

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 629 050**

51 Int. Cl.:

A01N 55/10 (2006.01)

A01N 47/36 (2006.01)

A01N 25/30 (2006.01)

A01P 13/00 (2006.01)

A01N 25/10 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **16.06.2015 E 15172382 (2)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **26.04.2017 EP 3106033**

54 Título: **Trisiloxano órgano-modificado superdispersante biodegradable**

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
07.08.2017

73 Titular/es:

EVONIK DEGUSSA GMBH (100.0%)
Rellinghauser Strasse 1-11
45128 Essen, DE

72 Inventor/es:

HÄNSEL, RENE;
SIEVERDING, EWALD, DR.;
FERENZ, MICHAEL, DR.;
WINDBIEL, GERD y
JACOBI, ANDREA, HELLA, DR.

74 Agente/Representante:

LEHMANN NOVO, María Isabel

ES 2 629 050 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

Trisiloxano órgano-modificado superdispersante biodegradable

Resumen:

Siloxanos modificados con poliéter que son tanto superdispersantes como también fácilmente biodegradables.

5 Descripción de la invención:

En la fitoprotección, en el caso de plaguicidas y también en el sector industrial de no cultivo se emplean a menudo para mejorar la actividad biológica de plaguicidas o bien mezclas de plaguicidas de este tipo los denominados adyuvantes (o Adjuvants), o también agentes auxiliares o bien aditivos. La eficacia se denomina a menudo también efectividad. La Dirección de Seguridad de Pesticidas (PSD, el sector ejecutivo de la Comisión de Salud y Seguridad (HSE), una organización pública y no estatal en Gran Bretaña) define un adyuvante como una sustancia que, junto a agua, no es eficaz por sí mismo como plaguicida, pero aumenta la eficacia de un plaguicida, (<http://www.pesticides.gov.uk/guidance/industries/pesticides/topics/pesticideapprovals/legislation/adjuvants-an-introduction>). Éstos son añadidos al caldo de inyección acuoso poco antes del rociado y la pulverización (aditivo de la mezcla del tanque) o se incorporan directamente en formulaciones de agentes fitoprotectores. En el caso de utilizar la palabra adyuvante se utilizan a menudo en las patentes o en la bibliografía como sinónimo los términos tensioactivo o agente humectante los cuales, sin embargo, son demasiado amplios y pueden ser indicados más bien como término genérico. En virtud del uso aquí indicado, se recurre también al término adyuvante.

En la práctica existen numerosos principios activos fitoprotectores que sólo con ayuda de adyuvantes alcanzan una efectividad aceptable, es decir, un efecto relevante en la práctica. Los adyuvantes ayudan aquí a compensar las debilidades del principio activo tales como, por ejemplo, la sensibilidad UV de avermectinas (son destruidas mediante radiación ultravioleta) o la inestabilidad en agua de sulfonilureas. Principios activos más recientes no son, por norma general, solubles en agua y, por lo tanto, con el fin de poder expandirse eficazmente sobre un objetivo = organismo diana = plantas, son adyuvantes ineludibles para el caldo acuoso de pulverización, con el fin de compensar, en la vía de la influencia física de las disoluciones acuosas, la mala humectación de las superficies. Además, los adyuvantes ayudan a resolver problemas técnicos de aplicación tales como pequeñas cantidades de aplicación de agua, diferentes calidades del agua y la tendencia de velocidades de aplicación incrementadas. El aumento de la eficacia del plaguicida así como la compensación de debilidades de los agentes fitoprotectores por parte de adyuvantes se designan en general como aumento de la efectividad o refuerzo del efecto de la aplicación de los agentes fitoprotectores.

Pasan a emplearse en la fitoprotección, en la lucha antiparasitaria y en el sector industrial agentes fitoprotectores químicos o biológicos (en lo que sigue denominados también plaguicidas) o mezclas de plaguicidas. Estos pueden ser, por ejemplo, herbicidas, fungicidas, insecticidas, reguladores del crecimiento, molusquicidas, bactericidas, viridicidas, sustancias micronutricias así como agentes fitoprotectores biológicos a base de sustancias naturales o microorganismos vivos a elaborar o bien elaborados. Principios activos plaguicidas se indican en relación con sus sectores de uso, p. ej., en 'The Pesticide Manual', 14ª edición, 2006, The British Crop Protection Council; principios activos biológicos se indican, p. ej., en The Manual of Biocontrol Agents', 2001, The British Crop Protection Council En lo que sigue, plaguicida se utiliza siempre como término genérico.

Con el fin de poder valorar el potencial agrícola y los efectos de sustancias, junto a investigaciones de laboratorio y en invernadero deben llevarse a cabo aplicaciones realistas en agricultura en el ejemplo de ensayos de campo.

En la práctica, agentes fitoprotectores de este tipo se añaden a menudo a un tanque con agua como contenido y se reparten bajo suave agitación en el denominado caldo de pulverización, con el fin de diluir la formulación concentrada del principio activo antes de la pulverización y hacerla compatible para las plantas. En este caso, los adyuvantes se incorporan en la formulación fitoprotectora antes del proceso de mezclado en el tanque o se añaden al caldo de pulverización como aditivos separados de la mezcla del tanque.

Como adyuvantes se emplean a menudo tensioactivos sintéticos tales como, p. ej., alcoholes etoxilados o alquilpoliglicósidos. El uso de ésteres de poliglicerol hidrofílicos solubles en agua como adyuvantes en formulaciones fitoprotectoras es asimismo conocido (documentos WO 2002/034051, US 2006/0264330A1). Por norma general, estos adyuvantes tienen en común el que se trata de sustancias hidrofílicas solubles en agua. Además de ello, se

emplean como adyuvantes a menudo tensioactivos de trisiloxano alcoxilados que reducen de forma significativamente más intensa la tensión superficial estática de caldos de pulverización o del agua que los tensioactivos orgánicos utilizados en el pasado tales como, por ejemplo, etoxilatos de nonilfenol. Los tensioactivos de trisiloxano tienen la estructura general $\text{Me}_3\text{SiO-SiMeR-OSiMe}_3$, representando el radical R un radical poliéter. El uso de tensioactivos de trisiloxano superdispersantes tales como, p. ej., el BREAK-THRU® S-240, Evonik Industries AG, en combinación con un plaguicida conduce a una mejora de la absorción del plaguicida por parte de la planta y, en general, a un aumento de su eficacia o de su efectividad. En el documento US 6.734.141 se describe que para este aumento de la efectividad es responsable especialmente una baja tensión superficial y no necesariamente la dispersión. Por la expresión tensión superficial se entiende en el estado de la técnica la tensión superficial estática. Por ejemplo, en el caso de trisiloxanos, la tensión superficial estática se encuentra en aprox. 20 a 25 mN/m.

En el documento WO1994022311 se dan a conocer composiciones superdispersantes que contienen trisiloxanos modificados con poliéter que pueden presentar dos grupos de poliéteres, por una parte poliéteres que presentan exclusivamente grupos oxietileno y por otra poliéteres que, junto a grupos oxietileno, pueden presentar también grupos oxipropileno. Se dan a conocer datos experimentales para trisiloxanos modificados, cuyo radical poliéter contiene exclusivamente grupos oxietileno. Éstos se conocen, p. ej., como SILWET L-77.

El inconveniente del estado de la técnica es que ninguno de los trisiloxanos superdispersantes es biodegradable. En particular, por motivos medioambientales se concede cada vez más valor a productos no contaminantes, en particular con el fin de obtener la aceptación de la población con respecto a productos químicos en agricultura.

Por "superdispersante" se entiende en el contexto de la presente invención que una disolución al 0,1 por ciento en peso en agua, después del examen basado en la norma ASTM E2044 – 99 (2012) presenta un diámetro de dispersión de al menos 35 mm. Preferiblemente, una gota de una disolución al 0,1 por ciento en peso en agua con un volumen de 50 µl se dispersa sobre una película de polipropileno en una superficie de al menos 10 cm². Preferiblemente, la dispersión se examina a 25°C, preferiblemente la dispersión se determina en el caso de una humedad relativa del aire de 60% y una presión de 1013 mbar.

Por "fácilmente biodegradable" se entiende en el contexto de la presente invención la degradabilidad según el método OECD 301F CD, preferiblemente como se describe en los ejemplos.

Misión de la presente invención era superar al menos una desventaja del estado de la técnica.

Sorprendentemente, se encontró que composiciones que contienen siloxanos modificados con poliéter tal como se describe en las reivindicaciones son tanto superdispersantes como también fácilmente biodegradables.

Objeto de la presente invención son composiciones que contienen siloxanos modificados con poliéter conforme a la fórmula (I)



en donde

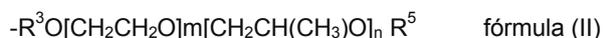
a igual a 2,

b entre 0 y 0,1, preferiblemente 0,

c entre 1,0 y 1,15, preferiblemente entre 1,0 y 1,10, de manera particularmente preferida entre 1,00 y 1,05

R¹, independientemente uno de otro, hidrocarburo con 1 a 8 átomos de carbono, preferiblemente radicales metilo, etilo, propilo o fenilo, de manera particularmente preferida radicales metilo,

R², independientemente uno de otro, un radical poliéter de la fórmula (II)



en donde

ES 2 629 050 T3

m = 3,4 a 11,0, preferiblemente 3,6 a 9,9, más preferiblemente 4,5 a 8,5,

n = 2,5 a 8,0, preferiblemente 2,7 a 7,5, más preferiblemente 3,0 a 6,0,

pero con las condiciones de que se cumpla que:

m/n 1,9 a 2,8,

5 R³, independientemente uno de otro, radicales hidrocarbonados con 2 a 8 átomos de carbono, divalentes, independientemente uno de otro, preferiblemente radical etileno, propileno, 1-metilpropileno, 1,1-dimetilpropileno, de manera particularmente preferida -CH₂CH₂CH₂-,

R⁵ hidrógeno,

10 presentando los siloxanos modificados con poliéter conforme a la fórmula (I) una biodegradabilidad mayor que 60%, más preferiblemente mayor que o igual a 63% y de manera especialmente preferida mayor que o igual a 65%, ascendiendo el valor máximo a 100%,

en donde la masa molar del radical poliéter M (PE) es mayor que 520 g/mol y menor que 660 g/mol.

Preferiblemente, el radical poliéter, calculado sin R³O y calculado sin R⁵, posee una masa molar M (PE), calculada según $44 \text{ g/mol} \cdot m + 58 \text{ g/mol} \cdot n$, refiriéndose los índices m y n a la fórmula (II).

15 Los valores preferidos para M (PE) son: límites inferiores M (PE) mayores que 520 g/mol, preferiblemente mayores que 530 g/mol, más preferiblemente mayores que 535 g/mol; límite superior M (PE) menor que 660 g/mol, preferiblemente menor que 630 g/mol, más preferiblemente menor que 600 g/mol.

Preferiblemente, el valor para M (PE) es mayor que 520 g/mol y menor que 660 g/mol, en particular, mayor que 535 g/mol y menor que 600 g/mol.

20 Preferiblemente, la suma m + n es mayor que 9 a 19, más preferiblemente mayor que 9,5 a 15 y de manera especialmente preferida mayor que 10 a 12.

Más preferiblemente, R⁵ es igual a hidrógeno y el valor para M (PE) es mayor que 520 g/mol y menor que 660 g/mol, de manera particularmente preferida, R₅ es igual a hidrógeno y el valor para M (PE) es mayor que 535 g/mol y menor que 600 g/mol.

25 De manera particularmente preferida, las composiciones de acuerdo con la invención presentan los siloxanos modificados con poliéter de la fórmula (I) con un índice c entre 1 y 1,05, siendo los índices del radical poliéter según la fórmula (II) m de 3,4 a 11,0 y n de 2,5 a 8,0.

30 De manera particularmente preferida, las composiciones de acuerdo con la invención presentan los siloxanos modificados con poliéter de la fórmula (I) con un índice c entre 1 y 1,05, siendo la relación m/n de 0,8 a 2,8, en particular de 1,9 a 2,8.

De manera particularmente preferida, las composiciones de acuerdo con la invención presentan los siloxanos modificados con poliéter de la fórmula (I) con un índice c entre 1 y 1,05, siendo la masa molar del radical poliéter M(PE) mayor que 520 g/mol y menor que 660 g/mol.

35 De manera particularmente preferida, las composiciones de acuerdo con la invención presentan los siloxanos modificados con poliéter de la fórmula (I) con un índice c entre 1 y 1,05, siendo el radical R⁵ igual a hidrógeno.

De manera particularmente preferida, las composiciones de acuerdo con la invención presentan los siloxanos modificados con poliéter de la fórmula (I) con un índice c entre 1 y 1,05, siendo la masa molar del radical poliéter M(PE) mayor que 520 g/mol y menor que 660 g/mol y siendo el radical R⁵ igual a hidrógeno.

40 Preferiblemente, las composiciones de acuerdo con la invención no presentan otros siloxanos modificados con poliéter, a excepción de los de la fórmula (I).

Una ventaja de las composiciones de acuerdo con la invención es que presentan propiedades superdispersantes en agua en el sentido arriba definido. Para ello, se determina la superficie de una gota sobre una película de polipropileno tal como se describe con mayor detalle en los ejemplos.

- 5 Preferiblemente, las composiciones de acuerdo con la invención en forma de una disolución al 0,1 por ciento en peso en agua presentan una superficie dispersante de 10 a 60 cm², preferiblemente de 15 a 50 cm² y más preferiblemente de 20 a 40 cm². Más preferiblemente, las composiciones de acuerdo con la invención presentan las dispersiones antes mencionadas a una temperatura de 25°C.

Siloxanos modificados con poliéter según la fórmula (I), en los que el índice c es al menos 1,2, son conocidos conforme al documento US 6.734.141 como compuestos no dispersantes y se excluyen de la presente invención.

- 10 Preferiblemente, las composiciones de acuerdo con la invención presentan los siloxanos modificados con poliéter de la fórmula (I), siendo el índice d de 1,0 a 1,05 y una disolución al 0,1 por ciento en peso de estos siloxanos en agua presenta una superficie dispersante de 15 a 60 cm².

- 15 De manera particularmente preferida, las composiciones de acuerdo con la invención presentan los siloxanos modificados con poliéter de la fórmula (I) con un índice c entre 1 y 1,05, siendo la relación m/n de 0,8 a 2,8 y una disolución al 0,1 por ciento en peso de estos siloxanos en agua presenta una superficie dispersante de 15 a 60 cm².

Otra ventaja de las composiciones de acuerdo con la invención es su biodegradabilidad.

La biodegradabilidad se determina preferiblemente según el método OECD 301 F. Más preferiblemente, la biodegradabilidad se determina según OECD 301 F después de 28 d a 22°C. De manera particularmente preferida, la biodegradabilidad se determina como se describe en los ejemplos.

- 20 Preferiblemente, los siloxanos modificados con poliéter conformes a la fórmula (I) de las composiciones de acuerdo con la invención presentan una biodegradabilidad mayor que 60%, más preferiblemente mayor que o igual a 63% y de manera especialmente preferida mayor que o igual a 65%, ascendiendo el valor máximo a 100%.

Preferiblemente, las composiciones de acuerdo con la invención presentan los siloxanos modificados con poliéter de la fórmula (I), en donde el índice d es 1,0 a 1,05 y una biodegradabilidad de estos siloxanos es mayor que 60%.

- 25 De manera particularmente preferida, en las composiciones de acuerdo con la invención los siloxanos modificados con poliéter de la fórmula (I) presentan una biodegradabilidad mayor que 60%, además, el índice c oscila entre 1 y 1,05, siendo la masa molar del radical poliéter M(PE) mayor que 520 g/mol y menor que 660 g/mol y siendo el radical R⁵ igual a hidrógeno.

- 30 De manera particularmente preferida, en las composiciones de acuerdo con la invención los siloxanos modificados con poliéter de la fórmula (I) presentan una biodegradabilidad mayor que 60%, además, el índice c oscila entre 1 y 1,05, siendo la masa molar del radical poliéter M(PE) mayor que 520 g/mol y menor que 660 g/mol, el radical R⁵ es igual a hidrógeno y una disolución al 0,1 por ciento en peso de estos siloxanos en agua presenta una superficie dispersante de 15 a 60 cm².

- 35 Las composiciones de acuerdo con la invención pueden prepararse según los métodos del estado de la técnica, pero preferiblemente según el procedimiento de acuerdo con la invención.

Otro objeto de la presente invención es un procedimiento para la preparación de las composiciones de acuerdo con la invención, en el que en una primera etapa se purifica un H-siloxano de la fórmula (V)



- 40 en donde

a igual a 2,

b entre 0 y 0,1,

d entre 1,16 y 3,

R¹, independientemente uno de otro, hidrocarburo con 1 a 8 átomos de carbono, preferiblemente radicales metilo, etilo, propilo o fenilo, de manera particularmente preferida radicales metilo,

R², hidrógeno,

5 y en una segunda etapa, se somete, en el sentido de una hidrosililación, con un poliéter insaturado en posición terminal de la fórmula (VI)



en donde los índices m y n así como su relación entre sí y R⁵ están definidos como para la fórmula (II).

10 R⁴ independientemente uno de otro, es hidrocarburo con 2 a 8 átomos de carbono, monovalente, insaturado en el extremo, preferiblemente CH₂=CH₂-, CH₂=CHCH₂-, CH₂=CHCH(CH₃)-, CH₂=CHC(CH₃)₂-, de manera particularmente preferida CH₂=CHCH₂-.

15 Preferiblemente, el H-siloxano conforme a la fórmula (V) se purifica en una primera etapa del procedimiento de acuerdo con la invención, sometiendo al H-siloxano a un proceso de separación térmico adecuado. Procesos de separación térmicos son conocidos por el experto en la materia bajo esta expresión y comprenden todos los procesos que se basan en el ajuste de un equilibrio de fases termodinámico. Procesos de separación térmicos preferidos se eligen de la lista que contiene destilación, rectificación, adsorción, cristalización, extracción, absorción, secado y congelación, particularmente preferidos son métodos de destilación y rectificación. Particularmente preferidos son destilación y rectificación a la presión normal.

20 Especialmente preferida es la destilación y rectificación a presión normal para los compuestos de la fórmula (V) con R² igual a hidrógeno y los índices a y b igual a cero y d igual a 1,16 a 1,22, a una temperatura de la cabeza de 142°C a presión normal para la purificación del producto.

Preferiblemente, en el procedimiento de acuerdo con la invención no pasan a emplearse H-siloxanos de la fórmula (V) que fueron sometidos a un procedimiento de separación distinto del térmico.

25 El índice d de los compuestos de la fórmula (V) puede determinarse según los métodos del estado de la técnica, preferiblemente con ayuda de la espectroscopía de 1H-RMN, más preferiblemente según el método tal como se describe en los ejemplos.

La reacción de hidrosililación del procedimiento de acuerdo con la invención se cataliza preferiblemente con ayuda de los catalizadores del grupo del platino habituales para el experto en la materia, más preferiblemente con ayuda de catalizadores de Karstedt.

30 La reacción de hidrosililación del procedimiento de acuerdo con la invención se lleva preferiblemente a una conversión completa en relación con el contenido en agua del H-siloxano de la fórmula (V). Por conversión completa se entiende en el marco de la presente invención que la conversión de funciones SiH es > 99%. La detección tiene lugar de una manera habitual para el experto en la materia, preferiblemente por volumetría de gases después de descomposición alcalina. En este caso, por ejemplo, se puede hacer reaccionar una muestra de la mezcla de
35 reacción con una disolución butanólica de butanolato de sodio (p (butanolato de sodio) = 5%) y con ayuda de la cantidad del hidrógeno resultante deducir la cantidad todavía presente en funciones SiH.

40 Los poliéteres de la fórmula (VI) y los radicales poliéter de la fórmula (II) pueden estar constituidos de forma estadística. Distribuciones estadísticas están constituidas a modo de bloque con un número arbitrario de bloques y una secuencia arbitraria o están sometidas a una distribución aleatoria, también pueden estar constituidos de forma alternante o formar un gradiente a lo largo de la cadena, en particular pueden formar también todas las formas mixtas en las que pueden seguir eventualmente grupos de distribuciones diferentes. Realizaciones especiales pueden conducir a que las distribuciones estadísticas experimenten limitaciones por la realización. Para todos los intervalos que no estén afectados por la limitación, no se modifica la distribución estadística.

Más preferiblemente, se cumple también para los poliéteres de la fórmula (VI) en el procedimiento de acuerdo con la invención que el radical poliéter según la fórmula (VI), calculado sin R^4O y calculado sin R^5 , posee una masa molar $M(PE)$ calculada según $44 \text{ g/mol} \cdot m + 58 \text{ g/mol} \cdot n$, estando definidos los índices m y n como para la fórmula (II).

5 Los valores preferidos para $M(PE)$ son: límites inferiores para $M(PE)$ mayores que 520 g/mol, preferiblemente mayores que 530 g/mol, más preferiblemente mayores que 535 g/mol; límites superiores para $M(PE)$ menores que 660 g/mol, preferiblemente menores que 630 g/mol. Más preferiblemente, menores que 600 g/mol.

Preferiblemente, el valor para $M(PE)$ es mayor que 520 g/mol y menor que 660 g/mol, en particular, mayor que 535 g/mol y menor que 600 g/mol.

10 Preferiblemente, la suma $m + n$ es mayor que 9 a 19, más preferiblemente mayor que 9,5 a 15 y de manera especialmente preferida mayor que 10 a 12.

Más preferiblemente, R^5 es igual a hidrógeno y el valor para $M(PE)$ es mayor que 520 g/mol y menor que 660 g/mol, de manera particularmente preferida, R^5 es igual a hidrógeno y el valor para $M(PE)$ es mayor que 535 g/mol y menor que 600 g/mol.

15 De manera particularmente preferida, los H-siloxanos de la fórmula (V) de acuerdo con la invención presentan un índice d entre 1 y 1,05, y se hacen reaccionar con poliéteres de la fórmula (VI) insaturados en posición terminal, siendo los índices m de 3,4 a 11,0 y n de 2,5 a 8,0.

De manera particularmente preferida, los H-siloxanos de la fórmula (V) de acuerdo con la invención presentan un índice d entre 1 y 1,05, y se hacen reaccionar con poliéteres de la fórmula (VI) insaturados en posición terminal, siendo la relación m/n de 0,8 a 2,8.

20 De manera particularmente preferida, los H-siloxanos de la fórmula (V) de acuerdo con la invención presentan un índice d entre 1 y 1,05, y se hacen reaccionar con poliéteres de la fórmula (VI) insaturados en posición terminal, siendo la masa molar del radical poliéter $M(PE)$ mayor que 520 g/mol y menor que 660 g/mol.

25 De manera especialmente preferida, los H-siloxanos de acuerdo con la invención de la fórmula (V) presentan un índice d entre 1 y 1,05 y se hacen reaccionar con poliéteres de la fórmula (VI) insaturados en posición terminal, siendo el radical R^5 igual a hidrógeno.

De manera especialmente preferida, los H-siloxanos de la fórmula (V) presentan un índice d entre 1 y 1,05 y se hacen reaccionar con poliéteres de la fórmula (VI) insaturados en posición terminal, siendo la masa molar del radical poliéter $M(PE)$ mayor que 520 g/mol y menor que 660 g/mol y siendo el radical R^5 igual a hidrógeno.

30 Preferiblemente, los productos del procedimiento de acuerdo con la invención no presentan otros siloxanos modificados con poliéter que no correspondan a los productos del procedimiento de acuerdo con la invención.

Otro objeto de la presente invención es el uso de las composiciones de acuerdo con la invención y/o de los productos del procedimiento de acuerdo con la invención como adyuvante en la fitoprotección.

35 El adyuvante de acuerdo con la invención se adecua con todos los agentes fitoprotectores para todas las plantas. Ventajosamente, el adyuvante se emplea junto con herbicidas, fungicidas, insecticidas, reguladores del crecimiento y sustancias macronutricias, así como micronutricias (fertilizantes), preferiblemente con herbicidas. Los agentes fitoprotectores y los fertilizantes pueden ser de origen tanto sintético como también de origen biológico y natural.

Las composiciones de acuerdo con la invención pueden presentar otros componentes. Estos otros componentes pueden elegirse de herbicidas, fungicidas, insecticidas, reguladores del crecimiento y fertilizantes, preferiblemente herbicidas. Fertilizantes preferidos son sustancias macronutricias así como micronutricias.

40 Preferiblemente, las composiciones de acuerdo con la invención se utilizan como aditivo para la mezcla del tanque para caldos de pulverización. Concentraciones de partida preferidas se encuentran en este caso entre 0,001 y 1% en vol., preferiblemente entre 0,01 y 0,5% en vol., y de manera particularmente preferida entre 0,02 y 0,15% en vol. (aproximadamente de manera correspondiente también a 0,1% en peso) del caldo de pulverización. Esto es equivalente a 10 a 3000 ml/ha, cuando se aplican habitualmente 100 a 1000 l de caldo de pulverización por ha y

preferiblemente una cantidad de adyuvante de 50 a 700 ml/ha que también se añaden en las correspondientes cantidades de cultivo de pulverización, independientemente de la cantidad aplicada total de agua por ha.

5 Las sustancias activas son aquellas que en los países individuales son admitidas y/o registradas y/o listadas para la aplicación sobre plantas y cultivos, con el fin de proteger a las plantas frente a daños o para evitar pérdidas de cosechas por parte de patógenos o similares en el caso de un cultivo o con el fin de eliminar un crecimiento
acompañante indeseado tales como malezas y/o malas hierbas, o con el fin de abastecer a la planta con sustancias
nutricias (también denominadas fertilizantes). Las sustancias activas pueden ser de tipo sintético, al igual que de tipo
10 biológico. Las sustancias activas pueden ser también extractos o sustancias naturales u organismos
antagonísticamente activos. Se designan habitualmente como plaguicidas o agentes fitoprotectores. Generalmente,
las sustancias activas están incorporadas en formulaciones con el fin de la manipulación y la eficiencia.

15 Las formulaciones de agentes fitoprotectores se diluyen para su aplicación en plantas o partes de plantas la mayoría de las veces antes de la pulverización habitual a través de boquillas con agua y contienen, junto al componente eficaz, también otros coadyuvantes tales como emulsionantes, coadyuvantes de dispersión, anticongelantes, antiespumantes, biocidas y sustancias tensioactivas tales como tensioactivos. Sustancias activas, en particular
fungicidas, insecticidas y sustancias nutricias pueden aplicarse con diferentes métodos, también solas o en
combinación y proveerse de los coadyuvantes arriba indicados sobre semillas (material de siembra) de plantas.
Métodos de este tipo se denominan también métodos de tratamiento de semillas. El tratamiento de semillas con
fungicidas e insecticidas puede proteger a las plantas en el estadio temprano del crecimiento frente a enfermedades
y al ataque por insectos.

20 Las composiciones de acuerdo con la invención que contienen los siloxanos de la fórmula (I) sustituidos con poliéter, el procedimiento de acuerdo con la invención así como el uso de acuerdo con la invención de las composiciones y/o productos del procedimiento se describen en lo que sigue a modo de ejemplo, sin que la invención deba limitarse a estas formas de realización a modo de ejemplo. Si en lo que sigue se indican intervalos, fórmulas generales o clases de compuestos, entonces éstas no sólo deben abarcar los correspondientes intervalos o grupos de compuestos que
25 se mencionen explícitamente, sino también todos los intervalos parciales y grupos parciales de compuestos que puedan obtenerse mediante extracción de los distintos valores (intervalos) o compuestos. Si en el marco de la presente invención se citan documentos, entonces su contenido debe pertenecer por completo al contenido de divulgación de la presente invención. Si en lo que sigue se mencionan datos de %, entonces se trata, si no se indica de otro modo, de datos en % en peso. En el caso de composiciones, los datos en %, si no se indica de otro modo, se refieren a la composición total. Si en lo que sigue se indican valores medios, entonces se trata, si no se indica de otro modo, de media en masa (media ponderal). Si en lo que sigue y en lo que precede se indican valores de medición, estos valores de medición, si no se indica de otro modo, se determinaron a una presión de 101325 Pa (presión normal) y una temperatura de 25°C.

Ejemplos

35 Métodos generales y materiales:

Nombre comercial	
Silwet L-77	Producto y marca registrada de Momentive
Silwet 806	Producto y marca registrada de Momentive
BREAK-THRU S 240	Producto y marca registrada de Evonik Degussa GmbH, Alemania
BREAK-THRU S 278	Producto y marca registrada de Evonik Degussa GmbH, Alemania
BREAK-THRU S 233	Producto y marca registrada de Evonik Degussa GmbH, Alemania
Sylgard 309	Producto y marca registrada de Dow Corning, EE.UU.

Síntesis

Preparación de $\text{Me}_3\text{SiO}[\text{SiMeHO}]_c\text{SiMe}_3$

40 Un siloxano SiH funcional de la fórmula general $\text{Me}_3\text{SiO}[\text{SiMeHO}]_{1,2}\text{SiMe}_3$ se sometió a una destilación fraccionada a presión normal. La fracción a una temperatura de cabeza de 142°C se determinó con ayuda del cromatógrafo de gases como el producto con una pureza de 99% en peso de 1,1,1,3,5,5,5-heptametiltrisiloxano. Con ello, el producto de la fórmula (V) presenta un índice d de 1,01.

A continuación, el destilado y el siloxano de partida se mezclaron de modo que se obtuvieron los siguientes siloxanos: $\text{Me}_3\text{SiO}[\text{SiMeHO}]_{1,2}\text{SiMe}_3$, $\text{Me}_3\text{SiO}[\text{SiMeHO}]_{1,15}\text{SiMe}_3$, $\text{Me}_3\text{SiO}[\text{SiMeHO}]_{1,10}\text{SiMe}_3$, $\text{Me}_3\text{SiO}[\text{SiMeHO}]_{1,05}\text{SiMe}_3$ y $\text{Me}_3\text{SiO}[\text{SiMeHO}]_{1,01}\text{SiMe}_3$.

5 La determinación de la pureza se llevó a cabo con ayuda de la espectroscopía de ^1H -RMN y ^{29}Si . Estos métodos, en particular teniendo en cuenta la multiplicidad de los acoplamientos, son habituales para el experto en la materia.

Con ayuda de estos siloxanos se prepararon 21 muestras análogamente a la prescripción de trabajo general siguiente.

Prescripción de síntesis general hidrosililación:

10 En un matraz de tres bocas de 1000 ml, equipado con agitador y refrigerador de reflujo, se dispusieron 0,5 moles de un poliéter de la fórmula general $\text{CH}_2=\text{CHCH}_2\text{O}[\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}]_m[\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{O}]_n\text{R}^5$ y se calentó hasta 90°C . A continuación, se añadieron 10 ppm de Pt en forma de una disolución en tolueno del catalizador de Karstedt (contenido en Pt 2% en mol). Se agitó durante 10 min y a continuación se añadieron gota a gota, en el espacio de 15 min, 0,38 mol de grupos SiH en forma del siloxano SiH-funcional $\text{Me}_3\text{SiO}[\text{SiMeHO}]_c\text{SiMe}_3$. Se observó una reacción exotérmica y la mezcla de reacción se continuó agitando durante 4 h a 90°C . En todos los casos no pudo detectarse ya a continuación por volumetría de gases funciones SiH algunas.

Tabla 1: Muestras preparadas, los datos R^5 , c, m, n, M (PE) y m/n se refieren a la fórmula (I) y respectivamente a la fórmula (II); en casos para $n = 0$ m/n no está definido y, por consiguiente, no se indica:

Muestra	R^5	c	m	n	M (PE)	m/n
Tego XP 11022	H	1,00	8,0	3,3	543	2,45
Muestra 1	H	1,01	7,8	0,0	343	---
Muestra 2	H	1,20	6,0	3,0	438	1,98
Muestra 3	H	1,01	10,0	0,0	440	--
Muestra 4	Me	1,01	7,8	0,0	343	--
Muestra 5	H	1,20	9,9	1,9	545	5,27
Muestra 6	H	1,01	14,6	0,0	642	--
Muestra 7	Me	1,01	12,3	0,0	541	--
Muestra 8	H	1,01	12,3	0,0	541	--
Muestra 9	H	1,01	9,9	1,9	546	5,27
Muestra 10	H	1,01	8,0	3,3	543	2,45
Muestra 11	H	1,01	6,2	4,7	545	1,32
Muestra 12	H	1,01	4,9	5,6	540	0,88
Muestra 13	H	1,01	3,4	10,2	741	0,33
Muestra 14 ¹	H	1,01	10,7	8,1	941	1,32
Muestra 15 ¹	H	1,01	14,4	7,0	1040	2,06
Muestra 16 ¹	H	1,05	8,0	3,3	543	2,45
Muestra 17 ¹	H	1,10	8,0	3,3	543	2,45
Muestra 18	H	1,15	8,0	3,3	543	2,45
Muestra 19	H	1,20	9,2	4,1	643	2,24
Muestra 20	H	1,20	3,4	10,2	741	0,33
Muestra 21	H	1,20	10,7	8,1	941	1,32

20 Las muestras 2, 5, 19, 20 y 21 no son poliétersiloxanos de acuerdo con la invención, dado que el índice c es demasiado elevado. Las muestras 1, 3, 4, 6, 7 y 8 no son de acuerdo con la invención, dado que el índice n es igual a cero. Las muestras 5 y 9 no son de acuerdo con la invención, dado que el contenido en grupos oxetileno es demasiado bajo.

Disoluciones de ensayo:

25 Se prepararon disoluciones al 0,1% en peso de las sustancias de ensayo en agua destilada.

Ensayo de dispersión

La dispersión se examinó mediante la aplicación de una gotita de 50 µl de las disoluciones de ensayo sobre una película de polipropileno estándar (tipo: Forco-OPPB, razón social Van Leer). La gota se aplicó con una micropipeta. La superficie dispersada se midió al cabo de 90 segundos después de la aplicación. Los ensayos se llevaron a cabo a 23°C y a una humedad relativa del aire del 60%.

5 Tensiones superficiales

Las tensiones superficiales se midieron con el método de la placa de Wilhelmy con un tensiómetro Kruss K 12 a 25°C.

Biodegradabilidad según OECD

- 10 La biodegradabilidad se determinó conforme al método OECD 301F con ayuda de la “respirometría manométrica” a una temperatura de 22°C ± 1°C. La tasa de degradación se determinó en el espacio de 28 días. Las muestras se midieron en una concentración de 100 mg/l y 28 mg/l tanto frente a una muestra nula (medio mineral) como también frente a una disolución de benzoato de sodio de igual concentración. Los valores se aumentaron tanto al cabo de 14 como de 28 días. Después de 14 días no se había alcanzado una fase de meseta. Las muestras de lodo de clarificación utilizadas procedían de la instalación de clarificación de la asociación del Ruhr, Sunthelle 6, 57392 Schmallenberg del 16 de septiembre de 2014. La concentración utilizada ascendió a 29,6 mg de masa seca por litro de medio mineral, el pH se determinó antes del comienzo del ensayo con 7,4 ± 0.2.

Resultados del examen de actividad de la superficie límite

Como sustancias comparativas se utilizaron algunos productos comerciales, así como sustancias conforme al documento US 6.734.141.

- 20 Tensioactivo B: $\text{Me}_3\text{SiO}-[\text{MeR}'\text{SiO}]_{1,20}-\text{OSiMe}_3$, con $\text{R}' = -(\text{CH}_2)_3-\text{O}-(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_{10}(\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{O})_2-\text{H}$

Tensioactivo C: $\text{Me}_3\text{SiO}-[\text{MeR}'\text{SiO}]_{1,00}-\text{OSiMe}_3$, con $\text{R}' = -(\text{CH}_2)_3-\text{O}-(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_{20}(\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{O})_5-\text{H}$

Tensioactivo D: $\text{Me}_3\text{SiO}-[\text{MeR}'\text{SiO}]_{1,00}-\text{OSiMe}_3$, con $\text{R}' = -(\text{CH}_2)_3-\text{O}-(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_{12,5}-\text{H}$

BREAK-THRU S 233: $\text{Me}_3\text{SiO}-[\text{MeR}'\text{SiO}]_{1,20}-\text{OSiMe}_3$, con $\text{R}' = -(\text{CH}_2)_3-\text{O}-(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_{9,9}(\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{O})_{1,9}-\text{H}$

BREAK-THRU S 240: $\text{Me}_3\text{SiO}-[\text{MeR}'\text{SiO}]_{1,20}-\text{OSiMe}_3$, con $\text{R}' = -(\text{CH}_2)_3-\text{O}-(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_6(\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{O})_3-\text{H}$

- 25 BREAK-THRU S 278: $\text{Me}_3\text{SiO}-[\text{MeR}'\text{SiO}]_{1,20}-\text{OSiMe}_3$, con $\text{R}' = -(\text{CH}_2)_3-\text{O}-(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_{7,8}-\text{Me}$

SILWET L77: $\text{Me}_3\text{SiO}-[\text{MeR}'\text{SiO}]-\text{OSiMe}_3$, con $\text{R}' = -(\text{CH}_2)_3-\text{O}-(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_8-\text{Me}$

Adyuvante	Tensión superficial estática [mN/m]	Diámetro de dispersión [mm]	Biodegradable
Tego XP 11022	22,9	70	Sí
Muestra 1	21,6		No
Muestra 2	21,7		No
Muestra 3	21,6	53	No
Muestra 4	22,0	70	No
Muestra 5	21,4	15	
Muestra 6	22,8	15	
Muestra 7	22,7	15	No
Muestra 8	22,7	15	Sí
Muestra 9	21,9	30	
Muestra 10	21,4	70	Sí
Muestra 11	22,3	80	
Muestra 12	22,2	75	
Muestra 13		16	
Muestra 14 ¹		15	
Muestra 15 ¹	26,8	11	
Muestra 16 ²	21,7	60	Sí
Muestra 17 ²	21,7	60	Sí
Muestra 18	22,0	53	Sí
Muestra 19	23,5	16	
Muestra 20	34,8	12	
Muestra 21	25,3	12	
Tensioactivo B	24,1	14	
Tensioactivo C	28,2	10	
Tensioactivo D	23,8	13	
BREAK-THRU S 240	22,3	70	
BREAK-THRU S 278	22,0	70	
BREAK-THRU S 233	21,4	15	
Silwet 806	23,5	70	
Silwet L77	23,8	80	
Silguard 309	23,0	80	

Superdispersantes típicos muestran un diámetro de dispersión en este ensayo de 35 mm o mayor.

Se demuestra que superdispersantes biodegradables poseen una constitución muy definida.

- 5 El poliéter debe poseer un peso molecular determinado, pero no debe ser tampoco demasiado pesado. Además, el poliéter debe presentar un número determinado de grupos $[\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{O}]$, pero debe continuar manteniéndose una determinada relación entre grupos $[\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{O}]$ y grupos $[\text{CH}_2\text{CH}_3\text{O}]$. Además, el siloxano no debe ser no unitario.

Los resultados muestran el uso ventajoso de las sustancias de acuerdo con la invención.

10 Resultados de la biodegradabilidad:

Adyuvante	Biodegradabilidad [%]
Muestra 8	60%
Muestra 10	66%
15 Muestra 1	< 60%
Muestra 2	< 60%
Muestra 7	7%
Muestra 3	< 60%

- 20 Los resultados muestran la fácil biodegradabilidad de las sustancias de acuerdo con la invención.

Ensayos en invernadero para determinar la mejora del efecto biológico de un herbicida

5 En el invernadero se cultivó en macetas espiguilla (*Poa pratense*). Tan pronto como las plantas alcanzaron una altura de aprox. 5 a 7 cm, fueron rociadas con un caldo de pulverización que contenía el herbicida Cato® (DuPont, Alemania, principio activo rimsulfurona, concentración 250 g de principio activo/kg). La cantidad de pulverización que contenía el principio activo correspondía a 200 l/ha. Al caldo de pulverización se añadieron diferentes adyuvantes. Por cada miembro de ensayo existían 3 macetas que fueron tratadas de la misma manera. La dosificación del plaguicida ascendió a 10 g/ha. Como humectantes estándar comerciales se añadieron al tanque Break-Thru S240 y trisiloxano BREAK-THRU S233 con en cada caso 50 ml/ha. La dosificación del Tego XP 11022 ascendió a 100 ml/ha. En este caso, se compara el daño de las plantas por parte del tratamiento con el herbicida, y la actividad del tratamiento de pulverización se relaciona con las plantas no tratadas. La eficacia de cada una de las 3 macetas por miembro de ensayo se bonificó con métodos conocidos por el experto en la materia, 14 y 28 días después del tratamiento. Se calculó el valor medio y se indicó como valor porcentual frente al control sin tratamiento con herbicida en la tabla como resultados.

15

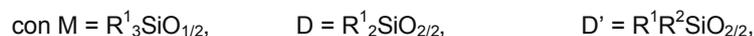
Herbicida	Adyuvante	14d	28d
Cato, 10 ml/ha	sin	50 %	74%
Cato, 10 ml/ha	Tego XP 11022, 100 ml/ha	70 %	94%
Cato, 10 ml/ha	BREAK-THRU S240, 50 g/ha	60 %	84%
Cato, 10 ml/ha	BREAK-THRU S233, 50 g/ha	50 %	83%

20

Los resultados demuestran que la composición de acuerdo con la invención proporcionó un aumento del efecto claro con respecto al tratamiento con herbicidas sin humectantes. El uso ventajoso de las composiciones de acuerdo con la invención frente al estado de la técnica se representa con este ensayo.

REIVINDICACIONES

1. Composiciones que contienen siloxanos modificados con poliéter conforme a la fórmula (I)



5 en donde

a igual a 2,

b entre 0 y 0,1,

c entre 1,0 y 1,05,

R^1 , independientemente uno de otro, hidrocarburo con 1 a 8 átomos de carbono,

10 R^2 , independientemente uno de otro, un radical poliéter de la fórmula (II)



en donde

m = 3,4 a 11,0,

n = 2,5 a 8,0,

15 pero con las condiciones de que se cumpla que:

m/n 1,9 a 2,8,

R^3 , independientemente uno de otro, radicales hidrocarbonados con 2 a 8 átomos de carbono, divalentes, independientemente uno de otro,

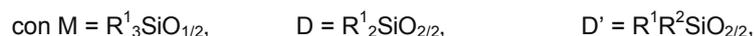
R^5 hidrógeno,

20 presentando los siloxanos modificados con poliéter conforme a la fórmula (I) una biodegradabilidad conforme a OECD 301 F mayor que 60%, ascendiendo el valor máximo a 100%,

en donde la masa molar del radical poliéter M(PE) es mayor que 520 g/mol y menor que 660 g/mol.

2. Composiciones según la reivindicación 1, caracterizadas por que la suma $m + n$ es mayor que 9 hasta 19, más preferiblemente mayor que 9,5 hasta 15, y de manera especialmente preferida mayor que 10 hasta 12.

25 3. Procedimiento para la preparación de los siloxanos modificados con poliéter según la fórmula (I) conforme a la reivindicación 1, en el que en una primera etapa se purifica un H-siloxano de la fórmula (V)



en donde

30 a igual a 2,

b entre 0 y 0,1,

d entre 1,16 y 3,

R¹, independientemente uno de otro, hidrocarburo con 1 a 8 átomos de carbono,

R², hidrógeno,

5 y en una segunda etapa, se somete, en el sentido de una hidrosililación, con un poliéter insaturado en posición terminal de la fórmula (VI)



en donde los índices m y n así como su relación entre sí y R⁵ están definidos como para la fórmula (II) conforme a la reivindicación 1,

10 R⁴ independientemente uno de otro, es hidrocarburo con 2 a 8 átomos de carbono, monovalente, insaturado en el extremo.

4. Procedimiento según la reivindicación 3, caracterizado por que para la purificación del H-siloxano de la fórmula (V) pasa a emplearse un procedimiento de separación térmico.

15 5. Uso de las composiciones según una de las reivindicaciones 1 a 2 o de los productos del procedimiento de acuerdo con la invención según una de las reivindicaciones 3 o 4 como adyuvante en la fitoprotección.

6. Uso de las composiciones según la reivindicación 5 como aditivo para la mezcla del tanque para caldos de pulverización en una concentración de 0,001 a 1% en vol. del caldo de pulverización.