de temperaturas elevadas (por encima de  $60^\circ \text{C}$ ) para matar bacterias.
- Como antisépticos (es decir, agentes germicidas que se pueden utilizar en el cuerpo humano o animal, piel, mucosas, heridas y similares), algunos de los desinfectantes antes mencionadas se pueden utilizar en condiciones adecuadas (principalmente concentración, pH, temperatura y toxicidad para hombre/animal). Entre ellos, son importantes son
- 30 ○ Algunas preparaciones de cloro adecuadamente diluidas (por ejemplo solución de Daquin, 05% de sodio o una solución de hipoclorito de potasio, pH ajustado a pH 7-8, o solución de 0.5-1% de bencenosulfocloramida de sodio (cloramina B)), algunas
- 35 ○ preparaciones de yodo tales como yodopovidona en diversas presentaciones galénicas (pomadas, soluciones, emplastos para heridas), en el pasado también solución de Lugol,
- peróxidos como soluciones de urea perhidratadas y pH regulado con 0.1 a 0.25% de soluciones de ácido peracético,
- alcoholes con o sin aditivos antisépticos, utilizados principalmente para la antisepsia de la piel,
- 40 ○ ácidos orgánicos débiles, tales como ácido sórbico, ácido benzoico, ácido láctico y ácido salicílico
- algunos compuestos fenólicos tales como el hexaclorofeno, triclosan y Dibromol, y

- compuestos de catión activo tales como 0.05 a 0.5% de benzalconio, 0.5-4% de clorhexidina, 0.1-2% de soluciones de octenidina.

5 Los antibióticos bactericidas matan las bacterias; los antibióticos bacteriostáticos sólo frenan su crecimiento o reproducción. La penicilina es un bactericida, como lo son las cefalosporinas. Los antibióticos aminoglicósidos pueden actuar en una manera bactericida (al interrumpir el precursor de la pared celular que conduce a la lisis) o de forma bacteriostática (al conectar la subunidad ribosomal 30S y reducir la fidelidad de traducción que conduce a síntesis de proteínas inexacta). Otros bactericidas antibióticos incluyen fluoroquinolonas, nitrofuranos, vancomicina, monobactamas, cotrimoxazol, y metronidazol, activos preferidos son aquellos con modo de acción sistémico o parcialmente sistémico, tales como, por ejemplo, azoxistrobina.

10 Los ingredientes biológicamente activos (= biocidas), sin embargo, pueden ser seleccionados del grupo que consiste en insecticidas, herbicidas, fungicidas y promotores del crecimiento de plantas. En particular las composiciones preferidas comprenden ácido de glifosato o glufosinato y sus derivados, especialmente sus derivados de sales.

#### Co-tensoactivos y emulsificantes

15 En un número de casos es ventajoso agregar co-tensoactivos o emulsificantes (componente opcional c2) a las composiciones biocidas con el fin de apoyar la estabilidad de los productos. Un primer grupo preferido de emulsificantes abarca agentes tensoactivos no iónicos tales como, por ejemplo:

- productos de adición de 2 a 30 moles de óxido de etileno y/o 0 a 5 moles de óxido de propileno en alcoholes grasos  $C_{8-22}$  lineales, en ácidos grasos  $C_{12-22}$  y sobre alquifenoles con 8 a 15 átomos de carbono en el grupo alquilo;

- monoésteres de ácidos grasos  $C_{12/18}$  y diésteres de productos de adición de 1 a 30 moles de óxido de etileno sobre glicerol;

- mono-y diésteres de glicerol Y mono-y diésteres de sorbitán 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;

- productos de adición de 15 a 60 moles de óxido de etileno sobre aceite de ricino y/o aceite de ricino hidrogenado;

- ésteres de polioliol y, en particular, ésteres de poliglicerol tales como, por ejemplo, polirricinoleato de poliglicerol, poli-12-hidroxiestearato de poliglicerol o dimerato isoestearato poliglicerol. Mezclas de compuestos de varias de estas clases también son adecuados;

- productos de adición de 2 a 15 moles de óxido de etileno sobre aceite de ricino y/o aceite de ricino hidrogenado;

- ésteres parciales con base en ácidos grasos lineales, ramificados, insaturados o saturados  $C_{6/22}$ , ácido ricinoleico y ácido 12-hidroxiesteárico y glicerol, poliglicerol, pentaeritritol, -dipentaeritritol, alcoholes de azúcar (por ejemplo sorbitol), alquil glucósidos (por ejemplo metil glucósido, butil glucósido, lauril glucósido) y poliglucósidos (por ejemplo celulosa);

- productos de alcoxilación de ésteres de sacarosa

- mono-, di y trialquil fosfatos y mono-, di-y/o tri-PEG-alquilo fosfatos y sales de los mismos;

- alcoholes de cera de lana;

- polisiloxano/polialquilo- poliéter y derivados correspondientes;

- ésteres mixtos de pentaeritritol, ácidos grasos, ácido cítrico y ésteres de alcoholes y/o mezclados de ácidos grasos  $C_{6-22}$ , glucosa metilo y polioles, preferiblemente glicerol o poliglicerol,

- polialquilenglicoles y

- carbonato de glicerol.

40 Los productos de adición de óxido de etileno y/o óxido de propileno sobre alcoholes grasos, ácidos grasos, alquifenoles, glicerol mono-y diésteres de sorbitán y mono-y diésteres de ácidos grasos o sobre aceite de ricino son

5 productos conocidos, disponibles comercialmente. Son mezclas de homólogos, cuyo grado promedio de alcoxilación corresponde a la relación entre las cantidades de óxido de etileno y/u óxido de propileno y el sustrato 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 sobre glicerina son conocidos como potenciadores de capa de lípido para formulaciones cosméticas. Los emulsificantes preferidos se describen en más detalle como sigue:

#### Glicéridos parciales

10 Los ejemplos típicos de glicéridos parciales adecuados son monoglicérido de ácido hidroxisteárico, diglicérido de ácido hidroxisteárico, 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 linolénico, diglicérido de ácido linolénico, 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 técnicas de los mismos que pueden contener todavía pequeñas cantidades de triglicéridos desde el proceso de producción. Los productos de adición de 1 a 30, y preferiblemente de 5 a 10 moles de óxido de etileno sobre los glicéridos parciales mencionados también son adecuados.

#### Ésteres de sorbitán

20 Los 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, monoricinoleato de sorbitán, sesquiricinoleato de sorbitán, dirricinoleato de sorbitán, trirricinoleato de sorbitán, monohidroxietearato de sorbitán, sesquihidroxietearato de sorbitán, dihidroxietearato de sorbitán, trihidroxietearato 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 técnicas de los mismos. Productos de adición de 1 a 30, y preferiblemente de 5 a 10 moles de óxido de etileno sobre los ésteres de sorbitán mencionados también son adecuados.

#### Ésteres de poliglicerol

30 Ejemplos típicos de ésteres de poliglicerol adecuados son dipolihidroxietearato de poligliceril-2 (Dehymuls® PGPH), poliglicerina-3-diisoestearato (Lameform® TGI), Isoestearato de Poligliceril-4 (Isolan® GI 34), Oleato de Poligliceril-3, diisoestearato de diisoestearoil Poligliceril-3 (Isolan® PDI), Diestearato de metilglucosa Poligliceril-3 (Tego Care® 450), Cera de abejas Poligliceril-3 (Cera Bellina®), caprato de Poligliceril-4 (caprato poliglicerol T2010/90), éter Poligliceril-3 cetílico (Chimexane® NL), diestearato de poligliceril-3 (Cremophor® GS 32) y polirricinoleato de poliglicerilo (Admul® WOL 1403), dimerato isoestearato de poliglicerilo y mezclas de los mismos. Ejemplos de otros poliolésteres adecuados son los mono-, di- y triésteres de trimetilolpropano o pentaeritritol con ácido láurico, ácido graso de coco, ácido graso de sebo, ácido palmítico, ácido esteárico, ácido oleico, ácido behénico y similares, opcionalmente se hacen reaccionar con 1 a 30 moles de óxido de etileno.

#### Oligoglicósidos de alqu(en)ilo

40 Los oligoglicósidos de alquilo o alquenilo que representan también emulsificantes preferidos se pueden derivar de aldosas o cetosas que contienen 5 o 6 átomos de carbono, preferiblemente de glucosa. De acuerdo con lo anterior, los oligoglicósidos de alquilo y/o alquenilo preferidos son oligoglucósidos de alquilo o alquenilo. Estos materiales también se conocen genéricamente como "poliglucósidos de alquilo" (APG). Los oligoglicósidos de alqu(en)ilo de acuerdo con la invención corresponden a la fórmula (I):



45 en donde  $R^1$  es un radical alquilo o alquenilo que tiene de 6 a 22 átomos de carbono, G es una unidad de azúcar que tiene 5 o 6 átomos de carbono y p es un número de 1 a 10. El índice p en la fórmula general (I) 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 debe ser siempre un número entero y, sobre todo, puede asumir un valor de 1 a 6, el valor p para un alquil oligoglicósido determinado es una cantidad calculada determinada analíticamente, que es principalmente un número fraccionario. Se utilizan preferiblemente oligoglicósidos de alqu(en)ilo que tienen un grado medio de oligomerización por debajo de 1.1 a 3.0. Se prefieren oligoglicósidos de alqu(en)ilo que tienen un grado de oligomerización por debajo de 1.7 y, más particularmente, entre 1.2 y 1.4, desde el punto de vista de la aplicación. El

radical alquilo o alqueno  $R^5$  se puede derivar de alcoholes primarios que contienen 4 a 22 y preferiblemente 8 a 16 átomos de carbono. Ejemplos típicos son butanol, alcohol caproico, alcohol caprílico, alcohol cáprico, alcohol undecilo, alcohol laurílico, alcohol mirístico, alcohol cetílico, alcohol palmoleílico, alcohol estearílico, alcohol isoestearílico, alcohol oleico, alcohol elaidílico, alcohol petroselinílico, alcohol araquílico, alcohol gadoleílico, alcohol behenílico, alcohol erúxico y mezclas técnicas de los mismos, tal como se forman, por ejemplo, en la hidrogenación de ésteres metílicos de ácidos grasos de la técnica o en la hidrogenación de aldehídos a partir de la síntesis oxo de Roelen. Se prefieren los oligoglucósidos de alquilo con base en alcohol de aceite de coco  $C_8-C_{16}$  hidrogenado que tiene un DP de 1 a 3. También son adecuados los productos de alcoxilación de oligoglucósidos de alquilo, por ejemplo aductos de 1 a 10 moles de óxido de etileno y/o 1 a 5 moles de óxido de propileno para oligoglucósido de alquilo  $C_8-C_{10}$  o  $C_{12}-C_{18}$  que tienen un DP entre 1.2 y 1.4.

#### Emulsificantes Varios

Emulsificantes aniónicos típicos son ácidos grasos alifáticos  $C_{12-22}$  tales como ácido palmítico, ácido esteárico o ácido behénico, por ejemplo, y ácidos dicarboxílicos  $C_{12-22}$  tales como ácido azelaico o ácido sebáico, por ejemplo. Otros emulsificantes adecuados son tensoactivos de iones bipolares. Los tensoactivos de iones bipolares son compuestos de superficie activa que contienen por lo menos un grupo amonio cuaternario y por lo menos un grupo carboxilato y un sulfonato en la molécula. Los tensoactivos de iones bipolares especialmente adecuados son las denominados betainas tales como glicinatos de N-alquil-N, N-dimetilamonio, por ejemplo glicinato de cocoalquil-dimetil-amonio, glicinatos de N-acilaminopropil-N, N-dimetilamonio, por ejemplo glicinato de amonio dimetil cocoacilaminopropio, y 2-alquil-3-carboximetil-3-hidroxiethylimidazolininas que contienen 8 a 18 átomos de carbono en el grupo alquilo o acilo y el glicinato de cocoacilaminoetilhidroxietilcarboximetilo. El derivado de amida de ácido graso conocido bajo el nombre CTFA cocamidopropil betaína es particularmente preferido. Los tensoactivos anfólicicos también son emulsificantes adecuados. Los tensoactivos anfólicicos son compuestos de superficie activa que, además de un grupo alquilo o acilo  $C_{8/18}$ , contienen por lo menos un grupo amino libre y por lo menos un grupo COOH o  $SO_3H$  en la molécula y que son capaces de formar sales internas. Ejemplos de tensoactivos anfólicicos adecuados son N-alquil glicinas, ácidos N-alquil propiónicos, ácidos N-alquilaminobutíricos, ácidos N-alquiliminodipropiónicos, glicinas N-hidroxiethyl-N-alquilamidopropil glicinas, N-alquil taurinas, N-alquil sarcosinas, ácidos 2 - alquilaminopropiónicos y ácidos alquilaminoacéticos que contienen alrededor de 8 a 18 átomos de carbono en el grupo alquilo. Los tensoactivos anfólicicos particularmente preferidos son N-cocoalquilaminopropionato, cocoacilaminoetilaminopropionato y acilsarcosina  $C_{12/18}$ .

#### 30 Componentes de aceite

En un número de casos, también puede ser ventajoso agregar los componentes del aceite (componente opcional c2) para las composiciones biocidas con el fin de apoyar el poder de emulsificación de los productos. Los productos adecuados comprenden alcoholes de Guerbet a base de alcoholes grasos que tienen de 6 a 18, preferiblemente 8 a 10, átomos de carbono, ésteres de ácidos grasos lineales  $C_6-C_{22}$  con alcoholes grasos  $C_6-C_{22}$  lineales o ramificados o ésteres ácidos carboxílicos  $C_6-C_{13}$  ramificados con alcoholes grasos  $C_6-C_{22}$  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, isoestearilo oleato, miristato de oleilo, palmitato de oleilo, estearato de oleilo, isoestearato de oleilo, oleato de oleilo, behenato de oleilo, erucato de oleilo, 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 adecuados son los ésteres de ácidos grasos  $C_6-C_{22}$  lineales con alcoholes ramificados, en particular 2 - etilhexanol, ésteres de ácidos carboxílicos alquilhidroxi  $C_{18}-C_{38}$  - con alcoholes grasos  $C_6-C_{22}$  lineales o ramificados, en particular malato de dioctilo, ésteres de ácidos grasos lineales y/o ramificados con alcoholes polihídricos (tales como, por ejemplo, propilenglicol, dimerdiol o trimertriol) y/o alcoholes de Guerbet, triglicéridos a base de ácidos grasos  $C_6-C_{10}$ , mezclas de mono-/di-/triglicéridos líquidos con base en ácidos grasos  $C_6-C_{18}$ , ésteres de alcoholes grasos  $C_6-C_{22}$  y/o alcoholes de Guerbet con ácidos carboxílicos aromáticos, en particular ácido benzoico, ésteres de ácidos dicarboxílicos  $C_2-C_{12}$  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 2 a 6 grupos hidroxilo, aceites vegetales, alcoholes primarios ramificados, ciclohexanos sustituidos, carbonatos de alcoholes grasos  $C_6-C_{22}$  lineales y ramificados, tales como, por ejemplo, carbonato de dicaprillol (Cetiol® CC), carbonatos de Guerbet, a base de alcoholes grasos que tienen de 6 a 18, preferiblemente de 8 a 10, átomos de carbono, ésteres de ácido benzoico con alcoholes  $C_6-C_{22}$  lineales y/o ramificados (por ejemplo Cetiol® AB), ésteres de dialquilo simétricos o asimétricos lineales o ramificados que tienen de 6 a 22 átomos de carbono por grupo alquilo, tales como, por ejemplo, éter de dicaprillol (Cetiol® OE), productos de apertura de anillo de ésteres de ácidos grasos epoxidados con polioles, aceites de silicona (ciclometiconas, grados de meticonas de silicona, etc.),

5 hidrocarburos alifáticos o nafténicos, tales como, por ejemplo, escualano, escualeno o dialquilociclohexanos, y/o aceites minerales. Los componentes/cosolventes de aceite preferidos muestran una estructura de éster preferiblemente adipatos (Cetiol® B, Agnique DIME 6), ésteres de metilo de aceites vegetales (Agnique® ME 18RD - F, Agnique® ME 12C - F), ésteres de alquilo (Agnique® Ae 3 - 2EH), todos los productos disponibles en el mercado de Cognis GmbH.

Aplicación industrial

Finalmente, un método para controlar vegetación indeseable se describe aquí, que comprende aplicar a la vegetación no deseable una composición que comprende

- (a) tensoactivos obtenidos por el proceso tal como se define en las reivindicaciones,
- 10 (b) ingredientes biológicamente activos, y opcionalmente
- (c) agentes auxiliares.

15 En lo siguiente la invención se ilustra en más detalle mediante ejemplos de trabajo. A menos que se defina lo contrario, todos los términos técnicos y científicos utilizados aquí tienen el mismo significado comúnmente entendido por persona medianamente versada en la técnica a la que pertenece la invención. Aunque se pueden utilizar métodos y materiales similares o equivalentes a los descritos aquí en la práctica o ensayo de la invención, se describen adelante métodos y materiales adecuados. Los materiales, métodos y ejemplos son sólo ilustrativos, y no se pretende que sean limitantes.

## Ejemplos

### Ejemplo 1

20 Un equivalente molar de glicerol se hace reaccionar con 2.7 equivalentes molares de ácido sulfámico (CAS 5329-14 - 6). La reacción se lleva a cabo a presión atmosférica, a una temperatura de 140° C a 160° C. La reacción se inicia a aproximadamente 110° C. Luego se neutraliza el sulfato resultante con NH<sub>4</sub>OH a un pH de 5.5 a 6.0. El glicerol utilizado es glicerol U.S.P., y también glicerol grado técnico (90%).

### Ejemplo 2

25 Un equivalente molar de glicerol se hace reaccionar con 3.0 equivalentes molares de ácido sulfámico (CAS 5329-14 - 6). La reacción se lleva a cabo a presión atmosférica, a una temperatura de 140° C a 160° C. La reacción se inicia a aproximadamente 110° C. Luego se neutraliza el sulfato resultante con NH<sub>4</sub>OH a un pH de 5.5 a 6.0. El glicerol utilizado es glicerol U.S.P.

### Ejemplo 3

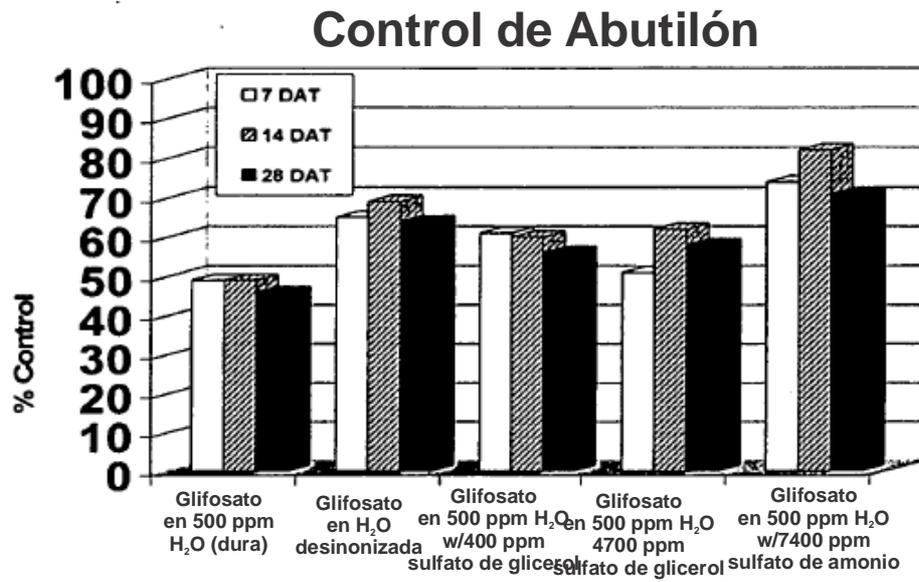
30 Un equivalente molar de glicerol se hace reaccionar con 3.75 equivalentes molares de ácido sulfámico (CAS 5329-14 - 6). Las reacciones se llevan a cabo a presión atmosférica, a una temperatura de 140° C a 160° C. La reacción se inicia a aproximadamente 110° C. Luego se neutraliza el sulfato resultante con NH<sub>4</sub>OH a un pH de 5.5 a 6.0. El glicerol utilizado es glicerol U.S.P., y también glicerol grado técnico (90%).

### Ejemplo 4

35 Un equivalente molar de glicerol se hace reaccionar con 4 equivalentes molares de ácido sulfámico (CAS 5329-14 - 6). Las reacciones se llevan a cabo a presión atmosférica, a una temperatura de 140° C a 160° C. La reacción se inicia a aproximadamente 110° C. Luego se neutraliza el sulfato resultante con NH<sub>4</sub>OH a un pH de 5.5 a 6.0. El glicerol utilizado es glicerol U.S.P.

**REIVINDICACIONES**

1. Un proceso para preparar un adyuvante para aplicaciones agrícolas, caracterizado porque un alcohol polihídrico o poliol seleccionado del grupo que consiste de etilenglicol, propilenglicol, dietilenglicol, hexilenglicol, decalenglicol, glicerol, poliglicerol y sus mezclas, un sacárido, o un polisacárido se hace reaccionar con ácido sulfámico.
- 5
2. El proceso de acuerdo con la Reivindicación 1, caracterizado porque dicho sacárido se selecciona del grupo que consiste de monosacáridos, disacáridos, polisacáridos y sus mezclas.



**Figura 1**  
Control de Abutilón