

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 557 597**

51 Int. Cl.:

C07C 233/05	(2006.01) A01P 11/00	(2006.01)
C11D 7/50	(2006.01) A01P 13/00	(2006.01)
A01N 25/02	(2006.01) A01P 21/00	(2006.01)
C09D 7/12	(2006.01)	
C09D 11/00	(2014.01)	
C08K 5/20	(2006.01)	
C10M 133/16	(2006.01)	
C11D 3/43	(2006.01)	
A01P 3/00	(2006.01)	
A01P 7/04	(2006.01)	

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **21.09.2009** **E 09783247 (1)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **21.10.2015** **EP 2328862**

54 Título: **Producto que comprende diamidas, método de preparación y usos**

30 Prioridad:

22.09.2008 FR 0805188

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

27.01.2016

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

GUGLIERI, MASSIMO

74 Agente/Representante:

ISERN JARA, Jorge

ES 2 557 597 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

Producto que comprende diamidas, método de preparación y usos

5 La presente invención tiene como objeto nuevos productos que comprenden compuestos de diamida, usos de los productos y al menos un método de preparación. Estos productos se pueden usar en particular como disolventes, por ejemplo en formulaciones fitosanitarias.

10 La industria usa numerosos productos químicos a modo de 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 investigando nuevos compuestos que permitan variar u optimizar los productos y métodos en los que se van a usar 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 peligrasidad.

20 Se conoce el uso de las dialquilamidas como disolventes. Se trata del producto de fórmula R-CONMe₂ en la que R es un grupo hidrocarburo tal como un alquilo, por lo general en C₆-C₃₀. 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 Rhodiasolv® DIB por la compañía Rhodia.

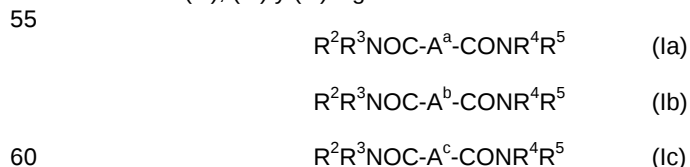
30 Los documentos de patente US 3288794 y US 3417114 describen compuestos de diamida de ácidos dicarboxílicos lineales de fórmula HOOC-(CH₂)_z-COOH tales como el ácido adípico (z = 4), ácido glutárico (z = 3), ácido succínico (z = 2). Estos compuestos son sólidos, los puntos de fusión son del orden de 80 °C. Por lo tanto, no se pueden usar como disolventes a temperaturas más bajas, en particular a temperatura ambiente. Además, tales temperaturas de fusión hacen que su manipulación y su uso sean difíciles e implicarían procedimientos en caliente.

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 H₂NOC-(CH₂)_z-CONH₂ 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-CH₂-CHR⁶-CONEt₂ en los que R⁶ 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 enseña el uso de los compuestos como antioxidantes, como estabilizantes para plásticos, o como compuestos intermedios de síntesis orgánica.

45 Sigue existiendo una necesidad, como se ha explicado anteriormente, de otros productos, líquidos, que se puedan usar en particular como disolventes y que puedan facilitar la manipulación y los usos, sin necesitar en gran medida procedimientos en caliente.

50 productos que comprenden al menos dos compuestos de diamida elegidos entre los compuestos de diamida de las fórmulas (Ia), (Ib) y (Ic) siguientes:



en las que:

65 - R², R³, R⁴ y R⁵, idénticos o diferentes, son grupos elegidos entre los grupos de hidrocarburo que comprenden un número medio de átomos de carbono que va de 1 a 36, saturados o insaturados, lineales o ramificados, opcionalmente cíclicos, opcionalmente aromáticos, opcionalmente sustituidos, por una parte R² y R³ y por otra

parte R⁴ y R⁵ pudiendo formar opcionalmente en conjunto un ciclo, opcionalmente sustituido y/o que comprende opcionalmente un heteroátomo, y

- A^a, A^b, y A^c son grupos alquilo divalente lineal, que comprende cada uno un número diferente de átomos de carbono.

5 De manera sorprendente se ha encontrado que algunas mezclas o asociaciones podrían ser líquidas aunque los compuestos sean sólidos individualmente.

10 La presente invención se refiere a un producto que comprende al menos dos compuestos de diamida elegidos entre los compuestos de diamida de fórmulas (Ia), (Ib) y (Ic) mencionados anteriormente en las que :

- R², R³, R⁴ y R⁵, idénticos o diferentes, se eligen entre los grupos metilo, etilo, propilo (n-propilo), isopropilo, n-butilo, isobutilo, n-pentilo, amilo, isoamilo, hexilo, ciclohexilo, hidroxietilo, morfolina, piperazina o piperidina ;
- A^a es el grupo de la fórmula siguiente -CH₂-CH₂- (etileno)
- 15 - A^b es el grupo de la fórmula siguiente -CH₂-CH₂-CH₂- (n-propileno), y
- A^c es el grupo de la fórmula siguiente -CH₂-CH₂-CH₂-CH₂- (n-butileno).

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

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

25 La invención también tiene como objeto el uso del producto de la invención como disolvente, agente plastificante, o agente de coalescencia.

Definiciones

30 En la presente solicitud, el término disolvente se entiende en un sentido amplio, que cubre en particular las funciones de cosolvente, inhibidor de cristalización, decapante. El término disolvente puede designar en particular un producto líquido a la temperatura de uso, preferentemente con un punto de fusión inferior o igual a 20 °C, preferentemente a 5 °C, preferentemente a 0 °C, que puede contribuir a convertir en líquida una materia sólida, o a impedir o retrasar la solidificación o la cristalización del material en un medio líquido.

35 En la presente solicitud, un compuesto que responde a una fórmula química se refiere a cualquier compuesto que responde a la misma. Se menciona que el término "compuesto" cubre también mezclas de varias moléculas que responden a una misma fórmula. Por lo tanto, se puede tratar de una molécula de dicha fórmula, o una mezcla de varias moléculas que responden a dicha fórmula. Por ejemplo, un compuesto de fórmula (Ia) puede ser una molécula de fórmula (Ia) con los grupos R², R³, R⁴ y R⁵ definidos, o una mezcla de varias moléculas que responden a la fórmula (Ia) presentando dichas moléculas entre ellas diferencias con respecto a lo que respecta a los grupos R², R³, R⁴ y R⁵

45 En la presente solicitud, por "composición de 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. El producto de la invención es una composición de material. En la composición de material, el conjunto de los compuestos de fórmulas (Ia), (Ib) y (Ic) pueden representar al menos un 10 % en peso. Preferentemente, el conjunto de estos compuestos constituye el producto principal de la composición de material. Por producto principal, en la presente solicitud se entiende, el producto cuyo contenido es el más elevado, incluso si su contenido es inferior a 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 producto principal). Incluso más preferentemente, en la composición de material, el conjunto de los compuestos de fórmulas (Ia), (Ib) y (Ic) representa al menos un 50 % en peso de la composición de material, por ejemplo, de un 70 % a un 95 % en peso, e

55 incluso de un 70 % a un 90 % en peso.

Compuestos de diamida

60 El producto puede comprender al menos dos de los compuestos de fórmulas (Ia), (Ib) y (Ic). Éste comprende preferentemente los tres compuestos.

En las fórmulas (Ia), (Ib) y (Ic), A^a, A^b, y A^c son grupos alquilo divalente lineal, que comprende cada 11 número de diferentes átomos de carbono. Los grupos A^a, A^b, y A^c corresponden a diácidos de fórmula HOOC-A^a-COOH, HOOC-A^b-COOH, y HOOC-A^c-COOH. Los números de átomos de carbono se pueden elegir en particular entre 2

65 (ácido que corresponde = ácido succínico), 3 (ácido que corresponde = ácido glutárico), 4 (ácido que corresponde = ácido adípico), 5, 6, 7, 8, 9, 10.

De acuerdo con la invención:

- A^a es el grupo de la fórmula siguiente $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$ (etileno, ácido que corresponde = ácido succínico)
- A^b es el grupo de la fórmula siguiente $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$ (n-propileno, ácido que corresponde = ácido glutárico)
- 5 - A^c es el grupo de la fórmula siguiente $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$ (n-butileno, ácido que corresponde = ácido adípico).

El producto comprende preferentemente los tres compuestos de diamida con estos grupos en particular A^a = etileno, A^b = n-propileno, y A^c = n-butileno.

- 10 De acuerdo con un modo de realización interesante, las proporciones de los compuestos de fórmulas (Ia), (Ib) y (Ic), con respecto al número total de moles de diamida de fórmulas (Ia), (Ib), y (Ic), son las siguientes:

- de un 1 a un 20 %, preferentemente de un 5 a un 15 %, en moles, de diamida de fórmula (Ic)
- de un 45 a un 75 %, preferentemente de un 55 a un 65 %, en moles, de diamida de fórmula (Ib), y
- 15 - de un 15 a un 45 %, preferentemente de un 20 a un 33 %, en moles, de diamida de fórmula (Ia).

En el caso en el que A^a = etileno, A^b = n-propileno, y A^c = n-butileno, la mezcla de los compuestos en estas proporciones puede corresponder (en versión amida) a una mezcla de los ácidos Adípico, Glutárico y Succínico ("AGS") disponible en grandes cantidades como producto secundario de la preparación de ácido adípico, un monómero usado en la fabricación de poliamida o de poliuretano. La mezcla de diácidos o de diésteres obtenida a partir de la mezcla de diácidos, puede constituir una materia prima particularmente interesante desde un punto de vista económico, industrial y ambiental ya que se usa un producto secundario y se optimiza el uso de los recursos.

20 En las fórmulas mencionadas anteriormente, los grupos R^2 , R^3 , R^4 y R^5 , idénticos o diferentes, son grupos elegidos entre los grupos de hidrocarburo que comprenden un número medio de átomos de carbono que va de 1 a 36, saturados o insaturados, lineales o ramificados, opcionalmente cíclicos, opcionalmente aromáticos, opcionalmente sustituidos, por una parte R^2 y R^3 y por otra parte R^4 y R^5 pudiendo formar opcionalmente en conjunto un ciclo, opcionalmente sustituido y/o que comprende opcionalmente un heteroátomo. Por lo general, el ciclo comprende el átomo de nitrógeno al que se unen R^2 y R^3 o R^4 y R^5 . El ciclo puede comprender un heteroátomo complementario. El sustituyente puede ser un grupo hidroxilo.

De acuerdo con un modo de realización en particular, los pares R^2 y R^3 por una parte y R^4 y R^5 por otra parte son pares idénticos. De acuerdo con un modo en particular, R^2 y R^3 son idénticos. De acuerdo con un modo en particular R^4 y R^5 son idénticos. De acuerdo con un modo en particular R^2 , R^3 , R^4 y R^5 son idénticos.

De acuerdo con la invención, los grupos R^2 , R^3 , R^4 y R^5 , idénticos o diferentes, se eligen entre los grupos metilo, etilo, propilo (n-propilo), isopropilo, n-butilo, isobutilo, n-pentilo, amilo, isoamilo, hexilo, ciclohexilo, hidroxietilo. Los grupos R^2 y R^3 también pueden ser tal que formen en conjunto con el átomo de nitrógeno un grupo morfolina, piperazina o piperidina. De acuerdo con modos de realización en particular, $R^2 = R^3 = R^4 = R^5$ = metilo, o $R^2 = R^3 = R^4 = R^5$ = etilo, o $R^2 = R^3 = R^4 = R^5$ = hidroxietilo.

El producto de la invención puede ser en particular tal que:

- el compuesto de fórmula (Ia) es el compuesto $\text{Me}_2\text{NOC}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CONMe}_2$
- 45 - el compuesto de fórmula (Ib) es el compuesto $\text{Me}_2\text{NOC}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CONMe}_2$, y
- el compuesto de fórmula (Ic) es el compuesto $\text{Me}_2\text{NOC}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CONMe}_2$.

El producto de la invención puede ser en particular tal que:

- 50 - el compuesto de fórmula (Ia) es el compuesto $\text{Et}_2\text{NOC}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{Et}_2$
- el compuesto de fórmula (Ib) es el compuesto $\text{Et}_2\text{NOC}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CONEt}_2$, y
- el compuesto de fórmula (Ic) es el compuesto $\text{Et}_2\text{NOC}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CONEt}_2$.

De acuerdo con un modo de realización, el producto es diferente al producto constituido por

- 55 - 33 % en peso o en moles del compuesto $(\text{HOCH}_2\text{CH}_2)\text{HNOC}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CONH}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH})$, y
- 67 % en peso o en moles del compuesto $(\text{HOCH}_2\text{CH}_2)\text{HNOC}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CONH}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH})$.

De acuerdo con un modo de realización, el producto es diferente al producto constituido por

- 33 % en peso o en moles del compuesto $(\text{HOCH}_2\text{CH}_2)(\text{CH}_3)\text{NOC}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CON}(\text{CH}_3)(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH})$, y
- 65 - 67 % en peso o en moles del compuesto $(\text{HOCH}_2\text{CH}_2)(\text{CH}_3)\text{NOC}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CON}(\text{CH}_3)(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH})$.

De acuerdo con un modo de realización, el producto es diferente al producto constituido por

- 33 % en peso o en moles del compuesto
(HOCH₂CH₂)₂NOC-CH₂-CH₂-CON(CH₂CH₂OH)₂, y
- 5 - 67 % en peso o en moles del compuesto
(HOCH₂CH₂)₂NOC-CH₂-CH₂-CH₂-CON(CH₂CH₂OH)₂.

De acuerdo con un modo de realización, el producto es diferente al producto constituido por

- 10 - 20 % en peso o en moles del compuesto
(HOCH₂CH₂)₂NOC-CH₂-CH₂-CON(CH₂CH₂OH)₂,
- 60 % en peso o en moles del compuesto
(HOCH₂CH₂)₂NOC-CH₂-CH₂-CH₂-CON(CH₂CH₂OH)₂, y
- 15 - 20 % en peso o en moles del compuesto
(HOCH₂CH₂)₂NOC-CH₂-CH₂-CH₂-CH₂-CON(CH₂CH₂OH)₂.

De acuerdo con un modo de realización, el producto es diferente al producto constituido por

- 20 - 75 % en peso o en moles del compuesto
(HOCH₂CH₂)₂NOC-CH₂-CH₂-CH₂-CON(CH₂CH₂OH)₂, y
- 25 % en peso o en moles del compuesto
(HOCH₂CH₂)₂NOC-CH₂-CH₂-CH₂-CH₂-CON(CH₂CH₂OH)₂.

25 Se menciona que el producto de la invención puede comprender al menos un 10 % en peso, preferentemente al menos un 50 % en peso, preferentemente al menos un 75 %, por ejemplo al menos un 95 %, de los compuestos de fórmulas (Ia), (Ib) y (Ic). A concentración elevada, el producto puede ser un ingrediente o un adyuvante para los métodos destinados a su asociación a otros ingredientes o su realización en presencia de otros compuestos químicos. A concentración débil, el producto puede ser una composición o una formulación que comprende otros ingredientes.

30 Se menciona que los compuestos (Ia), (Ib) y (Ic) se pueden introducir por separado en el producto. Sin embargo, se prefiere introducirlos en forma de mezcla o de mezcla previa. De acuerdo con un modo preferente, el producto se deriva de una mezcla de reacción en la que los compuestos (Ia), (Ib) y (Ic) están presentes. En particular, el producto puede ser un producto de amidificación o de trans-amidificación.

35 El producto de la invención presenta de forma ventajosa una temperatura de fusión inferior o igual a 35 °C, preferentemente inferior o igual a 25 °C, preferentemente inferior o igual a 10 °C, preferentemente inferior o igual a 0 °C.

40 Método

El producto de invención se puede preparar con cualquier método apropiado. En particular, será preferente realizar reacciones de amidificación o de trans-amidificación en diácidos o diésteres análogos, preferentemente en mezclas de análogos. Las reacciones de este tipo son conocidas por el experto en la materia.

45 Por lo tanto, un método apropiado de preparación de un producto de la invención puede ser un método que comprende una etapa de amidificación o de trans-amidificación con un compuesto de fórmula R²R³NH y/o HNR⁴R⁵ de una mezcla de al menos dos compuestos, preferentemente los tres, elegidos entre los compuestos de las fórmulas (I'a), (I'b) y (I'c) siguientes:

- 50
$$R^8OOC-A^a-COO R^8 \quad (I'a)$$
- $$R^8OOC-A^b-COO R^8 \quad (I'b)$$
- 55
$$R^8OOC-A^c-COO R^8 \quad (I'c)$$

en las que R⁸ es un átomo de hidrógeno o un alquilo en C₁-C₆ preferentemente un metilo.

60 Los compuestos de fórmulas (I'a), (I'b), y (I'c) se consideran diácidos o diésteres análogos respectivamente de los compuestos de diamida.

65 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 de 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.

5 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 activados tales como los cloruros de ácido obtenidos, por ejemplo, a partir de los compuestos de fórmulas (I'a), (I'b), (I'c) 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.

15 Los diácidos o diésteres, en forma de mezclas pueden ser en particular mezclas de diácidos obtenidos de la fabricación de ácido adípico (mezcla denominada AGS) o de diésteres obtenidos a partir de estas mezclas de diácidos. Estas mezclas de diésteres se comercializan en particular con el nombre comercial Rhodiasolv® RPDE.

Usos - Formulaciones

20 El producto de la invención se puede usar en particular como disolvente, cosolvente y/o inhibidor de la cristalización, como agente plastificante 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 despegado de películas de materiales.

30 El producto de la invención se puede usar en particular, para las funciones que se han indicado anteriormente o para otras, 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, por ejemplo, en una formulación de pintura, en una formulación de pigmentos o tinta, en una formulación de plástico.

El producto se puede usar por ejemplo a modo de agente de coalescencia en una formulación de pintura acuosa.

35 El producto se puede usar en particular como disolvente de resinas por ejemplo en la industria de revestimiento de cables o en la industria electrónica, en particular como disolvente del PVDF.

40 El producto se puede usar en particular como disolvente de limpieza y/o decapado en la industria electrónica. En particular se puede usar en baterías de litio. Se puede usar en particular sobre resinas fotorresistentes, polímeros, ceras, grasas, aceites.

El producto se puede usar en particular para la limpieza de tintas, por ejemplo durante la producción de tintas o durante el uso de tinta de impresión.

45 El producto se puede usar en particular para la limpieza de tamices u otras herramientas usadas en métodos de fabricación y/o reciclaje de papel.

50 El producto se puede usar en particular para la limpieza de asfaltos o tierras bituminosas ("tar sand" en inglés), por ejemplo sobre los sustratos revestidos, sobre las herramientas usadas para aplicar estos materiales, sobre ropas sucias, sobre vehículos sucios.

El producto se puede usar en particular para la limpieza de máquinas voladoras como aviones, helicópteros, naves espaciales.

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

El producto se puede usar en particular como disolvente de limpieza sobre superficies duras o superficies textiles.

60 El producto se puede usar en particular como disolvente de decapado de pintura o de resinas, sobre superficies de herramientas, por ejemplo, moldes de fundición, sobre superficies de sitios industriales (suelos, paredes etc...). Las formulaciones de decapado de pinturas pueden ser en particular formulaciones de base acuosa (estando compuesto en mezcla con agua) basado en disolvente (siendo entonces el compuesto el disolvente o un compuesto en mezcla con agua).

El producto se puede usar en particular como agente plastificante en formulaciones de polímeros termoplásticos.

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 formulaciones 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. Las formulaciones de este tipo se pueden usar en particular para limpiar y/o decapar productos, herramientas, moldes, trajes u otros.

El producto de la invención 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 producto de la invención

Se menciona que se puede asociar al producto, o introducir en el producto disolventes o cosolventes o inhibidores de la cristalización distintos, por los disolventes de la familia de los fosfatos, fosfonatos u óxidos de fosfinas tales como TEBP, TBP, TEPO, DBBP. También se mencionan las alquildimetilamidas en las que el alquilo está en C₆-C₁₈, 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 por Rhodia con los nombres comerciales Rhodiasolv RPDE, y Rhodiasolv DIB. También se mencionan los cortes de hidrocarburo, las amidas cíclicas como la NMP, las lactonas. También se mencionan las bis(dialquilamidas) que forman el objeto del documento de patente WO 2008/074837.

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 las explotaciones agrícolas en concentraciones bajas. Para esta finalidad, por lo general se trata de 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 las 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 y el producto en solución, pudiendo formar una emulsión por adición de agua, sin agitación o con una ligera agitación. También se puede encontrar 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 diluir 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 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 (producto de la invención)
- 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, Simazina, 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.

En particular se pueden preparar los productos fitosanitarios activos siguientes: Alacloro, Clorpirifós, alfa-cipermetrina, Fenmedifam, Propanil, Pendimetalina, Triadimenol, Trifluralina, Oxifluorfen, Dimetoato, Imidacloprid, Proxopur, Benomilol, Deltametrina, Fenvalerato, Abamectina, Amicarbazona, Bifentrina, Carbosulfan, Ciflutrina, Difenconazol, Etofenprox, Fenoxaprop-etil, Fipronil, Fenvalerato, Fluaizop-p-butilo, Flufenourcón, Hexazinona, Lambda-cialotrina, Metomilo, Permetrina, Procloraz, Propiconazol, Tebuconazol.

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

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 o 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 en forma salificada o ácido, no iónico preferentemente polialcoxilado, catiónico, anfótero (termino que incluye también los tensioactivos zwitteriónicos). Se puede tratar de una mezcla o de una asociación de estos tensioactivos.

A modo de 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 está parcial o totalmente salificado, como los ácidos alquilsulfónicos en C₈-C₅₀, más particularmente en C₈-C₃₀, preferentemente en C₁₀-C₂₂, los ácidos bencenosulfónicos, los ácidos naftalenosulfónicos, sustituidos con uno a tres grupos alquilo en C₁-C₃₀, preferentemente en C₄-C₁₆, y/o alquénulos en C₂-C₃₀, preferentemente en C₄-C₁₆.
- los mono- o diésteres de ácidos alquilsulfosuccínicos, cuya parte alquilo, lineal o ramificado, está opcionalmente sustituida con uno o varios grupos hidroxilo y/o alcóxido, lineales o ramificados en C₂-C₄ (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 alcóxido (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 alcóxido (etoxilado y/o propoxilado), o de mono-, di- o trialkilfenol alcóxido (etoxilado y/o propoxilado), opcionalmente sustituido con uno a cuatro grupos alquilo; ácido fosfórico y un alcohol en C₈-C₃₀, preferentemente en C₁₀-C₂₂ alcóxido (etoxilado o etopropoxilado); ácido fosfórico y un alcohol en C₈-C₂₂, preferentemente en C₁₀-C₂₂, no alcóxido.
- los ésteres de sulfatos obtenidos a partir de alcoholes saturados, o aromáticos, opcionalmente sustituidos con uno o varios grupos alcóxidos (etoxilados, propoxilados, etopropoxilados), y para los que los grupos funcionales sulfatos se presentan en la forma de ácido libre, o parcial o totalmente neutralizados. A modo de ejemplo, se pueden mencionar los ésteres de sulfatos obtenidos más particularmente a partir de alcoholes en C₈-C₂₀, saturados o insaturados, que pueden comprender de 1 a 8 motivos alcóxidos (etoxilados, propoxilados, etopropoxilados); los ésteres de sulfatos obtenidos a partir del fenol polialcoxilado, sustituidos con 1 a 3 grupos hidroxycarbonados en C₂-C₃₀, saturados o insaturados, y en los que el número de motivos alcóxidos 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 alcóxidos varía de 2 a 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, uno 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 C₁-C₄ opcionalmente sustituido con un átomo de oxígeno.

A modo de 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 C₄-C₂₀, preferentemente en C₄-C₁₂, o sustituidos con al menos un radical alquilarilo cuya parte alquilo está en C₁-C₆. De forma más particular, el número total de motivos alcóxidos está comprendido entre 2 y 100. A modo de ejemplo, se pueden mencionar los mono-, di- o tri (feniletíl) 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 fosfatado, que contiene 16 motivos oxietilenados.
- los alcoholes o los ácidos grasos en C₆-C₂₂, polialcoxilados (etoxilados, propoxilados, etopropoxilados). El número de motivos alcóxidos 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 manteca, 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 alcóxidos 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 C₁₀ a C₂₀ tales como ácido láurico, ácido esteárico o ácido oleico, y que comprenden un número total de motivos alcóxidos 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 preferentemente 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 solubilizado 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 producto de la invención. A modo de otros disolventes, se mencionan en particular los disolventes de la familia de los fosfatos, fosfonatos u óxidos de fosfinas tales como TEBP, TBP, TEPO, DBBP. También se mencionan las alquildimetilamidas en las que el alquilo está en C₆-C₁₈, 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 como la NMP, lactonas. También se mencionan las bis(dialquilamidas) que forman el objeto del documento de patente WO 2008/074837.
- 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 comercializado por Rhodia.

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

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

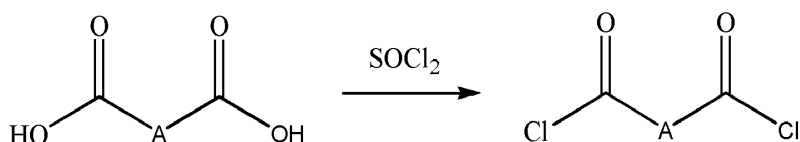
ejemplo en el depósito de un dispositivo destinado a propagar la composición. No se excluye que el agricultor añada otros productos fitosanitarios, por ejemplo fungicidas, herbicidas, pesticidas, insecticidas, fertilizantes. Por lo tanto, la formulación se puede usar para preparar una composición del 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 lo puede determinar el agricultor.

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

Ejemplos

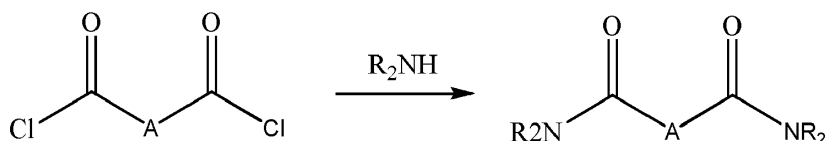
Se preparan mezclas de diamidas a partir de mezclas de diácido. Para la preparación se realizan los procedimientos generales siguientes (en las fórmulas A representa una mezcla de A^a = etileno, A^b = n, propileno, A^c = n-butileno).

Procedimiento A: Formación de dicloruros de ácido (en mezcla)



La mezcla de diácidos y el cloruro de tionilo se mezclan a temperatura ambiente. La mezcla de reacción se puede calentar a reflujo para completar la reacción. Las especies volátiles se retiran por destilación a presión reducida para obtener el producto en bruto que por lo general se usa tal que sin otra forma de purificación.

Procedimiento B: Formación de diamida (en mezcla) por reacción con una dialquilamina



Se cargan tolueno y trietilamina y se refrigeran a -10 °C. La dialquilamina se carga a continuación en forma líquida. El dicloruro de ácido (en mezcla), diluido en tolueno, se añade a continuación lentamente siempre manteniendo la temperatura por debajo de +10 °C. A continuación, la mezcla se agita durante dos horas a temperatura ambiente. Las sales formadas durante la reacción se filtran a continuación y se lavan con acetato de etilo. El filtrado obtenido de este modo se evapora en el rotavapor para obtener la parte bruta de la reacción. Por último, el producto final se obtiene después de la destilación a presión reducida.

Ejemplo 1.1 Preparación de un producto que comprende una mezcla de los compuestos siguientes:

Me₂NOC-CH₂-CH₂-CONMe₂
Me₂NOC-CH₂-CH₂-CH₂-CONMe₂, y
Me₂NOC-CH₂-CH₂-CH₂-CH₂-CONMe₂

Etapas

Materias primas

mezcla de ácido adípico, ácido glutárico y ácido succínico	Cloruro de tionilo
500 g; 3,82 mol; Pm: medio 132	1127 ml; 15,30 moles; Pm: 118,97; 4 eq

El dicloruro de ácido (en mezcla) se obtiene con el Procedimiento A.
Producto en bruto = 631 g

Etapas

Materias primas

Dicloruro de ácido (en mezcla)	DMA (dimetilamina)	TEA	Tolueno
--------------------------------	--------------------	-----	---------

609 g; 3,64 moles; 1 eq. Pm: medio 169	404 ml; 8,96 moles; 1,23 eq; Pm: 45,08	1280 ml; 9,11 mol; 1,25 eq; Pm: 101,2	2000 + 1000 ml
--	--	---------------------------------------	----------------

La dialquil diamida (en mezcla) se obtiene con el Procedimiento B.

- 5 Producto en bruto = 729 g (líquido de color marrón)
 Producto final = 574 g (líquido de color ligeramente amarillo)
 Análisis de CG (superficie) > 98 % (suma de isómeros)

El producto obtenido se analiza por cromatografía en fase gaseosa. El análisis indica (en superficie de pic):

10	Me ₂ NOC-CH ₂ -CH ₂ -CONMe ₂	3,49 %
	Me ₂ NOC-CH ₂ -CH ₂ -CH ₂ -CONMe ₂	71,87 %
	Me ₂ NOC-CH ₂ -CH ₂ - CH ₂ -CH ₂ -CONMe ₂	13,31 %

- 15 El producto se observa a diferentes temperaturas. Se observa que es líquido a temperaturas de 35 °C, de 30 °C, de 25 °C, de 20 °C, de 10 °C. También se observa que está exento de cristales a estas temperaturas.

Ejemplo 1.2 Preparación de un producto que comprende una mezcla de los compuestos siguientes:

- 20 Et₂NOC-CH₂-CH₂-CONEt₂
 Et₂NOC-CH₂-CH₂-CH₂-CONEt₂, y
 Et₂NOC-CH₂-CH₂- CH₂-CH₂-CONEt₂

Etapas 1

- 25 Materias primas

mezcla de ácido adípico, ácido glutárico y ácido succínico	Cloruro de tionilo
500 g; 3,82 mol; Pm: medio 132	1127 ml; 15,30 moles; Pm: 118,97; 4 eq

El dicloruro de ácido (en mezcla) se obtiene con el Procedimiento A.
 Producto en bruto = 615 g

- 30 Etapas 2

Materias primas

Dicloruro de ácido (en mezcla)	DMA (dimetilamina)	TEA	Tolueno
609 g; 3,64 moles; 1 eq. Pm: medio 169	955 ml; 9,20 moles; 1,25 eq; Pm: 73,14	1292 ml; 9,20 mol; 1,25 eq; Pm: 101,2	2000 + 1000 ml

- 35 La dialquil diamida (en mezcla) se obtiene con el Procedimiento B.
 Producto en bruto = 1068 g (líquido de color marrón)
 Producto final = 700 g (líquido de color ligeramente amarillo)
 Análisis de CG (superficie) > 96 % (suma de isómeros)

40 El producto obtenido se analiza por cromatografía en fase gaseosa. El análisis indica (en superficie de pic):

45	Et ₂ NOC-CH ₂ -CH ₂ -CONEt ₂	13,09 %
	Et ₂ NOC-CH ₂ -CH ₂ -CH ₂ -CONEt ₂	70,60 %
	Et ₂ NOC-CH ₂ -CH ₂ - CH ₂ -CH ₂ -CONEt ₂	12,71 %

El producto se observa a diferentes temperaturas. Se observa que es líquido a temperaturas de 35 °C, de 30 °C, de 25 °C, de 20 °C, de 10 °C, de 0 °C, de -10 °C. También se observa que está exento de cristales a estas temperaturas.

- 50 Ejemplos 2 a 4 - Usos como disolventes -Formulaciones fitosanitarias

Mediante mezcla de los ingredientes, se preparan formulaciones de diversos agentes activos fitosanitarios, de tipo concentrado emulsionable (EC).
 Las formulaciones comprenden:

- 55

ES 2 557 597 T3

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

5 Los ejemplos 2 son ejemplos comparativos en los que como disolvente se usa el producto Rhodiasolv® ADMA10, Rhodia (zona de Asia Pacífico): Disolvente de alquildimetilamida.

Se realizan los ensayos siguientes:

- 10 - Observación visual a 25 °C - Se anota el aspecto de la formulación y opcionalmente se identifica la presencia de cristales
- Observación visual a 0 °C - La formulación se coloca durante 7 días para 0 °C y se observa el aspecto de la formulación y se identifica opcionalmente la presencia de cristales (ensayo CIPAC MT39)
- 15 - 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 la formulación se coloca de nuevo durante 7 días a 0 °C. Se observa el aspecto de la formulación y opcionalmente se identifica la presencia de cristales.

<i>Ejemplo</i>	<i>Disolvente</i>	<i>Agente activo</i>	<i>Aspecto a 25 °C</i>	<i>Aspecto a 0 °C</i>	<i>Aspecto a 0 °C con nucleación</i>
2.1C	Rhodiasolv® ADMA 10	Alacloro - 48 %	Transparente	Cristales	Cristales
2.6C	Rhodiasolv® ADMA 10	Pendimetalina - 33 %	Transparente	Cristales	Cristales
2.8C	Rhodiasolv® ADMA 10	Triadimenol - 23 %	Transparente	Transparente	Cristales
2.10C	Rhodiasolv® ADMA 10	Difenconazol - 25 %	Transparente	Transparente	Cristales
2.11C	Rhodiasolv® ADMA 10	Imidacloprid - 20 %	No soluble	No soluble	No soluble
2.12C	Rhodiasolv® ADMA 10	Dimetoato - 40 %	Turbio	Turbio	Cristales
2.13C	Rhodiasolv® ADMA 10	Oxifluorfen - 22 %	Transparente	Transparente	Cristales
2.14C	Rhodiasolv® ADMA 10	Propoxur - 20 %	Transparente	Transparente	Cristales
3.1	Ejemplo 1.1	Alacloro - 48 %	Transparente	Transparente	Transparente
3.2	Ejemplo 1.1	Clorpirifós - 40 %	Transparente	Transparente	Transparente
3.5	Ejemplo 1.1	Propanil - 36 %	Transparente	Transparente	Transparente
3.6	Ejemplo 1.1	Pendimetalina - 33 %	Transparente	Transparente	Cristales
3.11	Ejemplo 1.1	Imidacloprid - 20 %	Transparente	Transparente	Transparente
3.12	Ejemplo 1.1	Dimetoato - 40 %	Transparente	Transparente	Cristales
4.1	Ejemplo 1.2	Alacloro - 48 %	Transparente	Transparente	Transparente
4.2	Ejemplo 1.2	Clorpirifós - 40 %	Transparente	Transparente	Transparente
4.3	Ejemplo 1.2	Alfa-Cipermetrina - 10 %	Transparente	Transparente	Transparente
4.5	Ejemplo 1.2	Propanil - 36 %	Transparente	Transparente	Transparente
4.7	Ejemplo 1.2	Tebuconazol - 23 %	Transparente	Transparente	Transparente
4.8	Ejemplo 1.2	Triadimenol - 23 %	Transparente	Transparente	Transparente
4.10	Ejemplo 1.2	Difenconazol - 25 %	Transparente	Transparente	Transparente
4.13	Ejemplo 1.2	Oxifluorfen - 22 %	Transparente	Transparente	Transparente
4.14	Ejemplo 1.2	Propoxur - 20 %	Transparente	Transparente	Transparente

Ejemplo 5 - Formulación de imidacloprid

Se prepara la formulación de EC siguiente:

5	Imidacloprid tech. 98 %	204 g/l
	Disolvente del ejemplo 1.1	856 g/l
	Soprophor® 769/P (tensioactivo, Rhodia)	150 g/l

Las propiedades de la formulación se evalúan después de la preparación:

- 10
- Densidad a 20 °C: 1,120
 - pH (Método de Cipoac MT 75): 3,8
 - Emulsificación (Ensayo de Cipac, a un 0,5 % de concentración a 30 °C, después de 2 horas

A	D	C
0t	0	0

- 15
- Aspecto a 0 °C: Solución Transparente
 - Aspecto a 54 °C: Solución Transparente

Las propiedades de la formulación se evalúan después de 14 días a 54 °C:

- 20
- pH (Método de Cipoac MT 75): 3,0
 - Emulsificación (ensayo de Cipac, a un 0,5 % de concentración al 30 °C, después de 2 horas

A	D	C
0t	0	0

REIVINDICACIONES

1. Producto que comprende al menos dos compuestos de diamida elegidos entre los compuestos de diamida de las fórmulas (Ia), (Ib) y (Ic) siguientes:



en las que:

- R^2 , R^3 , R^4 y R^5 , idénticos o diferentes, se eligen entre los grupos metilo, etilo, propilo (n-propilo), isopropilo, n-butilo, isobutilo, n-pentilo, amilo, isoamilo, hexilo, ciclohexilo, hidroxietilo, morfolina, piperazina o piperidina ;
- A^a es el grupo de la fórmula siguiente $-CH_2-CH_2-$ (etileno)
- A^b es el grupo de la fórmula siguiente $-CH_2-CH_2-CH_2-$ (n-propileno), y
- A^c es el grupo de la fórmula siguiente $-CH_2-CH_2-CH_2-CH_2-$ (n-butileno).

2. Producto de acuerdo con una de las reivindicaciones precedentes, caracterizado por que comprende los tres compuestos de fórmulas (Ia), (Ib) y (Ic).

3. Producto de acuerdo con una de las reivindicaciones precedentes, caracterizado por que comprende con respecto al número total de moles de diamida de fórmulas (Ia), (Ib), y (Ic):

- de un 1 a un 20 %, preferentemente de un 5 a un 15 %, en moles, de diamida de fórmula (Ic)
- de un 45 a un 75 %, preferentemente de un 55 a un 65 %, en moles, de diamida de fórmula (Ib), y
- de un 15 a un 45 %, preferentemente de un 20 a un 33 %, en moles, de diamida de fórmula (Ia).

4. Producto de acuerdo con una de las reivindicaciones precedentes, caracterizado por que:

- el compuesto de fórmula (Ia) es el compuesto $Me_2NOC-CH_2-CH_2-CONMe_2$
- el compuesto de fórmula (Ib) es el compuesto $Me_2NOC-CH_2-CH_2-CH_2-CONMe_2$, y
- el compuesto de fórmula (Ic) es el compuesto $Me_2NOC-CH_2-CH_2-CH_2-CH_2-CONMe_2$.

5. Producto de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 3, caracterizado por que:

- el compuesto de fórmula (Ia) es el compuesto $Et_2NOC-CH_2-CH_2-CONEt_2$
- el compuesto de fórmula (Ib) es el compuesto $Et_2NOC-CH_2-CH_2-CH_2-CONEt_2$, y
- el compuesto de fórmula (Ic) es el compuesto $Et_2NOC-CH_2-CH_2-CH_2-CH_2-CONEt_2$.

6. Producto de acuerdo con una de las reivindicaciones precedentes, caracterizado por que comprende al menos un 10 % en peso, preferentemente al menos un 50 % en peso, de los compuestos de fórmulas (Ia), (Ib) y (Ic).

7. Producto de acuerdo con la reivindicación 6, caracterizado por que es un producto de amidificación o de trans-amidificación.

8. Producto de acuerdo con una de las reivindicaciones precedentes, caracterizado por que presenta una temperatura de fusión inferior o igual a 35 °C, preferentemente inferior o igual a 25 °C, preferentemente inferior o igual a 10 °C, preferentemente inferior o igual a 0 °C.

9. Método de preparación de un producto de acuerdo con una de las reivindicaciones precedentes, que comprende una etapa de amidificación o de trans-amidificación por un compuesto de fórmula R^2R^3NH y/o HNR^4R^5 de una mezcla de al menos dos compuestos elegidos entre los compuestos de las fórmulas (I'a), (I'b) y (I'c) siguientes:



en las que R^8 es un átomo de hidrógeno o un alquilo en C_1-C_6 preferentemente un metilo.

10. Uso como disolvente, agente plastificante, o agente de coalescencia de un producto tal como se define en una de las reivindicaciones 1 a 8.

11. Uso del producto tal como se define en una de las reivindicaciones 1 a 8, en una formulación fitosanitaria, en una formulación de limpieza, en una formulación de decapado, en una formulación desengrasante, en una formulación de lubricantes, en una formulación de revestimiento, en una formulación de pigmentos o tinta, o en una formulación de plástico.