

19 FEB 1964

P.- 26.106

C-3911- Z

2956 04



MEMORIA DESCRIPTIVA

que se presenta para unir a la solicitud

d e

P A T E N T E D E I N V E N C I O N

formulada el 22 de Enero de 1964, con el nº 295.604

e n

E S P A Ñ A

por VEINTE años

a nombre de UNION CARBIDE CORPORATION, entidad norteamericana, establecida en 270 Park Avenue, Nueva York, N.Y., E.U.A.

por:

• UN METODO PARA PREPARAR CONCENTRADOS DE PESTICIDA DISPERSABLES •

Esta invención atañe a la preparación de pesticidas incluyendo insecticidas, herbicidas, mitocidas, fungicidas, etc., en forma dispersable. En particular, la invención se refiere a la preparación de formulaciones de pesticidas dispersables que puede no dispersarse por simple mezclado con agua. Los pesticidas principalmente considerados para su preparación de acuerdo con este invento son los pesticidas orgánicos como DDT, BHC, Sevin, clordan, Aldrin, pentaclorofenol 2,4-D, etc. La invención también considera la preparación de

dispersiones de mezclas pesticidas, especialmente mezclas eutécticas, dispersando mezclas pesticidas fundidas, de punto de fusión rebajado, en un portador como el agua, a una temperatura mayor que el punto de fusión de la mezcla pesticida, que puede ser la temperatura de ebullición del portador.

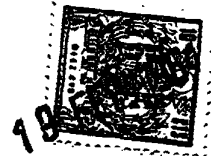
Objetivo principal de la invención es proporcionar dispersiones pesticidas y métodos de preparación de las mismas, mediante los cuales los pesticidas son sumamente dispersados en agua.

Otro objetivo de la invención es proporcionar dispersiones pesticidas económicas, estables y que posean propiedades substancialmente coloidales.

Aún otro objetivo es suministrar dispersiones de mezclas pesticidas, especialmente de mezclas eutécticas.

En resumen, la invención está destinada a producir pesticidas dispersables, disolviendo el pesticida en un disolvente adecuado, mezclando el disolvente con agua y quitando por destilación el disolvente y el agua. Sin embargo, este procedimiento por sí solo no dará lugar a dispersiones convenientes, ya que los pesticidas tienden invariablemente a recoagularse y a pasar a forma no-dispersa al tratar de redispersarlos. Por tanto, hay que añadir un material que mantenga el estado disperso del pesticida. Los agentes humectantes corrientes como los jabones, no sirven para este fin. Se ha descubierto que los lignosulfonatos de ciertos metales, como sodio, calcio y cromo, y otros determinados materiales mantienen las dispersiones y ayudan a su formación. Los mejores resultados parecen obtenerse con los lignosulfonatos.

En un segundo aspecto de la invención, se ha descubier-

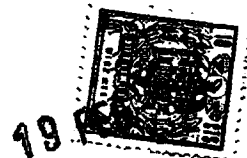


to que mezclas de pesticidas y especialmente mezclas eutécticas de los mismos pueden ser tratadas, mediante esta invención para dar dispersiones satisfactorias de los mismos, de forma que el disolvente anteriormente citado puede ser pesticida fundido. Pueden formularse, de forma ventajosa, por medio de la invención, pesticidas de puntos de fusión elevados, especialmente utilizando mezclas eutécticas. Una mezcla eutéctica de materiales es una mezcla de dos (o más) materiales en proporciones tales que la temperatura de congelación (o fusión) sea mínima para mezclas de tales materiales. Por consiguiente, el empleo de mezclas eutécticas de pesticidas proporciona los últimos resultados que pueden obtenerse de acuerdo con este aspecto de la invención, ya que su punto de fusión es el más bajo que puede obtenerse para mezclas de aquellos pesticidas. Sin embargo, pueden tratarse mezclas no-eutécticas de pesticidas mediante la invención, cuando la disminución del punto de fusión de las mismas es suficiente para que el punto de ebullición del portador (por ejemplo, agua) sea superior al punto de fusión de la mezcla o pueda hacerse prácticamente superior por medio de un incremento no excesivo de la presión.

Los ensayos anteriores para preparar materiales pesticidas dispersables no han sido totalmente satisfactorios. Por ejemplo, se ha descrito la preparación de dispersiones acuosas de insecticidas tales como DDT, moliendo o mezclando estos íntimamente con una pasta formada por un agente dispersante y agua. Pero el manejo de estas pastas es molesto y costoso, no pudiendo aplicarse la técnica de secado rápida descrita más adelante, con el fin de adaptar el proceso a materiales como el Sevin que son difíciles de preparar satisfactoriamente en forma dispersable por cualquiera de los métodos conocidos.

*
Las formas en papilla de la presente invención son mucho más fáciles de manejar. También se conoce un método en que una disolución de DDT en un disolvente volátil tal como metanol se añade a agua caliente que contenga un agente dispersante y se evapora el disolvente de la disolución. Pero este método no era tampoco adecuado, puesto que los disolventes utilizados eran solubles en agua y no podían formarse emulsiones verdaderas, y además no se conseguía el secado rápido derivado de las superiores formulaciones de esta invención. Los procesos convencionales para la dispersión de insecticidas fundidos no bastan, por tanto, para producir dispersiones satisfactorias de materiales difíciles.

La dispersión de los pesticidas para su distribución sobre cosechas, bosques y otros lugares ha sido un grave problema durante mucho tiempo. Puesto que la pulverización es la forma más efectiva de distribución, las dispersiones no han de obturar los equipos pulverizadores. También se requiere generalmente un corto periodo de almacenamiento, no debiendo las dispersiones flocularse durante este periodo. La mayor parte de los pesticidas, particularmente de los tipos orgánicos como DDT, BHC, clordan, Aldrina, pentaclorofenol y 2,4-D, al ser subdivididos por medios mecánicos y suspendidos en agua, no permanecen en suspensión durante un periodo de tiempo suficiente para realizar su pulverización. Los pesticidas tienden a coagular en partículas mayores y a depositarse o separarse en capas en el caso de pesticidas líquidos. Igualmente es difícil la subdivisión mecánica de estos pesticidas, ya que no se subdividen fácilmente y tienden a adherirse y a embotar la maquinaria de molienda. El método aquí divulgado dará buen resultado en el caso de casi todos los pes-



19

ticidas orgánicos o mezclas de los mismos, siempre que pueda encontrarse un disolvente idóneo.

Ciertos materiales, como el insecticida Sevin, el mitocida Tedion, el herbicida IPC y los fungicidas Captan y Phaltan, son particularmente difíciles de pasar a una forma que se disperse fácilmente y que se mantenga en este estado al mezclarla con agua para su uso. Esta dificultad surge a causa de la solubilidad extremadamente baja de estos materiales en los disolventes orgánicos normales. Así, mientras que el DDT, por ejemplo, es completamente soluble en la mayor parte de los disolventes orgánicos aromáticos y alifáticos, el Sevin es insoluble en casi todos ellos y solo ligeramente soluble en algunos pocos, como el tolueno y el cloroformo. En estos insecticidas de difícil formulación es donde el proceso de esta invención se adapta de forma especial.

El invento es aplicable tanto a insecticidas sólidos como líquidos.

En el primer aspecto de la invención en que se utiliza un disolvente, este ha de reunir ciertas propiedades. En primer lugar, con el fin de que se forme una verdadera emulsión del disolvente en agua, durante el siguiente paso del mezclado, aquel ha de ser prácticamente insoluble en agua, y el tipo de disolvente y condiciones de preparación no deben tender a formar emulsiones inversas del agua en el disolvente. En segundo lugar el disolvente debe disolver completamente el pesticida, de forma que no haya pesticida sin disolver durante la etapa de mezclado. Tercero, el disolvente ha de tener un punto de volatilización o de ebullición inferior a las temperaturas de destrucción del pes-

f.

ticida y normalmente inferior al punto de fusión del mismo, de forma que las partículas de pesticida coloidales formadas no se vean afectadas durante la separación del disolvente. Cuarto, la viscosidad del disolvente (y la de la disolución disolvente-pesticida) debe ser tal que ocurra cizallamiento durante la formación de la emulsión con el fin de que la emulsificación no consuma excesiva energía y resulte costosa. Quinto, el pesticida y el disolvente no debe reaccionar entre si durante el tratamiento en las condiciones descritas.

Sexto, el disolvente no debe descomponerse o ser afectado adversamente de alguna otra forma bajo las condiciones del proceso, Estas propiedades deberán presentarse en el disolvente si han de conseguirse resultados satisfactorios.

Se ha descubierto que disolventes, como el cloruro de metileno, cloroformo, benceno, xileno, tolueno y materiales análogos, reúnen las propiedades citadas para su empleo, de acuerdo con este método, con casi todos los pesticidas.

En cuanto a los lignosulfonatos, se ha descubierto que los lignosulfonatos sódico, cálcico, amínico y cromoico y las otras sales del ácido lignosulfónico, inorgánicas u orgánicas, pueden utilizarse para preparar dispersiones de la mayor parte de los materiales pesticidas. Los lignosulfonatos útiles en este aspecto pueden denominarse en términos generales agentes encapsulantes. Se cree que estos agentes tienen la propiedad de ser electrostáticamente propensos a envolver o encapsular las gotitas individuales de la disolución pesticida-disolvente, preservandolas de la coagulación o combinación con otras partículas. Esta protección persiste durante la operación de separación y secado, de forma que las partículas o gotitas de



pesticida individuales son protegidas frente a la coagulación, tanto en estado seco o relativamente seco, como cuando se vuelven a dispersar en agua. De esta forma, la primera misión del lignosulfonato es proteger las gotitas de disolvente-pesticida disperses en la disolución acuosa de aquél,
5 y proteger asimismo las partículas del pesticida al dispersarse en agua. En la realización de los métodos del invento pueden utilizarse otros materiales diferentes a los lignosulfonatos que tengan las propiedades críticas requeridas, especialmente la capacidad de comportarse como agentes encapsulantes.
10

Los métodos del invento y los productos dispersados obtenidos no son afectados por las condiciones habituales de dureza del agua a emplear en la preparación de los productos dispersables o en la redispersión posterior. Asimismo otros
15 componentes minerales distintos a los que motivan dureza tienen generalmente poco o ningún efecto. No obstante, algunos sulfonatos orgánicos como los sulfonatos de alquil-arilo corrientemente utilizados como agentes humectantes y detergentes afectan de forma contraproducente al producto y aquellos que se vea tener el efecto contrario deben excluirse en la preparación del producto y en la redispersión del mismo para su uso.
20

En la realización del método, se prepara en primer lugar una disolución del pesticida en el disolvente elegido. A
25 to seguido se mezcla esta disolución con agua, último portador del pesticida en dispersión, que tenga disuelta una cantidad apropiada de un lignosulfonato u otro agente.

La disolución pesticida-disolvente es preferentemente
30 una disolución saturada o casi saturada del pesticida en el

disolvente. Es importante que sea empleado suficiente cantidad del último para disolver completamente todo el pesticida, puesto que una disolución incompleta de este puede afectar más tarde las propiedades de dispersión del producto. Además, ha
5 de utilizarse suficiente disolvente para formar dispersiones microfinas del mismo en agua. En general, la relación en peso del disolvente orgánico al agua será aproximadamente de 4 : 1 a 1 : 1 y las concentraciones de pesticida y lignosulfonato son potestativas para que den cantidades en peso aproximada-
10 mente iguales de pesticida y lignosulfonato en la emulsión que resulta de mezclar las dos disoluciones. Un exceso demasiado grande de disolvente incrementa los costos del proceso y hace el secado instantaneo más difícil, según se desprende de la siguiente descripción de esta etapa del proceso. Un ex-
15 ceso muy elevado de disolvente con relación al agente dispersante o al agua -o a ambos- hará la emulsificación difícil o imposible.

Se agitan juntas la disolución pesticida-disolvente y la disolución acuosa del lignosulfonato vigorosamente, para
20 conseguir una emulsificación lo más completa posible, con lo que la disolución pesticida-disolvente estará en la emulsión en forma de gotitas finamente divididas. Esta emulsión no debe ser demasiado espesa o pastosa, y preferiblemente será una papilla fluida. Para formar la emulsión se emplea preferente-
25 mente un molino coloidal, un homogeneizador u otro medio mecánico adecuado. El pesticida se recupera de la emulsión por destilación instantanea y simultanea del disolvente y del agua. Las emulsiones son algo inestables, por lo que deben pulverizarse tan pronto como sea posible, dentro de unos quince minú-
30 tos, por ejemplo, después de preparadas.



Especialmente en el caso de ciertos pesticidas, como el insecticida Sevin y los otros materiales "dificiles" antes mencionados, la etapa del secado ha de controlarse cuidadosamente con el fin de obtener un producto satisfactorio. Con
5 otros materiales pesticidas, esta etapa no es tan critica, pero, con todo, un control esmerado contribuirá a una calidad mejorada del producto.

El secado es una destilación instantanea o un secado repentino para separar simultaneamente el disolvente y el
10 agua de la emulsión. Se ha visto que es extremadamente critico hacer la separación del disolvente y el agua simultaneamente porque los intentos de separación consecutiva del disolvente y del agua, en ese orden, produjeron grandes terrones de
15 pesticida, sobre todo en el caso de los materiales de formulación difícil anteriormente señalados. Con los materiales que se preparan fácilmente en formas dispersable mediante los métodos usuales, tales como el DDT, el disolvente puede eliminarse antes por destilación y venderse la dispersión acuosa
20 resultante o, preferiblemente, quitar por secado el agua para obtener un producto seco. Pero no es posible una destilación o secado en dos etapas en el caso del Sevin o de otros materiales que tienden a cristalizar rápidamente en agua y son por tanto difíciles de preparar en formas dispersables satisfactorias.

25 Se ha descubierto que con materiales que cristalizan rápidamente como el Sevin, el secado o destilación instantaneos tiene que realizarse muy rápidamente a fin de obtener un buen producto y, como ya se ha indicado, el disolvente y el agua deben separarse simultaneamente. El procedimiento preferido en el caso de estos materiales es el secado instantaneo
30

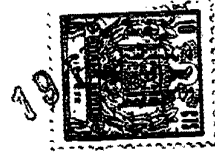
295004

*
eliminado el disolvente y agua juntos, a partir de la emulsión recién preparada, en un sistema en el cual no pueda prácticamente evaporarse ningún disolvente de la emulsión durante el periodo de tiempo transcurrido desde la formación de la emulsión hasta el secado instantáneo.

La temperatura a que se realiza el secado instantáneo dependerá de la naturaleza del pesticida, es decir, debe ser inferior a la temperatura de descomposición de éste sin embargo ha de ser suficientemente elevada para asegurar una separación rápida y completa del disolvente y del agua. En el caso del Sevin, por ejemplo se utilizan temperaturas de secado de 50° hasta 100° preferiblemente de 80 a 95° en vista de la sensibilidad al calor del pesticida a unos 100°.

La expresión "secado instantáneo" se emplea aquí para designar cualquier procedimiento de secado o destilación en el que se obtenga un secado o separación por destilación, muy rápidos de disolvente y agua del pesticida y del agente dispersante, sin limitación en cuanto al aparato mecánico necesario. En este aspecto son útiles ciertos tipos de maquinaria de desecado por pulverización, pero la invención no se limite al empleo de desecadores de pulverización.

Si el secado se hace sin un material como el lignosulfonato, la dispersión coagulará enseguida y se hará inadaptable para su utilización práctica. Mas la presencia del lignosulfonato durante la operación de secado instantáneo o de separación, cuando las partículas del pesticida se forman por primera vez, impide su coagulación y el resultado es la producción de una suspensión o dispersión del pesticida altamente



te satisfactoria.

Para esclarecer el procedimiento de acuerdo con la invención y, siendo el producto Sevin prototipo de los materiales pesticidas difíciles de dispersar, se preparó este producto en forma dispersable disolviendo 54 gramos del mismo en cloroformo, resultando un volumen final de la disolución de 340 mililitros. Se preparó una segunda disolución de 50 gramos de lignosulfonato cálcico en 200 mililitros de agua. Se añadieron a la última disolución tres gotas de un agente antiespumante Monosulph (aceite de ricino sulfonado). Este agente antiespumante, en cantidades apropiadas, no afecta la dispersión del pesticida, pero es beneficiosa puesto que reduce algo la espuma durante la formación de la emulsión y la reduce notoriamente cuando, para su empleo, se redispersan en agua el producto secado.

Se mezclaron las dos disoluciones a la temperatura ambiente y se agitaron fuertemente (en un Waring Blendor) durante tres minutos para formar una emulsión de la fase aceitosa disolvente-Sevin en la fase agua-lignosulfonato. Entonces la emulsión se traspasó inmediatamente a un secador de pulverización precalentado, completándose el secado de todo el lote en cinco minutos, y separándose al mismo tiempo el agua y el disolvente de un modo instantáneo. El secador produjo un rocío fino en forma de neblina y el secado fué muy rápido. Las partículas desecadas se mojaron satisfactoriamente al introducir las en agua y produjeron una masa sutil de Sevin dispersado que no floculaba.

El producto secado tenía una densidad aparente de 3,6 a 5,6 kg/28 dm³. La redispersión tenía poca tendencia a crear espuma y resultaba enteramente satisfactoria para

el pulverizado y para otros métodos de aplicación.

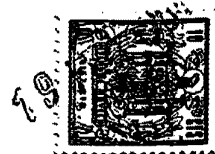
Se hizo otra formulación utilizando tolueno como disolvente. A una disolución de 50 gramos de lignosulfonato cálcico en 180 mililitros de agua mantenida entre 80 y 85° C se añadieron 300 mililitros de disolución de tolueno-Sevin que contenía 52 gramos de Sevin y tres gotas de Monosulph y que se mantenía también entre 80 y 85°, con el fin de evitar la cristalización del Sevin y la ebullición del azeotropo tolueno-agua al añadirle al agua. Tras una fuerte agitación durante tres minutos, con el fin de formar una emulsión satisfactoria, esta se secó rápidamente en un secador de pulverización precalentado, al igual que en el ejemplo anterior. De nuevo se obtuvo un producto Sevin dispersable satisfactorio que tenía una conveniente redispersión, espumabilidad, humedecimiento y otras características necesarias.

El producto seco de la primera formulación antes descrita contenía 52 % de Sevin, y el de la segunda, 51 % de Sevin. Se han preparado productos Sevin variando la relación de peso Sevin: lignosulfonato en el intervalo de 1 : 1.5 a 3 : 1, conteniendo los productos resultantes secos del 40 al 75 % de Sevin. Todos los productos eran satisfactorios para su empleo. Sin embargo, la tendencia a la floculación aumentaba al aumentar la concentración de Sevin. También se vio que la densidad aparente del producto aumentaba a medida que la concentración de Sevin era mayor.

Para ejemplificar aún más la invención, se preparó una dispersión satisfactoria de Aldrin, siendo este material prototipo de los materiales de más fácil dispersión, que incluyen el DDT y del Lindane.

Se preparó una disolución de Aldrin y cloruro de metile-

295604



no mezclando 100 gramos de Aldrin con 200 gramos de cloruro de metileno disolviéndose el Aldrin en el cloruro de metileno al agitar. Se preparó otra disolución de 30 gramos de lignosulfonato sódico disuelto en 100 gramos de agua. Se mezclaron estas dos disoluciones y se agitaron fuertemente para que se formase una emulsión fina entre la fase oleosa de pesticida y cloruro de metileno y la fase no-oleosa de la disolución lignosulfonato-agua. Esta mezcla se introdujo entonces en un aparato de destilación para separar el cloruro de metileno.

5

10 La dispersión resultante de Aldrin y agua, con el lignosulfonato, permanecía dispersada. La Aldrin tiene un punto de fusión de 116°C y el cloruro de metileno tiene un punto de ebullición de $40 - 41^{\circ}\text{C}$, de forma que se podía haber efectuado su separación a una temperatura inferior. Sin embargo,

15 con el fin de acelerar el alejamiento del cloruro de metileno y permitir su recuperación, la separación tuvo lugar a una temperatura ligeramente superior a 100°C y en sistema cerrado. También se hizo una separación análoga de Endrin, de forma satisfactoria.

20 Los disolventes antes mencionados, a saber, cloruro de metileno, cloroformo, benceno y tolueno tienen todos ellos temperaturas de ebullición inferiores o algo superiores a la del agua. El benceno y el tolueno forman azeótropos o mezclas azeotrópicas con el agua que hierven a 69.3°C y 84.1°C . En

25 estas mezclas azeotrópicas puede eliminarse el disolvente residual mediante los métodos conocidos, tal como la adición de agua. El cloruro de metileno hierve a $40 - 41^{\circ}\text{C}$; el cloroformo a 61.2°C y el benceno a 80.1°C . Por tanto, todos estos materiales hierven por debajo del punto de ebullición

30 del agua, de forma que durante la separación solo se evapora

una pequeña cantidad de agua de la emulsión . La operación de separación puede realizarse a veces bajo condiciones de presión elevada con la temperatura de separación superior al punto de ebullición atmosférico del agua a la presión elevada. Muchos otros disolventes que reúnen las condiciones son comerciales y pueden ser seleccionados por una persona experta.

También se ha visto que la recoagulación de los pesticidas difíciles puede en cierto grado inhibirse y prevenirse por un procedimiento alternativo, adicionando a la mezcla trazas de una sal como el arseniato de calcio, antes de la eliminación del disolvente.

Volviendo al segundo aspecto fundamental de esta invención es decir, las formulaciones de mezclas pesticidas sin utilizar disolvente, se ha hallado que, cuando dos o más pesticidas se mezclan, tienen un punto de fusión inferior al de los componentes aislados. Las mezclas eutécticas tienen una temperatura de fusión mínima con respecto a mezclas de los materiales particulares; las mezclas no-eutécticas también tienen temperaturas de fusión rebajadas, aunque no tan bajas como las mezclas eutécticas. Para una fácil dispersión de tales mezclas de pesticidas, es preferible que su temperatura de fusión sea inferior a 100°C., punto de ebullición del agua. A temperaturas inferiores a ésta, los materiales mezclados pueden fundirse en agua hirviendo y dispersarse por trituración con un molino coloidal u otro aparato apropiado. En el caso de mezclas pesticidas que funden por encima de 100°C. ha de recurrirse a métodos que eleven el punto de ebullición del agua u otro portador, aumentando por ejemplo, la presión, a fin de que la tempera-



tura pueda ser mantenida en el punto adecuado y todos los componentes esten en la fase liquida.

Como primer paso en la preparaci3n de cualquier mezcla pesticida, de acuerdo con este aspecto de la invenci3n, es conveniente obtener o preparar en primer lugar un diagrama eut3ctico de fases para la mezcla. Se preparan mezclas pesticidas en diferentes proporciones y se determinan los puntos de fusi3n de las diversas mezclas. Esta informaci3n puede representarse en una gr3fica para determinar el punto de fusi3n eut3ctico minimo para los materiales y la temperatura de fusi3n menos rebajadas a ambos lados del punto eut3ctico. Para algunas mezclas de pesticidas, puede ocurrir que solo la temperatura eut3ctica minima est3 por debajo de 100°C. o por debajo del punto de ebullici3n de portador diferente al agua. Para otras mezclas pesticidas, puede haber un amplio margen de proporciones entre los materiales en que el punto de fusi3n est3 suficientemente rebajado, de forma que las mezclas puedan situarse en cualquier punto comprendido en este intervalo y formularse a3n seg3n la invenci3n.

Despu3s de determinar el punto de fusi3n de la mezcla deseada de pesticidas y ver que cae en un margen 3til, puede prepararse, de acuerdo con el, una mezcla de pesticidas, fundiendo estos conjuntamente y enfriando despu3s, si se desea, la masa fundida para formar una mezcla eut3ctica que contiene cristales aislados de los pesticidas. A continuaci3n puede prepararse una formulaci3n de pesticida dispersado de la siguiente forma: se prepara una disoluci3n acuosa de un lignosulfonato apropiado u otro material conveniente y se eleva su temperatura por encima del punto de fusi3n de la mezcla pesticida. Si la temperatura de fusi3n de 3sta

es suficientemente baja, puede no ser necesario calentar el portador-lignosulfonato. Entonces se añade la mezcla pesticida, en estado fundido, a la disolución agua-lignosulfonato agitando fuertemente. Así se produce una emulsión uniforme de la disolución de pesticida y agua. Tras un tiempo y una agitación suficientes y; una vez realizada la dispersión de los dos líquidos, se pasa la mezcla a través de un aparato de molienda adecuado, tal como un molino coloidal, con el fin de reducir más el tamaño de las partículas des pesticida. Debido a la presencia del lignosulfonato, la dispersión formada es estable y puede emplearse en esa forma al preparar las suspensiones pesticidas para pulverización u otros usos. Sin embargo, por no ser conveniente un largo almacenamiento en forma líquida, se prefiere a menudo convertir la dispersión en polvo seco para este fin y en el momento del uso volver a dispersar el polvo en agua.

La dispersión pesticida producida de la forma indicada puede convertirse en polvo seco mediante secado controlado con el fin de separar el agua u otro portador. Al volver a hacer la papilla del polvo, se tiene una dispersión de la mezcla pesticida que es estable y que no está sujeta a floculación, aun después de un periodo largo de almacenamiento.

Se preparó una mezcla pesticida dispersada, según se describe en el siguiente ejemplo demostrativo de la invención:

En primer lugar se preparó una mezcla eutéctica de Endrin y DDT. A la vista de un diagrama de fases de estos dos productos, previamente trazado, se vió que la mezcla eutéctica corresponde a 68% de Endrin y 32% de DDT y que funde a unos 99°C. A continuación se preparó una disolu-

2-5604



ción que contenía el 50% en peso de lignosulfonato sodico en agua. Se añadió entonces una cantidad de mezcla eutéctica igual al peso de la disolución agua-lignosulfonato, a la solución de lignosulfonato previamente calentada hasta su punto de ebullición de 100°C. La mezcla eutéctica se añadió en forma fundida. La mezcla se agitó fuertemente hasta dispersión completa de los líquidos que forman la emulsión. Después de mantener la agitación durante unos 30 minutos, la mezcla se pasó por un molino coloidal que tenía su distancia estator-rotor ajustada para quebrantar los pesticidas al tamaño de particula deseado. Se obtuvo una formulación dispersada de la mezcla pesticida eutéctica en agua, que no floculaba o sedimentaba después de varios meses de reposo. Se desecó una parte del preparado a temperatura relativamente baja (65 - 77°C) con el fin de formar un polvo. Este polvo fue redispersado en agua y se produjo una dispersión prácticamente equivalente a la primera. Las dispersiones fueron totalmente satisfactorias para la pulverización, sin separarse las partes sólidas de las líquidas en el aparato pulverizador y con una distribución satisfactoria.

La siguiente tabla 1 indica algunas combinaciones pesticidas eutécticas que pueden prepararse de acuerdo con esta invención

Tabla 1: Combinaciones eutécticas

COMPONENTES	PUNTO DE FUSION °C	PORCENTAJES LIMITES APROX. DE COMPONENTES PARA PUNTO DE FUSION A O POR DEBAJO DE 100°C	PUNTO DE FUSION DE MEZCLA EUTECTICA APROX., °C	RELACION EN EL PUNTO EUTECTICO APROX.
I.DDT	98	30 a 99	74	60
Dieldrin	152	trazas a 70		40
II.DDT	98	30 a 90 /	72	53
10 Endrin	230 (d)	trazas a 70		47
III.Aldrin	114	74 a 84	96	79
Dieldrin	152	16 a 26		21
IV.Sevin	142	trazas a 20	91	10
DDT	98	80 a 99 /		90

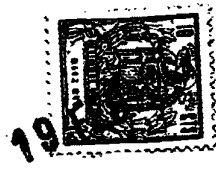
15 Además de los lignosulfonatos citados anteriormente en relación con el primer aspecto de la invención, pueden utilizarse como agente dispersante otros materiales tales como productos polifenólicos y polifenólicos sulfonados obtenidos de la corteza de árbol y de extractos de la misma. Los lignosulfonatos parecen ser superiores.

20 La cantidad de lignosulfonato u otro agente dispersante puede oscilar, aproximadamente, entre 5 % y 70 % del peso del pesticida, siendo la estabilidad mayor a medida que se aumenta la cantidad de lignosulfonato. Los productos a dese-

25 car deben normalmente contener al menos un 40 % del agente dispersante en relación con el peso del pesticida.

 Los métodos pueden llevarse a cabo a la presión atmosférica o a presiones elevadas o reducidas.

30 Puede hacerse que los productos secados, preparados de acuerdo con la invención, tengan propiedades de manipulación



mejoradas por medio de técnicas de granulación, conviendiendo los diminutos granos coloidales del pesticida en partículas mayores por agregación o aglomeración. Cuando se utiliza secado por pulverización, puede controlarse hasta cierto punto el grado de granulación regulando el funcionamiento del secador. Durante esta y otras técnicas de secado instantáneas, que implican la formación de gotitas antes del secado real, las gotitas son invariablemente relativamente grandes si se las compara con las dimensiones coloidales de las partículas del pesticida formadas, de forma que una gotita contendrá muchas partículas coloidales individuales del pesticida. La agregación de las partículas después del secado puede controlarse controlando a su vez la presión de pulverización y otras variaciones de la operación del secado. En el mejoramiento de la granulación puede recurrirse a la adición de agua u otro agente humectante. Para este fin existen aparatos especiales de granulación.

Los métodos del invento pueden aplicarse a mezclas de pesticidas, así como a pesticidas aislados. Las mezclas pueden estar constituidas por insecticidas, herbicidas, fungicidas, mitocidas, etc., con dos o más constituyentes de la misma clase, o diferentes, siempre que sean solubles y no reaccionen de forma perjudicial.

Mientras que se han descrito las realizaciones preferidas de la invención, pueden hacerse muchas modificaciones de ella por una persona adiestrada en la especialidad sin separarse del espíritu de la misma, pretendiéndose proteger mediante Patentes de Privilegio todas las formas de la misma que caigan dentro del alcance del siguiente capítulo de reivindicaciones.

La presente solicitud que corresponde a la presentada

455604

en E. U. A. el 24 de enero de 1.963 con el número 255.744,
el 24 de enero de 1.963 con el número 255.748 y el 16 de
diciembre de 1.963 con el número 330.588 se acoge a los bene-
ficios del artículo 51 del vigente Estatuto sobre Propiedad
5 Industrial.

N O T A

10 Los puntos de invención propia y nueva que se presen-
tan para que sean objeto de esta solicitud de Patente de In-
vención en España por VEINTE años son los siguientes:

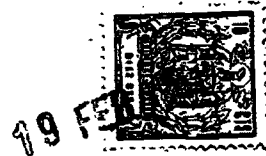
15 1ª.- Un método para preparar concentrados de pesticida
dispersables, que comprende preparar una primera solución de
pesticida en un disolvente orgánico insoluble en agua para
el pesticida; preparar una segunda solución de un agente dis-
persante en agua; mezclar vigorosamente las referidas primera
y segunda soluciones para formar una emulsión de la referida
primera solución en la referida segunda solución; y separar
20 por destilación el disolvente y el agua simultaneamente para
formar un concentrado de pesticida dispersable protegido.

2ª.- Un método según reivindicación 1, en que dicho
agente dispersante es un material encapsulante que protege
las partículas pesticidas coloidales de dicha emulsión.

25 3ª.- Un método según reivindicación 1, en que la desti-
lación se efectúa rápidamente con lo que el material parcial-
mente seco existe solamente durante un tiempo relativamente
corto.

30 4ª.- Un método para formar dispersiones de pesticidas
orgánicos, que comprende disolver el pesticida en un disolven-

295604



te orgánico inmiscible con agua; disolver lignosulfonato inorgánico u orgánico en agua; mezclar el pesticida disuelto con el lignosulfonato disuelto; agitar vigorosamente la mezcla para formar una emulsión; y separar rápidamente el disolvente y el agua de la emulsión para formar un material seco estable que comprende esencialmente pesticida ilignosulfonato, formando dicho material una redispersión estable en agua.

59.- Un método según reivindicación 4, en que dicho pesticida tiende a cristalizar rápidamente en agua.

62.- Un método según reivindicación 4, en que dicho pesticida es Sevin.

72.- Método para preparar un producto pesticida seco, estable, dispersable, que comprende preparar una primera solución sustancialmente saturada del pesticida en un disolvente orgánico insoluble en agua que es volátil a una temperatura por debajo de la temperatura en que las propiedades pesticidas del pesticida serían destruidas; preparar una segunda solución de un agente dispersante en agua; mezclar dichas soluciones para formar una emulsión de dicha primera solución en dicha segunda solución; y secar instantáneamente el disolvente y el agua simultáneamente de dicha emulsión de tal forma que dicho agente dispersante recubra las partículas pesticidas coloidales antes de que tenga lugar un crecimiento de cristales significativo del referido pesticida, con lo que se forma un producto seco que comprende partículas de pesticida coloidales recubierta cada una con agente dispersante y protegidas por él.

82.- Un método según reivindicación 7, comprendiendo dicho pesticida Sevin.

295604

9a.- Un método según reivindicación 7, en que dicho pesticida tiende a cristalizar rápidamente en agua.

10a.- Método según reivindicación 7, en que el secado instantáneo comprende el secado por pulverización.

5 11a.- Un método según reivindicación 7, en que dicho producto está granulado para mejorar sus propiedades de manejo.

10 12a.- Un método según reivindicación 7, que incluye impedir la evaporación del disolvente de dicha emulsión antes del secado de aquella.

15 13a.- Un método para preparar dispersiones estables de 2 o más pesticidas, fundiendo al menos uno de aquellos a una temperatura mayor que el punto de ebullición del portador en que los pesticidas han de ser dispersados, comprendiendo: (a) preparar una mezcla de los pesticidas a ser dispersados que tiene punto de fusión por debajo del punto de ebullición del portador en que los pesticidas han de ser dispersados; (b) preparar una solución de portador líquido y lignosulfonato y calentarla a una temperatura al menos
20 tan alta como el punto de fusión de la mezcla de pesticida preparada en (a); y entonces (c) mezclar la mezcla de pesticida de (a) con la solución de (b) con agitación para formar una emulsión; y entonces (d) subdividir mecánicamente los pesticidas en la emulsión.

25 14a.- Un método según reivindicación 13, en que la mezcla de pesticidas es una mezcla eutéctica.

15a.- Un método según reivindicación 13, en que el portador es agua.

30 16a.- Un método para preparar dispersiones estables de dos o más pesticidas orgánicos, que comprende: (a) prepa-

295604



rar una mezcla de dos o más pesticidas que tenga un punto de fusión menor que el punto de fusión de al menos uno de los pesticidas componentes; (b) preparar una solución de lignosulfonato y portador líquido y calentarla a una temperatura al menos tan alta como el punto de fusión de la mezcla de pesticidas preparada en (a); y entonces (c) mezclar la mezcla de pesticidas de (a) con la solución de (b) con agitación para formar una emulsión; y entonces (d) subdividir mecánicamente el pesticida en la emulsión.

10 17ª.- Un método según reivindicación 16, que incluye el secado del producto de (d) para formar un producto pulverulento que comprenda pesticidas y lignosulfonato.

 18ª.- Un método según reivindicación 16 en que la mezcla de pesticidas de (a) es una mezcla eutéctica.

15 19ª.- Un método según reivindicación 16, en que la mezcla de pesticidas de (a) es una mezcla eutéctica de pesticidas teniendo cada uno un punto de fusión mayor que el punto de ebullición del portador.

20 20ª.- Un método para preparar concentrados de pesticida dispersables.

Tal y como se ha descrito en la Memoria que antecede y para los fines que se han especificado.

Esta Memoria consta de veintitres hojas escritas a máquina por una sola cara.

Madrid,

19 FEB. 1964

Alfonso de Eizaburo
Por Poder

295604