

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 555 627**

51 Int. Cl.:

**C07C 233/05** (2006.01)  
**A01N 25/02** (2006.01)  
**C11D 3/43** (2006.01)  
**A01P 3/00** (2006.01)  
**A01P 7/04** (2006.01)  
**A01P 13/00** (2006.01)  
**A01P 21/00** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **19.12.2007 E 07857856 (4)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **16.09.2015 EP 2102148**

54 Título: **Nuevos compuestos de bis(dialquilamida), método de preparación y usos**

30 Prioridad:

**19.12.2006 FR 0611060**

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

**05.01.2016**

73 Titular/es:

**RHODIA OPÉRATIONS (100.0%)**  
**40, rue de La Haie Coq**  
**93306 Aubervilliers, FR**

72 Inventor/es:

**MAS, JEAN-MANUEL;**  
**BRAMATI, VALERIO;**  
**GUGLIERI, MASSIMO y**  
**LOURENCO, WAGNER CÉLIO FERRAZ**

74 Agente/Representante:

**ISERN JARA, Jorge**

**ES 2 555 627 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

Nuevos compuestos de bis(dialquilamida), método de preparación y usos

5 La presente invención tiene por objeto nuevos compuestos de bis(dialquilamida), los usos de estos compuestos y al menos un método de preparación. Estos compuestos se pueden usar en particular como disolventes, por ejemplo, en formulaciones fitosanitarias.

10 La industria usa numerosos compuestos químicos como disolventes, por ejemplo, para preparar productos químicos y materiales, para formular compuestos químicos, o para tratar superficies. Por ejemplo, se usan disolventes para la formulación de agentes activos fitosanitarios, en particular, en forma de concentrados emulsionables (Concentrado Emulsionable "EC") destinados a su disolución en agua por el agricultor antes de su aplicación en un campo.

15 La industria está buscando nuevos compuestos que permitan variar u optimizar los productos y métodos en los que se van a usar los disolventes, en particular disolventes polares. La industria tiene una necesidad en particular de compuestos de coste moderado, que presenten propiedades de uso interesantes. La industria también necesita compuestos que presenten un perfil toxicológico y/o ecológico percibido como favorable, en particular una volatilidad baja, (VOC bajo), buena biodegradabilidad, baja toxicidad y/o baja peligrosidad.

20 Se conoce el uso de las dialquilamidas como disolventes. Se trata del producto de fórmula R-CONMe<sub>2</sub> en la que R es un grupo hidrocarburo tal como un alquilo, por lo general en C<sub>6</sub>-C<sub>30</sub>. Tales productos se comercializan en particular con el nombre comercial Genagen® por la compañía Clariant. Estos disolventes encuentran aplicaciones en particular en el campo fitosanitario.

25 Como disolventes también se conocen los diésteres de ácidos dicarboxílicos, en particular los diésteres obtenidos por esterificación de una mezcla de ácido adípico, ácido glutárico y ácido succínico. Tales productos se comercializan en particular con los nombres comerciales Rhodiasolv® RPDE y Rhodiasovl® DIB por la compañía Rhodia.

30 El documento de patente US 3288794 describe bis(dialquilamidas) de ácidos dicarboxílicos lineales de fórmula HOOC-(CH<sub>2</sub>)<sub>z</sub>-COOH tales como el ácido adípico (z = 4), ácido glutárico (z = 3), ácido succínico (z = 2). Estos productos son sólidos, los puntos de fusión son del orden de 80 °C. Por lo tanto, no se pueden usar como disolventes a temperaturas más bajas, en particular a temperatura ambiente.

35 El documento de patente EP 186950 describe bis(amidas) de ácidos dicarboxílicos, obtenidas a partir de una monoamida, CO y una amina. Este documento describe en particular la preparación de la adipamida de fórmula H<sub>2</sub>NOC-(CH<sub>2</sub>)<sub>z</sub>-CONH<sub>2</sub> en la que z = 4. El documento enseña el uso de los compuestos como monómeros o compuestos intermedios destinados a la preparación de polímeros.

40 El documento de patente US 4588833 describe la preparación de amidas de ácido succínico sustituido. Este documento describe en particular la preparación de compuestos de tipo XOC-CH<sub>2</sub>-CHR<sup>6</sup>-CONEt<sub>2</sub> en los que R<sup>6</sup> es un metilo o un etilo. Los productos se preparan poniendo en presencia de CO, un alcohol o una amina HX, y dialquilamida del ácido crotónico o dietilamida del ácido pent-3-enoico. El documento es en el uso de los compuestos como antioxidantes, como estabilizantes para plásticos, o como compuestos intermedios de síntesis orgánica.

45 El documento de patente US 2005/0003312 describe compuestos de fórmula R<sup>1</sup>R<sup>2</sup>NOC-(R)<sub>p</sub>-CONR<sup>3</sup>R<sup>4</sup>, y en particular los compuestos específicos siguientes : (Ie) : con R<sup>1</sup> = R<sup>2</sup> = R<sup>3</sup> = R<sup>4</sup> = 2-etilhexilo y R = -CH<sub>2</sub>-CH(tBu)-CH<sub>2</sub>-e (If) : con R<sup>1</sup> = R<sup>2</sup> = R<sup>3</sup> = R<sup>4</sup> = 2-etilhexilo y R = -CH<sub>2</sub>-CH(CH<sub>3</sub>)-.

50 El documento de patente US 3 288 794 describe amidas sólidas de fórmula R<sub>3</sub>R<sub>4</sub>N-CO-R-CO-NR<sub>1</sub>R<sub>2</sub>, y más en particular compuestos en los que R es una cadena lineal y R<sub>1</sub> = R<sub>2</sub> = R<sub>3</sub> = R<sub>4</sub> = Me.

55 Sigue existiendo una necesidad, como se ha explicado anteriormente, de otros compuestos, que se puedan usar en particular como disolventes.

Para responder a esta necesidad, los inventores proponen aquí un compuesto de fórmula (Ia) siguiente:

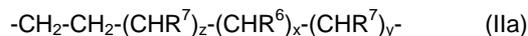


60 en la que R<sup>2</sup>, R<sup>3</sup>, R<sup>4</sup> y R<sup>5</sup>, idénticos o diferentes, son:

- grupos alquilo, lineales o ramificados o cíclicos, en C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub> preferentemente en C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>, o
- grupos fenilo,

65 caracterizada por que

R<sup>1a</sup> es un grupo divalente de fórmula (IIa):

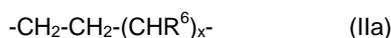


5 en la que:

- x es un número entero mayor que 0,
- y es un número entero medio mayor o igual que 0,
- z es un número entero medio mayor o igual que 0,
- 10 - R<sup>6</sup>, idéntico o diferente, es un grupo alquilo en C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub> preferentemente en C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>, y
- R<sup>7</sup>, idéntico o diferente, es un átomo de hidrógeno o un grupo alquilo en C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub> preferentemente en C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>.

La tiene como objeto compuestos de fórmula (Ia) mencionada anteriormente en la que :

15 R<sup>2</sup>, R<sup>3</sup>, R<sup>4</sup> y R<sup>5</sup>, idénticos o diferentes, son grupos alquilo lineales en C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>, y R<sup>1a</sup> es un grupo divalente de fórmula (IIa) :



en la que :

- 20 - x es un número entero mayor que 0, y
- R<sup>6</sup>, idéntico o diferente, es un grupo alquilo en C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>.

La invención también tiene como objeto un método de preparación del compuesto de la invención.

25 La invención también tiene como objeto el uso del compuesto de la invención en formulaciones. La invención también tiene como objeto un método de preparación de formulaciones mediante adición del compuesto de la invención. La invención también tiene como objeto formulaciones que comprenden el compuesto de la invención. Las formulaciones pueden ser en particular formulaciones fitosanitarias.

30 La invención también tiene como objeto el uso del compuesto como disolvente, cosolvente y/o inhibidor de la cristalización. La invención también tiene como objeto un método de solvatación, cosolvatación y/o inhibición de la cristalización mediante la adición del compuesto de la invención.

### 35 Compuesto de la invención

Aquí se describen compuestos de fórmula (Ia) siguiente:



40 en la que R<sup>2</sup>, R<sup>3</sup>, R<sup>4</sup> y R<sup>5</sup>, idénticos o diferentes, son grupos alquilo, lineales o ramificados, en C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>, preferentemente en C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>, caracterizados por que

45 R<sup>1a</sup> es un grupo divalente de fórmula (IIa):



en la que:

- 50 - x es un número entero mayor que 0,
- y es un número entero medio mayor o igual que 0,
- z es un número entero medio mayor o igual que 0,
- R<sup>6</sup>, idéntico o diferente, es un grupo alquilo en C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub> preferentemente en C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>, y
- 55 - R<sup>7</sup>, idéntico o diferente, es un átomo de hidrógeno o un grupo alquilo en C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub> preferentemente en C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>.

Los grupos R<sup>2</sup>, R<sup>3</sup>, R<sup>4</sup> y R<sup>5</sup>, idénticos o diferentes, se eligen preferentemente entre los grupos metilo, etilo, propilo (n-propilo), isopropilo, n-butilo, isobutilo, n-pentilo, amilo, isoamilo, hexilo, ciclohexilo. Preferentemente, son idénticos.

En particular, los grupos R<sup>7</sup> pueden ser lineales, ramificados o cíclicos.

60 De acuerdo con un modo en particular, el grupo R<sup>1a</sup> es preferentemente un grupo tal como y = z = 0.

Los compuestos de la invención son compuestos de fórmula (Ia) tal como se ha definido anteriormente, en la que R<sup>2</sup>, R<sup>3</sup>, R<sup>4</sup> y R<sup>5</sup>, idénticos o diferentes, se eligen entre los grupos metilo, etilo, n-propilo y n-butilo.

65 El grupo R<sup>1a</sup> es preferentemente un grupo tal que:

- $x = 1$ ,
- $y = z = 0$ ,
- $R^6 = \text{metilo}$ .

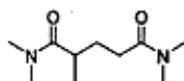
5 Un grupo del tipo  $R^{1a}$  es tal que el compuesto de fórmula  $\text{HOOC}-R^{1a}-\text{COOH}$  es el ácido 2-metilglutárico.

Preferentemente, para el compuesto:

- 10 - el grupo  $R^{1a}$  es tal que:
- $x = 1$ ,
  - $y = z = 0$ ,
  - $R^6 = \text{metilo}$ , y
- 15 -  $R^2, R^3, R^4$  y  $R^5$  son idénticos y se eligen entre los grupos metilo, etilo o n-propilo.

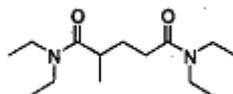
Algunos ejemplos de compuestos son los compuestos de fórmula siguiente:

20 -

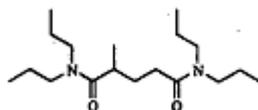


( $R^6 = \text{metilo}$ ;  $x = 1$ ,  $y = z = 0$ ;  $R^2 = R^3 = R^4 = R^5 = \text{metilo}$ )

25 -



30 ( $R^6 = \text{metilo}$ ;  $x = 1$ ,  $y = z = 0$ ;  $R^2 = R^3 = R^4 = R^5 = \text{etilo}$ ),



35 -

( $R^6 = \text{metilo}$ ;  $x = 1$ ,  $y = z = 0$ ;  $R^2 = R^3 = R^4 = R^5 = \text{n-propilo}$ ).

40 En particular, el compuesto puede ser un producto de amidificación o de trans-amidificación. En particular, éste puede estar comprendido en una mezcla de compuestos, por ejemplo, en un producto de reacción que comprende varios compuestos diferentes.

El compuesto de la invención presenta ventajosamente una temperatura de fusión menor o igual que 25 °C.

45 Se menciona que el compuesto por lo general es diferente a un compuesto de fórmula  $(\text{fenil})_2-\text{NOC}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{CH}_3)-\text{CON}-(\text{fenil})_2$ .

Composición de material que comprende el compuesto de la invención

50 El compuesto de la invención puede estar comprendido en una composición de material. Por composición del material, se entiende una composición, más o menos compleja, que comprende varios compuestos químicos. Por lo general, se puede tratar de un producto de reacción no purificado o ligeramente purificado. En particular, el compuesto de la invención se podrá aislar y/o comercializar y/o usar en forma de una composición de material que le comprende.

55 En la composición de material, el compuesto de la invención puede representar al menos un 10 % en peso. Preferentemente, se trata del compuesto principal de la composición de material. Por compuesto principal, en la presente solicitud se entiende el compuesto cuyo contenido es el más elevado, incluso si su contenido es menor que

un 50 % en peso (por ejemplo, en una mezcla de un 40 % de A, de un 30 % de B, y de un 30 % de C, el producto A es el compuesto principal). Incluso más preferentemente, el compuesto de la invención representa al menos un 50 % en peso de la composición de material, por ejemplo, de un 70 % a un 95 % en peso, e incluso de un 70 % a un 90 % en peso.

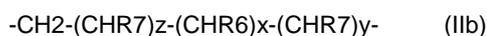
5 Como se ha indicado anteriormente, la composición de material puede ser un producto de reacción, en particular un producto de amidificación o de trans-amidificación.

10 La composición de material puede comprender en particular, además del compuesto de la invención, un producto de fórmula (Ib) siguiente:



en la que:

- 15
- $R^2$ ,  $R^3$ ,  $R^4$  y  $R^5$ , idénticos o diferentes, son tal como se han definido anteriormente,
  - $R^{1b}$  es un grupo divalente de fórmula (IIb):



20 en la que:

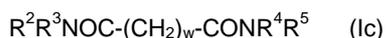
- 25
- x es un número entero mayor que 0,
  - y es un número entero medio mayor o igual que 0,
  - z es un número entero medio mayor o igual que 0,
  - $R_7^6$ , idéntico o diferente, es un grupo alquilo en  $C_1-C_6$  preferentemente en  $C_1-C_4$ , y
  - $R^7$ , idéntico o diferente, es un átomo de hidrógeno o un grupo alquilo en  $C_1-C_6$  preferentemente en  $C_1-C_4$ .

30 El grupo  $R^{1b}$  es preferentemente un grupo tal que:

- $x=1$ ,
- $y=z=0$ ,
- $R^6$  = etilo.

35 Un grupo del tipo  $R^{1b}$  es tal que el compuesto de fórmula  $HOOC-R^{1b}-COOH$  es el ácido 2-etilsuccínico.

40 La composición de material puede comprender en particular, además del compuesto de la invención, un producto de fórmula (Ic) siguiente:



en la que:

- 45
- $R^2$ ,  $R^3$ ,  $R^4$  y  $R^5$ , idénticos o diferentes, son tal como se han definido anteriormente, y
  - w es un número entero mayor que 0, preferentemente igual a 4.

Cuando  $w=4$ , el producto de fórmula  $HOOC-(CH_2)_4-COOH$  es el ácido adípico.

50 La composición de material es en particular un producto de amidificación o de trans-amidificación de una mezcla de ácido metilglutárico, ácido etilsuccínico y opcionalmente ácido adípico, o de un diéster de esta mezcla. En este caso, esta comprenderá una mezcla que comprende:

- 55
- el compuesto de la invención en el que  $R^{1a}$  es tal que el compuesto de fórmula  $HOOC-R^{1a}-COOH$  es el ácido 2-metilglutárico,
  - el producto de fórmula (Ib) en la que  $R^{1b}$  es tal que el compuesto de fórmula  $HOOC-R^{1b}-COOH$  es el ácido 2-etilsuccínico, y
  - opcionalmente el producto de fórmula (Ic) en la que  $w=4$ .

60 el contenido de producto de fórmula (Ib) en la composición de material puede ser, por ejemplo, de un 5 % a un 30 % en peso, o incluso de un 5 % a un 20 %.

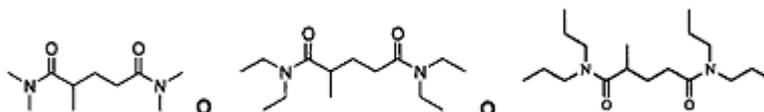
El contenido de producto de fórmula (Ic) en la composición de material puede ser, por ejemplo, nulo o menor que un 15 %, o incluso menor que un 10 %.

65

No se excluye que la composición de material comprenda otros productos distintos de los identificados anteriormente. en particular, se puede tratar de especies no convertidas en amidas, o productos de amidas diferentes a los compuestos de la invención y productos, por ejemplo diamidas, del ácido adípico de fórmula ( $R^2R^3NOC-(CH_2)_4-CONR^4R^5$ ). También se puede tratar de productos parcialmente amidificados o trans-amidificados (en los que uno de los grupos funcionales ácidos o ésteres se ha convertido en amida, con respecto a dos disponibles).

Una composición de material particularmente útil y/o práctica y/o con un acceso sencillo comprende :

- 10 - de un 70 % a un 95 % en peso del compuesto de fórmula (Ia), preferentemente de un 70 % a un 90 %, preferentemente de un 79 % a un 86 %, preferentemente del compuesto de fórmula



- 15 - de un 5 % a un 30 % en peso de un compuesto de fórmula (Ib), preferentemente de un 5 % a un 20 %, preferentemente de un 7 % a un 12 %, preferentemente de N,N,N,N-tetrametil 2-etilsuccinamida o N,N,N,N-tetraetil 2-etilsuccinamida o N,N,N,N-tetra(n-propil) 2-etilsuccinamida,  
 - opcionalmente, como máximo un 15 % en peso de un compuesto de fórmula (Ic), preferentemente como máximo un 10 %, preferentemente como máximo 8 % de otro compuesto, por ejemplo de un 2 % a un 7 %, preferentemente de N,N,N,N-tetrametiladipamida o N,N,N,N-tetraetiladipamida, o N,N,N,N-tetra(n-propil)adipamida.
- 20

El total de los porcentajes, si fuera el caso pudiendo estar presentes otros productos, debe ser de un 100 %.

- 25 La composición de material presenta ventajosamente una temperatura de fusión menor o igual que 25 °C.

Método de preparación del compuesto o de la composición de material

30 El compuesto de la invención se puede preparar con cualquier método apropiado. En particular, se preferirá realizar reacciones de amidificación o de trans-amidificación en diácidos o diésteres análogos. El experto en la materia conoce reacciones de este tipo. Estos métodos se pueden realizar de manera similar para composiciones de materias. En particular, se podrán realizar reacciones de amidificación o de trans-amidificación en mezclas de diácidos o diésteres análogos.

35 Por lo tanto, un método de preparación de un compuesto de la invención, si fuera el caso en una composición de material, comprende una etapa de amidificación o de trans-amidificación por un compuesto de fórmula  $R^2R^3NH$  y/o  $HNR^4R^5$  de un compuesto de la fórmula (I'a) siguiente:



40 el compuesto de fórmula (I'a), si fuera el caso, en mezcla con un compuesto de la fórmula (I'b) siguiente:



45 y si fuera el caso, en mezcla con un compuesto de la fórmula (I'c) siguiente:



en la que

- 50 -  $R^8$  es un átomo de hidrógeno o un alquilo en  $C_1-C_6$  preferentemente un metilo, y  
 -  $R^{1a}$  es tal como se ha definido anteriormente,  
 -  $R^{1b}$  es tal como se ha definido anteriormente, y  
 -  $w$  es tal como se ha definido anteriormente.
- 55

Los compuestos de fórmulas (I'a), (I'b), y (I'c) se consideran como diácidos o diésteres análogos respectivamente del compuesto de la invención, del producto de fórmula (Ib), y del producto de fórmula (Ic).

60 La reacción de amidificación o de trans-amidificación se puede realizar de forma continua, semicontinua, o discontinua ("lote"). Con el fin de mejorar la tasa de conversión de la reacción (tasa de conversión del ácido o de los diésteres) y/o de disminuir la cantidad de producto sin reaccionar en una composición de material y/o vía aumentar

la productividad, en particular los productos secundarios de reacción se pueden eliminar en el transcurso de esta última. Por ejemplo, por evaporación ("separación") se pueden eliminar los alcoholes formados en el transcurso de una reacción de trans-amidificación. Se observa que se puede usar un exceso de amina muy grande, una sal de amina o cualquier otro medio conocido por el experto en la materia, por ejemplo, que se describe en el libro "March's Advanced Organic Chemistry" de Michael B. Smith y Jerry March, 5ª edición, John Wiley & Sons, páginas 506-511.

La reacción puede ir seguida de etapas de filtración y/o de purificación, por ejemplo, por destilación.

Se observa que la reacción de amidificación o de trans-amidificación puede pasar a través de compuestos intermedios activos tales como los cloruros de ácidos obtenidos, por ejemplo, a partir de compuestos de fórmulas (I'a) y (I'b) por reacción con cloruro de tionilo. La separación del ácido clorhídrico, producto secundario en el transcurso de este tipo de reacción de amidificación, del medio de reacción con cualquier medio adaptado (formación de sal, destilación), constituye un motor para desplazar el equilibrio de reacción hacia la formación de la amida buscada.

Los diácidos o diésteres, en forma de mezclas para la obtención de una composición de material, se pueden obtener en particular a partir de una mezcla de compuestos de dinitrilo producidos en particular y se recuperan en el método de fabricación de adiponitrilo mediante doble hidrocianación del butadieno. Este método usado a gran escala en la industria para producir la gran mayoría del adiponitrilo consumido en el mundo se describe en numerosas patentes y libros.

La reacción de hidrocianación del butadieno conduce principalmente a la formación de dinitrilos lineales pero también a una formación de dinitrilos ramificados en la que los dos principales son el metilglutaronitrilo y el etilsuccinonitrilo.

En las etapas de separación y de purificación del adiponitrilo, los compuestos de dinitrilo ramificados se separan por destilación y se recuperan, por ejemplo, como fracción de cabeza en una columna de destilación.

Los dinitrilos ramificados se pueden transformar a continuación en diácidos o en diésteres. Uno de los métodos posibles para la transformación de los dinitrilos en diésteres corresponde a la realización de la reacción de PINNER, en el documento de patente francesa nº 1488857. En resumen, este método consiste en hacer reaccionar los compuestos de dinitrilo con un alcohol en presencia de un ácido mineral fuerte tal como el ácido sulfúrico, y a continuación hidrolizar los productos obtenidos para recuperar los diésteres por destilación. Este documento describe también un modo de realización en particular del método que consiste en hacer pasar la mezcla de los compuestos de dinitrilo y el alcohol en un baño de sales fundidas a base de diferentes sulfatos alcalinos y amonio para evitar la formación de sulfato de amonio y recuperar el amoniaco por extracción en vapor de agua.

Algunos diésteres útiles también se pueden obtener por reacción entre los compuestos de dinitrilo, agua, y un alcohol en fase gaseosa y en presencia de un catalizador sólido. La temperatura de reacción es ventajosamente mayor que la temperatura de condensación de los diésteres formados. Como catalizador, se puede usar un catalizador sólido ácido tal como por ejemplo un gel de sílice, una mezcla de sílice-alúmina, ácidos bóricos o fosfóricos soportados. También se pueden usar alúminas macroporosas tales como las que se describen en el documento de patente EP805801.

La temperatura de reacción de transformación de dinitrilos en diésteres puede estar comprendida entre 200 °C y 450 °C, preferentemente entre 230 °C y 350 °C. La creación se puede realizar con cualquier presión, de forma ventajosa comprendida entre 0,1 y 20 bares. A la salida del reactor, los vapores se pueden enfriar rápidamente a una temperatura menor o igual que 150 °C. De la mezcla obtenida, el amoniaco se puede separar por destilación, a continuación el agua y el alcohol en exceso.

Algunos diésteres útiles también se pueden obtener por reacción entre los compuestos de dinitrilo y una base mineral, para obtener sales de ácido, a continuación, neutralización de estas sales con un ácido, seguido de una esterificación con un alcohol. Un método útil se detalla en particular en la solicitud de patente francesa depositada el 9 de junio de 2006 con el nº 06 05119.

Algunos diácidos útiles se pueden obtener por reacción entre los compuestos de dinitrilo y una base mineral, para obtener sales de ácido, a continuación neutralización de estas sales con un ácido. Algunos diácidos útiles también se pueden obtener por hidrólisis ácida de compuestos de dinitrilo.

## Usos

El compuesto de la invención y/o una composición de material que le comprende que se ha descrito anteriormente, se puede usar en particular como disolvente, cosolvente y/o inhibidor de la cristalización, o como agente de coalescencia.

Por cosolvente, se entiende que otros disolventes se pueden asociar con el mismo. El uso a modo de disolvente o de cosolvente comprende en particular el uso para disolver un compuesto en una formulación, en un medio de reacción, el uso para solubilizar total o parcialmente un producto a eliminar (desengrasado, decapado), y/o para facilitar el desplegado de películas de materiales. El producto a eliminar puede ser en particular un aceite, grasas, ceras, petróleo, resinas, pintura, graffitis. Se puede usar como agente de tratamiento previo que facilita la eliminación de graffitis después de su aparición.

El compuesto de la invención y/o una composición de material que le comprende que se ha descrito anteriormente, se puede usar en particular, para las funciones indicadas anteriormente o para otras, en una formulación fitosanitaria, en una formulación de limpieza, en una formulación de decapado, en una formulación desengrasante, en la formulación de lubricantes, en una formulación de limpieza o desengrasado de textiles, en una formulación de revestimiento, por ejemplo, en una formulación de pintura, en una formulación de pigmentos o tinta, en una formulación de plástico.

El compuesto se puede usar, por ejemplo, a modo de agente de coalescencia en una formulación de pintura acuosa. Se puede usar como disolvente en una formulación de pintura no acuosa.

En particular, el compuesto se puede usar como agente desengrasante sobre superficies metálicas, por ejemplo, superficiales de herramientas, objetos manufacturados, placas de chapa, moldes, en particular de acero o de aluminio o en aleaciones de estos metales.

En particular, el compuesto se puede usar como disolvente de limpieza sobre superficies duras o superficies textiles. Se puede usar para limpieza de sitios industriales, por ejemplo lugares de explotación de petróleo o de gas, por ejemplo plataformas petrolíferas en el mar o no.

En particular, el compuesto se puede usar como disolvente de decapado de pintura o de resinas, sobre superficies de herramientas, por ejemplo, moldes de fundición, en superficies de sitios industriales (suelos, paredes, etc...).

En particular, el compuesto puede ser útil como disolvente de limpieza o decapado de herramientas de impresión.

Las formulaciones de limpieza y/o de desengrasado pueden ser en particular formulaciones para los cuidados del hogar, realizados en los hogares o en las zonas públicas (hoteles, oficinas, fábricas ....). se puede tratar de formulación para la limpieza de superficies duras como suelos, superficies de mobiliario y equipamiento de cocinas y baños, vajilla. Estas formulaciones también se pueden usar en el ámbito industrial para desengrasar productos manufacturados y/o limpiados.

El compuesto de la invención y/o una composición de material que le comprende ese descrito anteriormente, se puede usar en particular en formulaciones fitosanitarias que comprenden un producto activo sólido. A continuación se proporcionan más detalles, en los que el término "disolvente" puede hacer referencia al compuesto de la invención o una composición de material que le comprende, que se ha descrito anteriormente.

#### Uso detallado en el contexto de formulaciones fitosanitarias

La formulación fitosanitaria es en general una fórmula fitosanitaria concentrada que comprende un compuesto activo.

La agricultura usa numerosos materiales activos tales como fertilizantes o pesticidas, por ejemplo insecticidas, herbicidas o fungicidas. Se habla de productos fitosanitarios activos (o de material activo). En general, los productos fitosanitarios activos son productos en forma pura o muy concentrada. Estos se deben usar sobre explotaciones agrícolas en concentraciones bajas. Para esta finalidad, por lo general son fórmulas con otros ingredientes con el fin de permitir una dilución en peso que sea fácil para el agricultor. Se habla de formulaciones fitosanitarias. La dilución realizada por el agricultor por lo general se realiza por mezcla de la formulación fitosanitaria con agua.

Por lo tanto, las formulaciones fitosanitarias deben permitir una dilución en peso que sea fácil para el agricultor, con el fin de obtener un producto en el que el producto fitosanitario se disperse correctamente, por ejemplo, en forma de solución, emulsión, suspensión, o suspoemulsión. Las formulaciones fitosanitarias permiten de este modo el transporte de un producto fitosanitario en forma relativamente concentrada, un acondicionamiento fácil y/o una manipulación fácil para el usuario final. Se pueden usar diferentes tipos de formulaciones fitosanitarias de acuerdo con los diferentes productos fitosanitarios. Por ejemplo, se mencionan los concentrados emulsionables (Concentrados Emulsionables «EC»), las emulsiones concentradas (Emulsión en agua "EW"), las microemulsiones ("ME"), los polvos que se pueden mojar (Polvos Humectables «WP»), los gránulos dispersables en agua (Gránulos Dispersables en Agua, «WDG»). Las formulaciones que se pueden usar dependen de la forma física del producto fitosanitario (por ejemplo, sólido o líquido), y de sus propiedades fisicoquímicas en presencia de otros compuestos tales como agua o disolventes.

Después de la dilución en peso por el agricultor, por ejemplo por mezcla con agua, el producto fitosanitario se puede encontrar en diferentes formas físicas: solución, dispersión de partículas sólidas, dispersión de gotitas del producto, gotitas de disolvente en el que se disuelve el producto... Las formulaciones fitosanitarias comprenden por lo general compuestos que permiten obtener estas formas físicas. Por ejemplo, se puede tratar de tensioactivos, disolventes, soportes minerales y/o dispersantes. Muy a menudo estos compuestos no tienen un carácter activo, sino un carácter de compuesto intermedio de adyuvante para la formulación. Las formulaciones fitosanitarias pueden estar en particular en forma líquida, o en forma sólida.

Con el fin de preparar formulaciones fitosanitarias de productos fitosanitarios activos sólidos, se sabe cómo solubilizar un producto en un disolvente. La formulación fitosanitaria comprende de este modo una solución del producto en el disolvente. La formulación puede estar en forma sólida, por ejemplo en forma de polvo que se puede mojar (WP) en el que la solución se embebe en un soporte inorgánico, por ejemplo caolín y/o sílice. Como alternativa, la formulación puede estar en forma líquida, por ejemplo en forma de concentrado emulsionable (EC) que presenta una sola fase líquida transparente que comprende el disolvente el producto en solución, pudiendo formar una emulsión por adición de agua, sin agitación o con una ligera agitación. O también puede ser en forma de una emulsión concentrada (EW), turbia, cuya fase dispersa en agua comprende el disolvente y el producto en solución en el disolvente. También puede formar parte de una microemulsión (ME), transparente, cuya fase dispersa en agua comprende el disolvente y el producto en solución en el disolvente.

A menudo, ciertos compuestos activos fitosanitarios sólidos son difíciles de formular. Por ejemplo el tebuconazol es un fungicida particularmente eficaz, y de uso generalizado, en particular para el cultivo de soja. Para ciertos compuestos activos fitosanitarios, es difícil producir formulaciones concentradas, fáciles de concentrar por el agricultor, estables y sin inconvenientes (reales o percibidos) considerables en materia de seguridad, toxicidad y/o ecotoxicidad. Para algunos agentes activos, es difícil su formulación en concentraciones relativamente elevadas, con una estabilidad suficiente. En particular, es necesario evitar la aparición de cristales a baja temperatura en particular y/o después de la dilución y/o durante el almacenamiento a temperatura elevada de la composición diluida. Los cristales pueden tener efectos negativos, en particular obstruir los filtros de los dispositivos usados para propagar la composición diluida, obstruir los dispositivos de pulverización, disminuir la actividad global de la formulación, crear problemas inútiles de trámites de residuos para eliminar los cristales, y/o provocar un mal reparto del producto activo en el campo agrícola.

Las formulaciones que comprenden el disolvente presentan en particular:

- una solubilización de cantidades importantes de agentes activos,
- una ausencia de cristalización, incluso condiciones exigentes,
- una buena actividad biológica que se puede deber a una buena solvatación, y/o
- un perfil de seguridad, toxicología y/o eco-toxicología percibido como favorable.

La formulación fitosanitaria puede ser además una formulación fitosanitaria concentrada que comprende:

- a) un producto fitosanitario activo,
- b) el disolvente
- c) opcionalmente al menos un agente emulgente, preferentemente un tensioactivo, y
- d) opcionalmente agua.

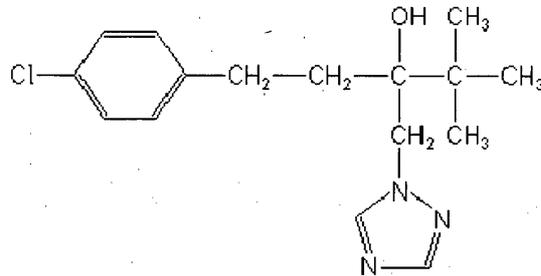
#### Producto fitosanitario activo a)

El experto en la materia conoce productos fitosanitarios activos, en particular productos no solubles en agua y sólidos. El producto fitosanitario activo puede ser en particular un herbicida, un insecticida, un acaricida, un fungicida, o un agente de eliminación de roedores ("rodenticide" en inglés) por ejemplo, un raticida.

A modo de ejemplos no limitantes de materiales activos convenientes, se pueden mencionar entre otros Ametrina, Diuron, Linuron, Clortoluron, Isoproturon, Nicosulfuron, Metamitron, Diazinon, Aclonifen, Atrazina, Clorotalonil, Bromoxinil, Heptanoato de Bromoxinil, Octanoato de Bromoxinil, Mancozeb, Maneb, Zineb, Fenmedifam, Propanil, la serie de los fenoxifenoxi, la serie de los heteroariloxifenoxi, CMPP, MCPA, 2,4-D, Simazine, los productos activos de la serie de las imidazolinonas, la familia de los organofosforados, en particular con Azinfos-etilo, Azinfos-metilo, Alacloro, Clorpirifós, Diclofop-metilo, Fdenoxaprop-p-etilo, Metoxicloro, Cipermetrina, Fenoxicarb, cimoxanilo, clorotalonilo, los insecticidas neonicotinoides, la familia de los fungicidas de triazol tales como azaconazol, bromuconazol, ciproconazol, difenoconazol, diniconazol, epoxiconazol, fenbuconazol, flusilazol, miclobutanilo, tebuconazol, triadimefon, triadimenol, estrobilurinas tales como piraclostrobina, picoxiestrobina, azoxiestrobina, famoxadona, kresoxim-metilo y trifloxiestrobina, sulfonilureas tales como bensulfuron-metilo, clorimuron-etilo, clorsulfuron, metsulfuron-metilo, nicosulfuron, sulfometuron-metilo, triasulfuron, tribenuron-metilo.

Entre esta lista se eligen los productos no hidrosolubles.

El producto fitosanitario activo se puede elegir en particular entre los azoles, preferentemente los triazoles, preferentemente el tebuconazol. Tebuconazol es la denominación habitual de un compuesto conocido por el experto en la materia, cuya fórmula es la siguiente:



5

El tebuconazol es un producto fitosanitario sólido.

A modo de triazoles diferentes del tebuconazol, se pueden mencionar en particular los compuestos siguientes: Azaconazol; bitertanol; bromuconazol; ciproconazol; diclobutrazol; difenoconazol; diniconazol; diniconazol-M; epoxiconazol; etaconazol; fenbuconazol; fluotrimazol; fluquinconazol; flusilazol; flutriafol; furconazol; furconazol-cis; hexaconazol; imibenconazol; ipconazol; metconazol; miclobutanil; penconazol; procloraz; propiconazol; protioconazol; quinconazol; estrobilurina y análogos, simeconazol; tetraconazol; triadimefon; triadimenol; triazbutil; triflumizol, triticonazol; uniconazol; uniconazol-P.

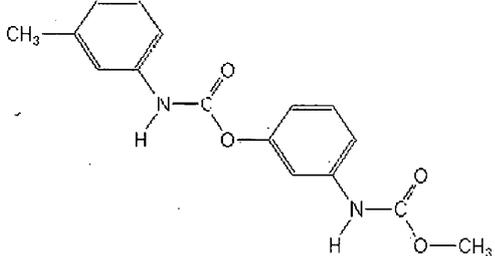
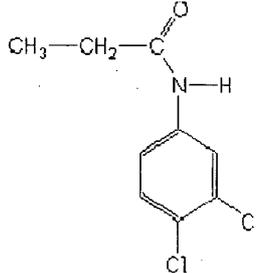
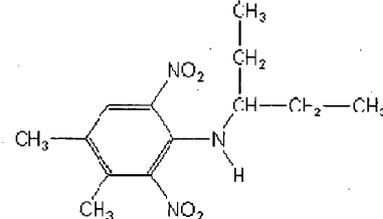
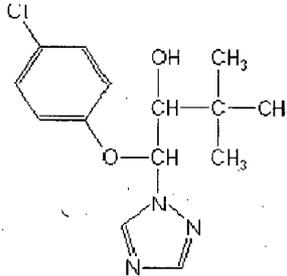
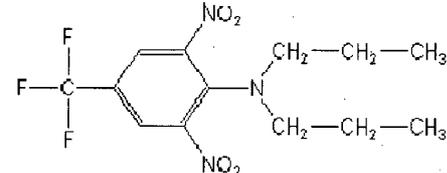
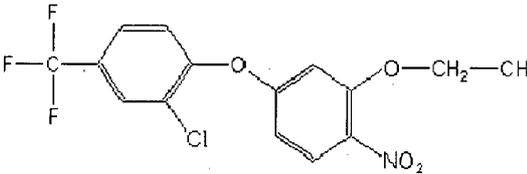
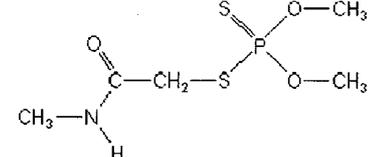
10

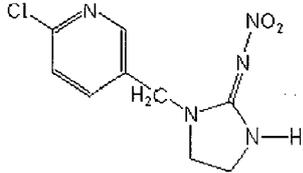
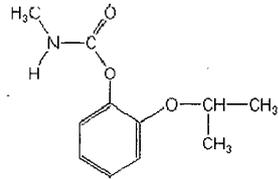
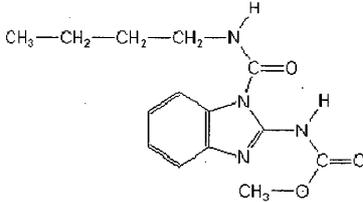
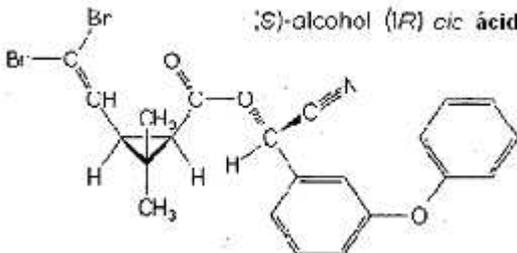
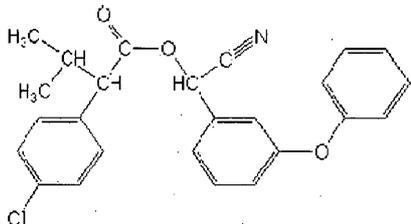
15 El producto fitosanitario activo se puede elegir en particular entre las dinitroanilinas, tales como pendimetalina o trifluralina.

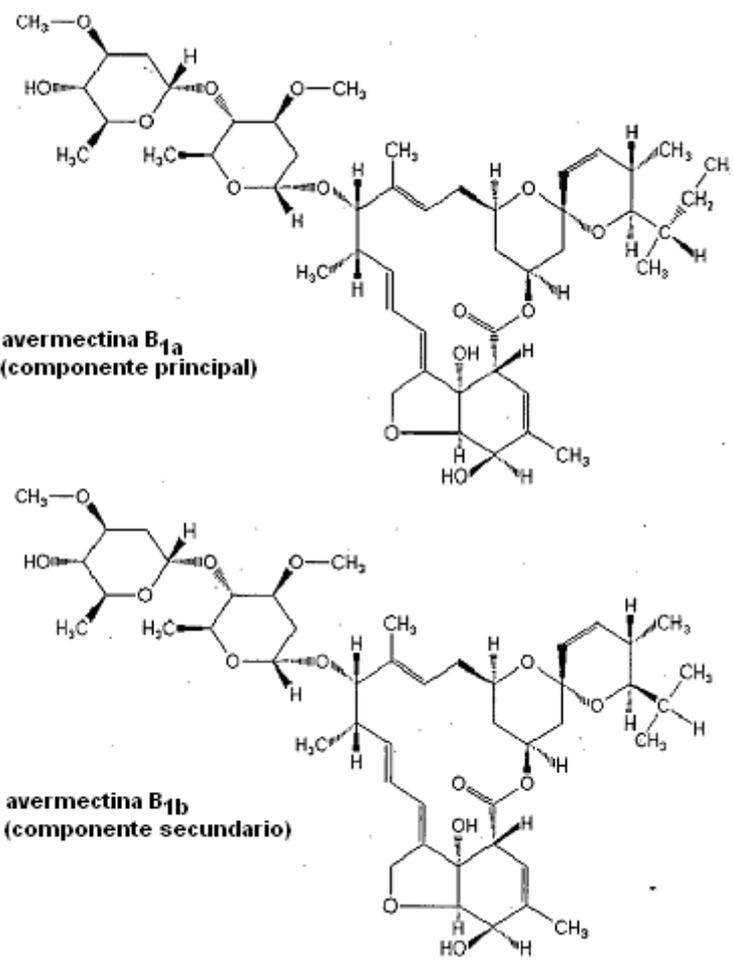
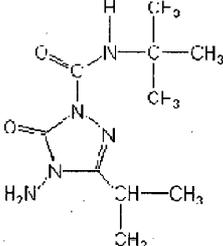
En particular se pueden preparar los productos fitosanitarios activos siguientes:

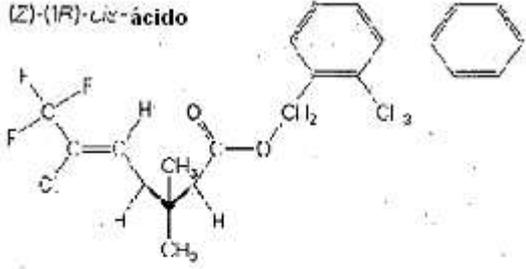
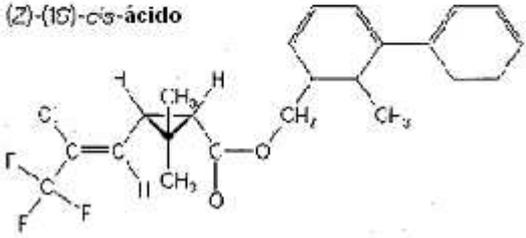
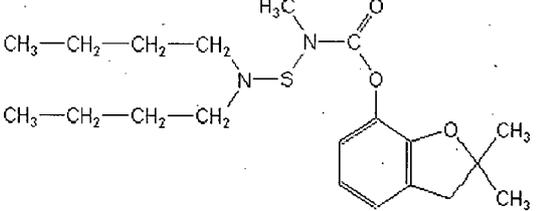
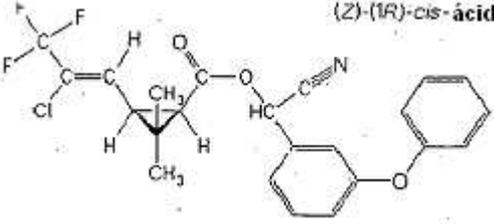
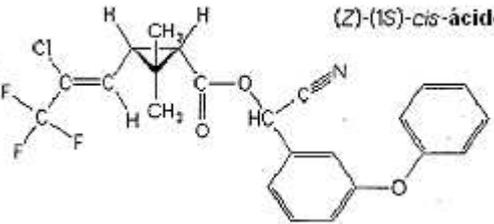
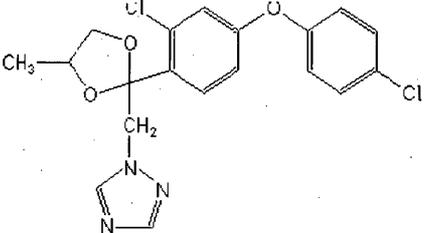
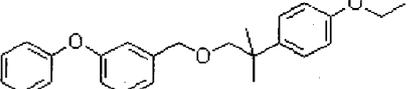
Alacloro	
Clorpirifós	
alfacipermetrina	<p>En mezcla racémica y/o en estereoisómeros aislados.</p>

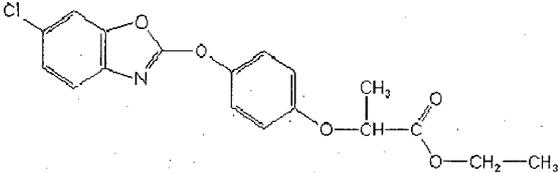
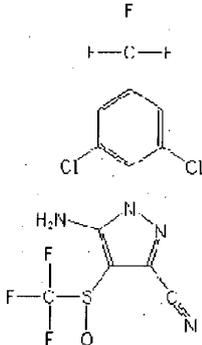
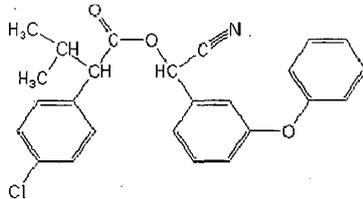
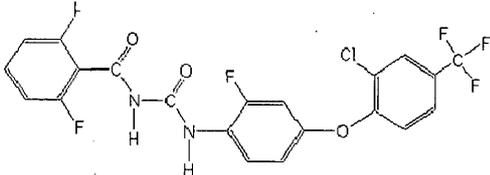
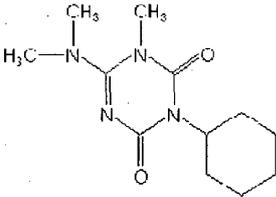
20

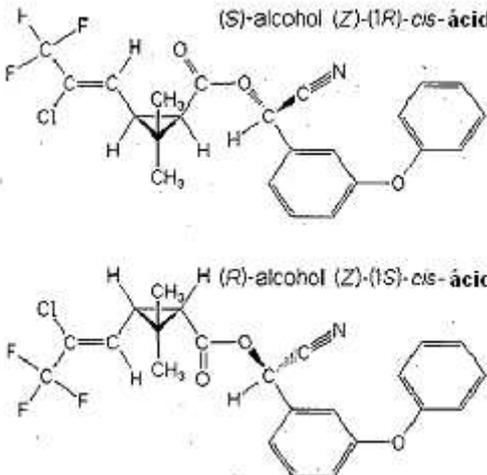
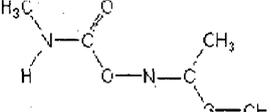
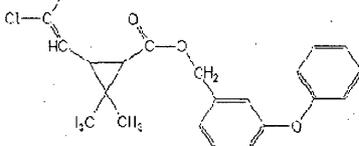
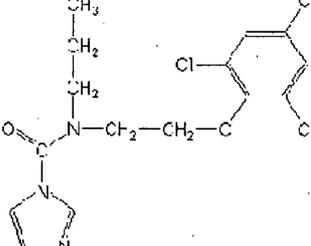
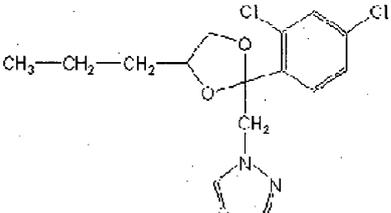
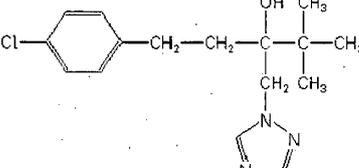
<p>Fenmedifam</p>	
<p>Propanil</p>	
<p>Pendimetalina</p>	
<p>triadimenol</p>	
<p>Trifluralina</p>	
<p>Oxifluorfen</p>	
<p>Dimetoato</p>	

<p>Imidacloprid</p>	
<p>Proxopur</p>	
<p>Benomilo</p>	
<p>Deltametrina</p>	<p><i>(S)</i>-alcohol (<i>1R</i>) cic ácido</p> 
<p>Fenvalerato</p>	

<p>Abamectina</p>	 <p><b>avermectina B<sub>1a</sub></b> <b>(componente principal)</b></p> <p><b>avermectina B<sub>1b</sub></b> <b>(componente secundario)</b></p>
<p>Amicarbazona</p>	

<p>Bifentrina</p>	<p><b>(Z)-(1R)-cis-ácido</b></p>  <p><b>(Z)-(1S)-cis-ácido</b></p> 
<p>Carbosulfan</p>	
<p>Ciflutrina</p>	<p><b>(Z)-(1R)-cis-ácido</b></p>  <p><b>(Z)-(1S)-cis-ácido</b></p> 
<p>Difenconazol</p>	
<p>Etofenprox</p>	

Fenoxapropetil	
Fipronil	
Fenvalerato	
Fluazifop-p-butil	
Flufenourón	
Hexazinona	

<p>Lambdialotrina</p>	 <p>(S)-alcohol (Z)-(1R)-cis-ácido</p> <p>(R)-alcohol (Z)-(1S)-cis-ácido</p>
<p>Metomilo</p>	
<p>Permetrina</p>	
<p>Procloraz</p>	
<p>Propiconazol</p>	
<p>Tebuconazol</p>	

El experto en la materia conoce estos productos y denominaciones. Se pueden asociar varios productos fitosanitarios activos.

5 Agente emulsionante c)

La formulación fitosanitaria puede comprender un agente emulsionante, por lo general y preferentemente un tensioactivo. Los agentes emulsionantes son agentes destinados a facilitar la puesta en emulsión o la dispersión después de la puesta en presencia de la formulación con agua, y/o para estabilizar (en el tiempo y/o de acuerdo con la temperatura) la emulsión a la dispersión, por ejemplo para evitar una sedimentación.

Los tensioactivos son compuestos conocidos, que presentan una masa molar por lo general relativamente baja, por ejemplo inferior a 1000 g/mol. El tensioactivo puede ser un tensioactivo aniónico salificado o ácido, no iónico preferentemente polialcoxilado, catiónico, anfótero (terminó que incluye también los tensioactivos zwitteriónicos). Se puede tratar de una mezcla o de una asociación de estos tensioactivos.

Como ejemplos de tensioactivos aniónicos, se pueden mencionar, sin intención de limitarse a los mismos:

- los ácidos alquilsulfónicos, los ácidos arilsulfónicos, opcionalmente sustituidos con uno o varios grupos de hidrocarburos, y cuyo grupo funcional ácido es parcial o totalmente salificado, como los ácidos alquilsulfónicos en  $C_8-C_{50}$ , más particularmente en  $C_8-C_{30}$ , preferentemente en  $C_{10}-C_{22}$ , los ácidos bencenosulfónicos, los ácidos naftalenosulfónicos, sustituidos con uno a tres grupos alquilo en  $C_1-C_{30}$ , preferentemente en  $C_4-C_{16}$ , y/o alquilenilos en  $C_2-C_{30}$ , preferentemente en  $C_4-C_{16}$ .
- los mono- o diésteres de ácidos alquilsulfosuccínicos, cuya parte alquilo, lineal o ramificado, opcionalmente sustituido con uno o varios grupos hidroxilo y/o alcoxilo, lineales o ramificados en  $C_2-C_4$  (preferentemente etoxilados, propoxilados, etopropoxilados).
- los ésteres de fosfatos elegidos más particularmente entre los que comprenden al menos un grupo de hidrocarburo saturado, insaturado o aromático, lineal o ramificado, que comprende de 8 a 40 átomos de carbono, preferentemente de 10 a 30, opcionalmente sustituidos con al menos un grupo alcoxilado (etoxilado, propoxilado, etopropoxilado). Además, comprenden al menos un grupo de éster de fosfato, mono- o diesterificado de un modo tal que se pueda tener uno o dos grupos ácidos libres o parcial o totalmente salificados. Los ésteres de fosfatos preferentes son del tipo de los mono- y diésteres del ácido fosfórico y de mono-, di- o triestirilfenol alcoxilado (etoxilado y/o propoxilado), o de mono-, di- o trialquilfenol alcoxilado (etoxilado y/o propoxilado), opcionalmente sustituido con uno a cuatro grupos alquilo ; ácido fosfórico y un alcohol en  $C_8-C_{30}$ , preferentemente en  $C_{10}-C_{22}$  alcoxilado (etoxilado o etopropoxilado); ácido fosfórico y con alcohol en  $C_8-C_{22}$ , preferentemente en  $C_{10}-C_{22}$ , no alcoxilado.
- los ésteres de sulfatos obtenidos a partir de alcoholes saturados, o aromáticos, opcionalmente sustituidos con uno o varios grupos alcoxilados (etoxilados, propoxilados, etopropoxilados), y para los que los grupos funcionales sulfatos se presentan en la forma de ácido libre, o parcial o totalmente neutralizados. Como ejemplos, se pueden mencionar los ésteres de sulfatos obtenidos más particularmente a partir de alcoholes en  $C_8-C_{20}$ , saturados o insaturados, que pueden comprender de 1 a 8 motivos alcoxilados (etoxilados, propoxilados, etopropoxilados) ; los ésteres de sulfatos obtenidos a partir del fenol polialcoxilado, sustituidos con 1 a 3 grupos hidroxicarbonados en  $C_2-C_{30}$ , saturados o insaturados, y en los que el número de motivos alcoxilados está comprendido entre 2 y 40 ; los ésteres de sulfatos obtenidos a partir de mono-, di- o triestirilfenol polialcoxilados en los que el número de motivos alcoxilados varía de 2 al 40.

Los tensioactivos aniónicos pueden estar en forma ácida (estos son potencialmente aniónicos), o en una forma parcial o totalmente salificada, con un contraión. El contraión puede ser un metal alcalino, tal como sodio o potasio, un alcalinotérreo, tal como calcio, o incluso un ión amonio de fórmula  $N(R)_4^+$  en la que R, idénticos o diferentes, representan un átomo de hidrógeno o un radical alquilo en  $C_1-C_4$  opcionalmente sustituido con un átomo de oxígeno.

Como ejemplos de tensioactivos no iónicos, se pueden mencionar, sin intención de limitarse a los mismos:

- los fenoles polialcoxilados (etoxilados, propoxilados, etopropoxilados) sustituidos con al menos un radical alquilo en  $C_4-C_{20}$ , preferentemente en  $C_4-C_{12}$ , o sustituidos con al menos un radical alquilarilo cuya parte alquilo está en  $C_1-C_6$ . De forma más particular, el número total de motivos alcoxilados está comprendido entre 2 y 100. Como ejemplos, se pueden mencionar los mono-, di- o tri (feniletilo) fenoles polialcoxilados, o los nonilfenoles polialcoxilados. Entre los di- o triestirilfenoles etoxilados y/o propoxilados, sulfatados y/o fosfatados, se pueden mencionar, di-(fenil-1 etil)fenol etoxilado, que contiene 10 motivos oxietilenados, di-(fenil-1 etil)fenol etoxilado, que contiene 7 motivos oxietilenados, di-(fenil-1 etil)fenol etoxilado sulfatado, que contiene 7 motivos oxietilenados, tri-(fenil-1 etil)fenol etoxilado, que contiene 8 motivos oxietilenados, tri-(fenil-1 etil)fenol etoxilado, que contiene 16 motivos oxietilenados, tri-(fenil-1 etil)fenol etoxilado sulfatado, que contiene 16 motivos oxietilenados, tri-(fenil-1 etil)fenol etoxilado, que contiene 20 motivos oxietilenados, tri-(fenil-1 etil)fenol etoxilado sulfatado, que contiene 16 motivos oxietilenados.
- los alcoholes o los ácidos grasos en  $C_6-C_{22}$ , polialcoxilados (etoxilados, propoxilados, etopropoxilados). El número de motivos alcoxilados está comprendido entre 1 y 60. La expresión ácido graso etoxilado también incluye tanto los productos obtenidos por etoxilación de un ácido graso con óxido de etileno como los obtenidos por esterificación de un ácido graso con un polietilenglicol.
- los triglicéridos polialcoxilados (etoxilados, propoxilados, etopropoxilados) de origen vegetal o animal. por lo tanto, son adecuados los triglicéridos obtenidos de manteca de cerdo, sebo, aceite de cacahuete, aceite de mantequilla, aceite de semilla de algodón, aceite de linaza, aceite de oliva, aceite de palma, aceite de pepitas de uva, aceite de pescado, aceite de soja, aceite de ricino, aceite de colza, aceite de copra, aceite de nuez de coco,

y que comprenden un número total de motivos alcoxilados comprendido entre 1 y 60. La expresión triglicérido etoxilado también se refiere tanto a los productos obtenidos por etoxilación de un triglicérido con óxido de etileno como a los obtenidos por transesterificación de un triglicérido con un polietilenglicol.

- los ésteres de sorbitán opcionalmente polialcoxilados (etoxilados, propoxilados, etopropoxilados), más particularmente los ésteres de sorbitol ciclado de ácidos grasos de C<sub>10</sub> a C<sub>20</sub> tales como ácido laúrico, ácido esteárico o ácido oleico, y que comprenden un número total de motivos alcoxilados comprendidos entre 2 y 50.

Algunos emulsionantes útiles son en particular los productos siguientes, todos comercializados por Rhodia:

- Soprophor TSP/724: tensioactivo a base de triestirilfenol etopropoxilado
- Soprophor 796/O: tensioactivo a base de triestirilfenol etopropoxilado
- Soprophor CY 8: tensioactivo a base de triestirilfenol etoxilado
- Soprophor BSU: tensioactivo a base de triestirilfenol etoxilado
- Alkamuls RC: tensioactivo a base de aceite de ricino etoxilado
- Alkamuls OR/36: tensioactivo a base de aceite de ricino etoxilado
- Alkamuls T/20: tensioactivo a base de un éster de sorbitán

La formulación comprende de forma ventajosa al menos un 4 %, preferentemente al menos un 5 %, preferentemente al menos un 8 %, en peso de materia seca, de al menos un tensioactivo c).

Se menciona que el disolvente puede estar asociado a un tensioactivo aromático y/o no aromático.

#### Otros detalles con respecto a la formulación fitosanitaria

- La formulación fitosanitaria, concentrada, no comprende cantidades importantes de agua. por lo general, el contenido de agua es inferior a un 50 % en peso, de forma ventajosa inferior a un 25 % en peso. Por lo general será inferior a un 10 % en peso.

- La formulación es preferentemente una formulación líquida, por ejemplo, en forma de un concentrado emulsionable (EC), de una emulsión concentrada (EW) o de una microemulsión (ME). En este caso, comprende preferentemente menos de 500 g/l de agua, más preferentemente menos de 250 g/l. por lo general, será inferior a 100 g/l.

Las formulaciones pueden comprender de forma ventajosa:

- a) de un 4 % a un 60 %, preferentemente de un 10 % a un 50 %, del producto fitosanitario, en peso de material activo,
- b) de un 10 % a un 92 %, preferentemente de un 20 % a un 80 %, del disolvente, en peso,
- c) de un 4 % a un 60 %, preferentemente de un 5 % a un 50 %, preferentemente de un 8 % a un 25 %, en peso de materia seca, de un emulsionante, preferentemente de un tensioactivo,
- d) de un 0 % a un 10 % en peso de agua.

No se excluye la realización de formulaciones sólidas, por ejemplo, formulaciones en las que un líquido que comprende el producto fitosanitario utilizado en el disolvente, está soportado por un mineral y/o disperso en una matriz sólida.

La formulación puede comprender, por supuesto, otros ingredientes (u "otros aditivos") distintos del producto fitosanitario activo, el disolvente o disolventes, el agente o agentes emulsionantes opcionales y el agua opcional. Puede comprender en particular agentes de modificación de la viscosidad, agentes antiespumantes, en particular agentes antiespumantes siliconados, agentes anti-rebote, agentes anti-lixiviación, cargas inertes, en particular cargas minerales, agentes anticongelantes...

En particular, las formulaciones pueden incluir aditivos, dichos otros aditivos no entrando en la definición de los productos a), b), o c), tales como:

- otros disolventes, generalmente en baja cantidad, por ejemplo en cantidad inferior a la cantidad de los disolventes b1), b2) y b3), es decir, en cantidad inferior al disolvente del sistema de disolvente que está presente en la cantidad más baja. No se entiende que otro disolvente forme parte del sistema de disolvente. Como ejemplos de otros disolventes, se mencionan, en particular, los disolventes de la familia de los fosfatos, fosfonatos si son de fosfinas tales como TEBP, TBP, TEPO, DBBP. También se mencionan las alquildimetilamidas en las que el alquilo está en C<sub>6</sub>-C<sub>18</sub>, en particular las comercializadas con el nombre comercial Genagen. También se mencionan los lactatos de ésteres, en particular los comercializados con el nombre comercial Purasolv. También se mencionan los ésteres metálicos de ácidos grasos, en particular los comercializados con el nombre comercial Phytorobe. También se mencionan los diésteres de diácidos ("DiBasic Esters" en inglés), en particular los comercializados con el nombre comercial Rhodia con los nombres comerciales Rhodiasolv RPDE, y Rhodiasolv DIB. También se mencionan cortes de hidrocarburos, amidas cíclicas, lactonas.

- inhibidores de la cristalización. Se puede tratar de disolventes mencionados anteriormente. también se puede tratar de ácidos grasos o de alcoholes grasos no polialcoxilados. Por ejemplo, se menciona el producto Alkamuls OL700.

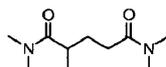
5 Se pueden realizar métodos clásicos de preparación de formulaciones fitosanitarias o de mezclas de disolventes. Se pueden realizar simplemente por mezcla de los componentes.

10 La formulación fitosanitaria concentrada está destinada a su propagación sobre un campo cultivado o por cultivar, por ejemplo un campo de soja, lo más a menudo después de dilución en agua, para obtener una composición diluida. La dilución por lo general la realiza el agricultor, directamente en un depósito ("tanque de mezcla"), por ejemplo en el depósito de un dispositivo destinado a propagar la composición. No se excluye que el agricultor añada otros productos fitosanitarios, por ejemplo fungicidas, herbicidas, pesticidas, insecticidas, fertilizantes. Por lo tanto, la formulación se puede usar para preparar una composición del producto fitosanitario activo diluida en agua, por mezcla de al menos una parte en peso de formulación concentrada con al menos 10 partes de agua, preferentemente menos de 1000 partes. La tasa de dilución y las cantidades a aplicar en el campo dependen por lo general del producto fitosanitario y de la dosis que se desea para tratar el campo; esto no puede determinar el agricultor.

20 A la vista de los ejemplos que se indican a continuación, podrán aparecer otros detalles o ventajas, sin carácter limitante.

### Ejemplos

25 Ejemplo 1 - Preparación de una composición de material que comprende un 80-90 % en peso de N,N,N,N-tetrametil 2-metilglutaramida de la fórmula siguiente:



30 Etapa 1 preliminar: preparación de la mezcla de ácidos

Producto de partida: "MGN": mezcla de dinitrilos de la siguiente composición en peso :

Metil-glutaronitrilo (MGN):	84,2 %
Etilo-succinonitrilo (ESN):	11 %
Adiponitrilo (AdN):	4 %

35 El complemento para un 100 % corresponde diferentes impurezas que no comprenden grupos funcionales nitrilo.

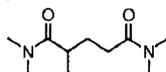
40 Se mezcla MGN (10,8 g, 0,1 moles) con una solución acuosa de KOH al 25 % en peso (134 g), a reflujo, durante 19 horas. El medio resultante es homogéneo. Se lava con t-BuOMe (100 ml), a continuación se enfría a 0 °C, a continuación se acidifica con 50 ml de una solución acuosa de HCl al 37 % (pH 2). El diácido obtenido se extrae con acetato de etilo (3 veces con 50 ml). Las fases orgánicas se combinan y se secan con MgSO<sub>4</sub>, se filtran y se evaporan. Se obtienen 14,4 g de producto sólido (temperatura de fusión 76-78 °C).

Etapa 2: Conversión en amidas

45 En atmósfera de nitrógeno, en un matraz de tres bocas de 3000 ml de fondo redondo se cargan 750 ml de tolueno y trietilamina (260 ml, 4,47 mol), y se enfría a -5 °C con la ayuda de un baño de hielo y NaCl. Primero se añade la dietilamina (500 ml, 7,542 mol, 2,1 equivalentes) a esta temperatura, a continuación se añaden gota a gota 329 g de una mezcla de ácido 2-metilglutárico (84,6 % en peso de la mezcla), ácido 2-etilsuccínico (11 % en peso de la mezcla) y ácido adípico (4,1 % en peso de la mezcla) en solución en 750 ml de tolueno durante una hora. Una vez que la adición termina, la mezcla se diluye con la ayuda de 300 ml de tolueno, el medio se deja calentar hasta temperatura ambiente, y se mezcla durante 12 horas. a continuación, la sal se filtra y se lava con acetato de etilo. Las soluciones orgánicas (obtenidas de la filtración y el lavado) se combinan y se concentran a presión reducida para obtener 378 g del producto en bruto (aceite de color amarillo). Se destila (120 °C-140 °C, 15 Pa) y se obtienen 352 g de un aceite de color amarillo que comprende (análisis por cromatografía en fase gaseosa) un 86,3 % en peso de N,N,N,N-tetrametil 2-metilglutaramida, un 2,2 % de N,N,N,N-tetrametil-adipamida, y con 6,7 % de N,N,N,N-tetrametil 2-metilglutaramida.

55 El rendimiento es de un 92 %.

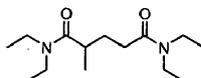
Ejemplo 2 - Preparación de una composición de material que comprende más de un 98 % en peso de N,N,N,N-tetrametil 2-metilglutaramida de la fórmula siguiente:



60

Una mezcla de ácido 2-metilglutárico (15 g, 100 mmoles) y de 50 ml de cloruro de tionilo se calienta a 60 °C durante 5 horas. A continuación, el exceso de cloruro de tionilo se elimina por evaporación al vacío. El líquido residual se diluye en 100 ml de tolueno anhidro, a continuación la solución resultante se introduce gota a gota durante 45 minutos en el reactor de tres bocas que comprende de trietilamina (28,3 ml, 200 mmoles) y dimetilamina (20 ml, 1,5 equivalentes), a aproximadamente 0 °C. A continuación, el medio se deja a calentar hasta temperatura ambiente, y se mezcla durante 6 horas. A continuación se añaden 50 ml de acetato de etilo; como resultado aparece un sólido que se filtra y se lava con la ayuda de 50 ml de acetato de etilo. Las soluciones orgánicas (obtenidas de la filtración y el lavado) se combinan y se concentran para obtener 20 g del producto en bruto (aceite de color amarillo). El producto en bruto se purifica por destilación al vacío para obtener 13,63 g de N,N,N,N-tetraetil 2-metilglutaramida. La pureza es de un 98,3 %, el rendimiento es de un 67 %.

Ejemplo 3 - Preparación de una composición de material que comprende un 80-90 % en peso de N,N,N,N-tetraetil 2-metilglutaramida de la fórmula siguiente:



Producto de partida: "MGN": mezcla de dinitrilos de la siguiente composición en peso :

Metil-glutaronitrilo (MGN):	84,2 %
Etilo-succinonitrilo (ESN):	11 %
Adiponitrilo (AdN):	4 %

El complemento para un 100 % corresponde diferentes impurezas que no comprenden grupos funcionales nitrilo.

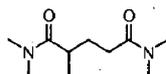
Etapa 1

Se mezcla MGN (10,8 g, 0,1 moles) en una solución acuosa de KOH al 25 % en peso (134 g), a reflujo, durante 19 horas. El medio resultante es homogéneo. Se lava con t-BuOMe (100 ml), a continuación se enfría a 0 °C, a continuación se acidifica con 50 ml de una solución acuosa de HCl al 37 % (pH 2). El diácido obtenido se extrae con acetato de etilo (3 veces con 50 ml). Las fases orgánicas se combinan y se secan con MgSO<sub>4</sub>, se filtran y se evaporan. Se obtienen 14,4 g de producto sólido (temperatura de fusión 76-78 °C).

Etapa 2: Conversión en amidas

Se calientan 200 g de una mezcla de ácido 2-metilglutárico (84,6 % en peso de la mezcla), ácido 2-etilsuccínico (11 % en peso de la mezcla) y ácido adípico (4,1 % en peso de la mezcla) y 650 ml de cloruro de tionilo en mezcla durante 5 horas a 60 °C. A continuación se elimina el exceso de cloruro de tionilo por evaporación con vacío suave. El líquido residual se diluye en 500 ml de tolueno anhidro, a continuación la solución resultante se introduce gota a gota durante 60 minutos en el reactor de tres bocas que comprende 500 ml de tolueno anhidro, 425 ml de dimetilamina y 400 ml de trietilamina, a aproximadamente 5 °C. Se mezcla durante 12 horas para realizar la reacción. A continuación, se añade 1 l de acetato de etilo y la sal se filtra y se lava con la ayuda de 800 ml de acetato de etilo. El filtrado se concentra parcialmente hasta 500 ml y a continuación se lava con 1 l de una solución saturada de NaHCO<sub>3</sub>. Después de decantación, la fase acuosa se extrae con 500 ml de acetato de etilo. Las fases orgánicas se combinan y se concentran para obtener 279 g de producto bruto. Se destila a 140 °C alto vacío y se obtienen 205 g de producto final que es una mezcla que comprende principalmente (análisis por cromatografía en fase gaseosa) un 85,3 % en peso de N,N,N,N-tetraetil 2-metilglutaramida, un 2,25 % de N,N,N,N-tetraetil-adipamida, y un 5,99 % de N,N,N,N-tetraetil- 2-etilsuccinamida.

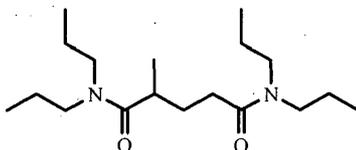
Ejemplo 4 - Preparación de una composición de material que comprende más de un 98 % en peso de N,N,N,N-tetraetil 2-metilglutaramida de la fórmula siguiente:



Una mezcla de ácido 2-metilglutárico (80 g, 0,542 moles) y 260 ml de cloruro de tionilo (424 g, 3,56 moles) se calienta a 60 °C durante 5 horas. A continuación, el exceso de cloruro de tionilo se elimina por evaporación al vacío. El líquido residual se diluye en 200 ml de tolueno anhidro, a continuación la solución resultante se introduce gota a gota durante 60 minutos en el reactor de tres bocas que comprende 200 ml de tolueno, trietilamina (160 ml, 116,2 g, 1,14 moles) y dietilamina (170 ml, 115,6 g, 1,58 moles), a aproximadamente 0 °C. A continuación, el medio se deja a calentar hasta temperatura ambiente, y se mezcla durante 6 horas. Después de finalizar la reacción (seguido por análisis de HPLC), se añaden 500 ml de acetato de etilo; como resultado aparece un sólido que se filtra y se lava con la ayuda de 250 ml de acetato de etilo. El filtrado se concentra hasta 500 ml y a continuación se lava con 500 ml

de una solución acuosa a 0,2 M de NaOH. Después de la decantación, la fase acuosa se lava con la ayuda de 250 ml de acetato de etilo. Las fases orgánicas (obtenidas de la filtración y el lavado) se combinan y se concentran para obtener 110 g de producto en bruto. Se destila a 158 °C a presión de 3 mbares para obtener 93,5 g de N,N,N,N-tetraetil-2-metilglutaramida. La pureza es de un 98,2 %, el rendimiento es de un 66 %.

Ejemplo 5- Preparación de una composición de material que comprende un 80-95 % en peso de N,N,N,N-tetra(n-propil)-2-metilglutaramida:



Producto de partida: "MGN": mezcla de dinitrilos de la siguiente composición en peso :

Metil-glutaronitrilo (MGN):	84,2 %
Etilo-succinonitrilo (ESN):	11 %
Adiponitrilo (AdN):	4 %

El complemento para un 100 % corresponde diferentes impurezas que no comprenden grupos funcionales nitrilo.

Etapa 1

Se prepara una mezcla de diácidos que comprende ácido 2-metilglutárico (84,6 % en peso de la mezcla), ácido 2-etilsuccínico (11 % en peso de la mezcla) y ácido adípico (4,1 % en peso de la mezcla) como se ha indicado para la etapa 1 del ejemplo 3.

Etapa 2

La mezcla de diácidos, desvolatilizada (600 g, 4,106 moles) se mezcla con 1210 ml de cloruro de tionilo (1973,5 g, 16,423 moles) y se calienta a 60 °C durante 4 horas. A continuación, el exceso de cloruro de tionilo se elimina por evaporación al vacío para obtener 1446 g de producto en bruto. Después de la destilación (86/87 °C - 350Pa) se obtienen 1256 g de dicloruro (rendimiento de un 83,6 % para esta primera etapa). Esta etapa se repite una segunda.

El dicloruro (850 g, 4,644 moles) se diluye en 500 ml de tolueno anhidro, a continuación la solución resultante se introduce gota a gota durante 180 minutos en el reactor de tres bocas que comprende 4000 ml de tolueno, trietilamina (1175 ml, 853,1 g, 11,610 moles) y dietilamina (1780 ml, 1317,2 g, 13,017 moles), a aproximadamente 0-10 °C. A continuación se deja calentar el medio hasta temperatura ambiente, y se mezcla durante 4 horas. el medio se filtra y el sólido se lava con acetato de etilo. Los filtrados se combinan y se evaporan al vacío. Al residuo se le añaden 2000 ml de solución saturada de NaHCO<sub>3</sub>. La mezcla obtenida se separa y la fase acuosa con el acetato de etilo (1000 ml x 6). Las fases orgánicas se combinan, se secan sobre sulfato sódico y a continuación se evaporan al vacío. Se obtienen 1150 g de producto final después de destilación al vacío (el rendimiento es de un 78,6 % con respecto al dicloruro).

Ejemplos 6 a 10 - Formulaciones fitosanitarias

Al mezclar los ingredientes, se preparan formulaciones de diversos agentes activos fitosanitarios, de tipo concentrado emulsionable (EC).

Las formulaciones comprenden:

- el agente activo, en cantidad en peso (de material activo) indicados en la tabla que sigue a continuación,
- 10 % en peso del tensioactivo Alkamuls RC
- y, como disolvente, el resto del compuesto o composición de material de los ejemplos.

Los ejemplos 11.1 a 11.3 son ejemplos comparativos en los que como disolvente se usa Rhodiasolv ADMA10, Rhodia (zona de Asia Pacífico): Disolvente de alquildimetilamida.

Se realizan los ensayos siguientes:

- Observación visual a 25 °C - Se anota el aspecto de la formulación y se identifica opcionalmente la presencia de cristales

## ES 2 555 627 T3

- Observación visual a 0 °C - La formulación se coloca durante 7 días para 0 °C y se anota el aspecto de la formulación y se identifica opcionalmente la presencia de cristales (ensayo CIPAC MT39)
- Observación visual a 0 °C con nucleación: Se introduce un cristal del material activo en la formulación habiendo pasado 7 días a 0 °C para nucleación, y se coloca de nuevo la formulación durante 7 días a 0 °C. Se anota el aspecto de la formulación y se identifica opcionalmente la presencia de cristales.

5

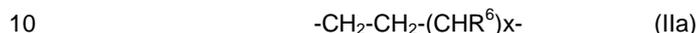
Ejemplo	Disolvente	Agente activo	Aspecto a 25 °C	Aspecto a 0 °C	Aspecto a 0 °C con nucleación
6.1	Ejemplo 1	Clorpirifós - 40 %	Transparente	Transparente	/
6.2	Ejemplo 1	Fastac -10 %	Transparente	Transparente	Transparente
6.3	Ejemplo 1	Propanil - 36 %	Transparente	Transparente	Transparente
6.4	Ejemplo 1	Tebuconazol - 25 %	Transparente	Transparente	Transparente
6.5	Ejemplo 1	Oxifluorfen - 22 %	Transparente	Transparente	Transparente
7.1	Ejemplo 2	Fenmedifam - 16 %	Transparente	Transparente	Transparente
7.2	Ejemplo 2	Propanil - 36 %	Transparente	Transparente	Transparente
7.3	Ejemplo 2	Tebuconazol - 25 %	Transparente	Transparente	Transparente
7.4	Ejemplo 2	Oxifluorfen - 22 %	Transparente	Transparente	Transparente
7.5	Ejemplo 2	Propuxur - 20 %	Transparente	Transparente	Transparente
8.1	Ejemplo 3	Tebuconazol - 25 %	Transparente	Transparente	Transparente
8.2	Ejemplo 3	Propuxur - 20 %	Transparente	Transparente	Transparente
9.1	Ejemplo 4	Fenmedifam - 16 %	Transparente	Transparente	Transparente
9.2	Ejemplo 4	Propanil - 36 %	Transparente	Transparente	Transparente
9.3	Ejemplo 4	Tebuconazol - 25 %	Transparente	Transparente	Transparente
9.4	Ejemplo 4	Oxifluorfen - 22 %	Transparente	Transparente	Transparente
9.5	Ejemplo 4	Propuxur - 20 %	Transparente	Transparente	Transparente
10.1	Ejemplo 5	Pendimetalina - 33 %	Transparente	Transparente	/
10.2	Ejemplo 5	Triadimenol - 23 %	Transparente	Transparente	Transparente
11.1C	Rhodiasolv® ADMA 10 (comparativo)	Oxifluorfen - 22 %	Transparente	Transparente	Cristales
11.2C	Rhodiasolv® ADMA 10 (comparativo)	Pendimetalina - 33 %	Transparente	Cristales	Cristales
11.3C	Rhodiasolv® ADMA 10 (comparativo)	Triadimenol - 23 %	Transparente	Transparente	Cristales

## REIVINDICACIONES

1. Compuesto de la fórmula (Ia) siguiente :



en la que  $R^2$ ,  $R^3$ ,  $R^4$  y  $R^5$ , idénticos o diferentes, son grupos alquilo lineales en  $C_1-C_4$ , caracterizado por que  $R^{1a}$  es un grupo divalente de fórmula (IIa) :



en la que :

- 15
- x es un número entero mayor que 0, y
  - $R^6$ , idéntico o diferente, es un grupo alquilo en  $C_1-C_6$ .

2. Compuesto de acuerdo con la reivindicación 1, caracterizado por que  $R^2$ ,  $R^3$ ,  $R^4$  y  $R^5$ , idénticos o diferentes, se eligen entre los grupos metilo, etilo, n-propilo y n-butilo.

20 3. Compuesto de acuerdo con una de las reivindicaciones precedentes, caracterizado por que en el grupo  $R^{1a}$   $x = 1$  y  $R^6 =$  metilo.

25 4. Compuesto de acuerdo con una de las reivindicaciones precedentes, caracterizado por que está comprendido en una composición de material, en la que representa al menos un 10 % en peso, preferentemente al menos un 50 % en peso.

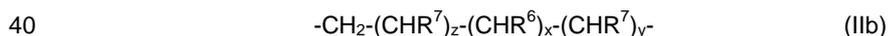
5. Compuesto de acuerdo con la reivindicación 4, caracterizado por que la composición de material es un producto de amidificación o de trans-amidificación.

30 6. Compuesto de acuerdo con una de las reivindicaciones 4 o 5, caracterizado por que la composición de material comprende además un producto de la fórmula (Ib) siguiente :



35 en la que:

- $R^2$ ,  $R^3$ ,  $R^4$  y  $R^5$ , idénticos o diferentes, son tal como se han definido en una de las reivindicaciones 1 o 2,
- $R^{1b}$  es un grupo divalente de fórmula (IIb):



en la que:

- 45
- x es un número entero mayor que 0,
  - y es un número entero medio mayor o igual que 0,
  - z es un número entero medio mayor o igual que 0,
  - $R^6$ , idéntico o diferente, es un grupo alquilo en  $C_1-C_6$  preferentemente en  $C_1-C_4$ , y
  - $R^7$ , idéntico o diferente, es un átomo de hidrógeno o un grupo alquilo en  $C_1-C_6$  preferentemente en  $C_1-C_4$ .

50 7. Compuesto de acuerdo con la reivindicación 6, caracterizado por que en el grupo  $R^{1b}$ :

- x = 1,
- y = z = 0,
- $R^6 =$  etilo.

55 8. Compuesto de acuerdo con una de las reivindicaciones 4 a 7, caracterizado por que la composición de material es un producto de amidificación o de trans-amidificación de una mezcla de ácido metilglutámico y ácido etilsuccínico, o de un diéster de esta mezcla.

60 9. Compuesto de acuerdo con una de las reivindicaciones 6 o 7, caracterizado por que la composición de material comprende :

- 65
- de un 70 % a un 95 % en peso del compuesto de fórmula (Ia)
  - de un 5 % a un 30 % en peso de un compuesto de fórmula (Ib) y
  - opcionalmente, como máximo un 15 % en peso de otro compuesto.

10. Compuesto de acuerdo con una de las reivindicaciones precedentes caracterizado por que presenta una temperatura de fusión, si fuera el caso, en una composición de material tal como se define en una de las reivindicaciones 4 a 9, menor o igual que 25 °C.

5 11. Método de preparación de un compuesto de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 10, si fuera el caso, en una composición de material tal como se define en una de las reivindicaciones 4 a 9, que comprende una etapa de amidificación o de trans-amidificación por un compuesto de fórmula  $R^2R^3NH$  y/o  $HNR^4R^5$  de un compuesto de la fórmula (I'a) siguiente :



El compuesto de fórmula (I'a), si fuera el caso, en mezcla con un compuesto de la fórmula (I'b) siguiente:



en la que

- $R^8$  es un átomo de hidrógeno o un alquilo en  $C_1-C_6$  preferentemente un metilo, y
- $R^{1a}$  es tal como se define en una de las reivindicaciones 1 o 3,
- 20 -  $R^{1b}$  tal como se define en una de las reivindicaciones 6 o 7.

12. Uso del compuesto de fórmula (I'a) tal como se define en una de las reivindicaciones 1 a 10 como agente de coalescencia, disolvente, cosolvente y/o inhibidor de la cristalización.

25 13. Uso del compuesto de fórmula (I'a) tal como se define en una de las reivindicaciones 1 a 10, en una formulación fitosanitaria, en una formulación de limpieza, en una formulación de decapado, en una formulación desengrasante, en una formulación de lubricantes o textiles, en una formulación de revestimiento, en una formulación de pigmentos o tinta, en una formulación de plástico.