

33104

Case 2251⁺



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

por "PROCEDIMIENTO PARA LA PREPARACION DE AGENTES PULVERULEN-
TOS NO DESPRENDEDORES DE POLVILLO" a favor de la firma suiza
AGRIPAT, S.A., domiciliada en BASILEA (Suiza).

- . -

MEMORIA DESCRIPTIVA

Este invento se refiere a un procedimiento para la preparación de agentes pulverulentos que no levantan polvillo, los cuales contienen materias activas orgánicas sólidas, en particular solubles en agua, del grupo de los productos químicos para la agricultura, así como a los agentes pulverulentos que no levantan polvillo obtenidos por este procedimiento.

Muchas de las materias activas orgánicas sólidas empleadas en la protección de las plantas y, en general,
10. como productos químicos para la agricultura (como herbicidas,



antiparasitarios, fungicidas vegetales, bacteriostáticos, fertilizantes, quelatos, etc.) se manejan y se ofrecen en forma de polvo fino y presentan la gran desventaja de que suelen levantar mucho polvillo, por ejemplo durante el en-

5. vase, el transporte y el empleo. Este polvillo constituye una grave molestia para las personas que han de manejar tales agentes, sobre todo cuando se preparan caldos de aspersión a base de polvos de materia activa solubles en agua. Si las partículas del polvillo son solubles en agua, suelen

10. irritar las mucosas de manera insoportable, lo cual no sólo es molesto y, desde el punto de vista higiénico, objetable, sino que a causa de la acción irritante y de la toxicidad que con frecuencia tienen las materias activas puede conducir a perjuicios para la salud y alergias.

15. En consecuencia, se han propuesto ya medidas para reducir o eliminar el levantamiento de polvillo de tales agentes pulverulentos. Así, el levantamiento de polvillo puede obviarse en cierto modo si los respectivos preparados pulverulentos, después de obtenidos de un medio acuoso, no

20. se secan por completo o bien se humedecen consecutivamente, para que contengan agua todavía. Pero estos polvos húmedos, según demuestra la experiencia, se vuelven a secar rápidamente durante el almacenamiento, si no se los guarda en receptáculos completamente impermeables al vapor de agua, y

25. más tarde vuelven a levantar polvillo.

También se ha propuesto ya preparar los polvos por molturación en presencia de aceites humectantes; puede así reducirse un poco el levantamiento de polvillo, pero de



- ningún modo eliminarse por completo. Asimismo se ha intentado ya transformar los polvos en granulados por empleo de aglutinantes solubles en agua, como la dextrina, valiéndose de presión; se disminuye así considerablemente la capacidad de rápida disolución en el agua (por ejemplo, al preparar caldos de aspersión) y a pesar de ello se forma polvillo con estos granulados. Además, por otros motivos todavía, no todos los preparados en forma de polvo pueden reemplazarse por granulados.
- 5.
10. Dado que la preparación de productos que no levanten polvillo se acompaña, pues, de dificultades considerables, hoy se ha pasado a poner en el mercado estos preparados productores de polvillo en envases de alcohol polivinílico (PVA), solubles en agua. La bolsa de alcohol polivinílico que contiene el preparado se halla, para protegerla de la humedad y para asegurar el necesario contenido de agua de la lámina de PVA, en una bolsa exterior, soldada por todos lados, que está hecha de un papel apropiado forrado de plástico. El consumidor abre esta bolsa exterior y vacía
- 15.
20. la bolsa interior de PVA directamente en la cantidad de agua previamente dispuesta. En este caso pueden prepararse caldos de aspersión sin que se levante polvillo. Envases de esta clase se hallan ya en el comercio para el dinitroortocresol, por ejemplo. Sin embargo, estos envases son caros y para
25. hacerlos se necesitan máquinas envasadoras especiales y locales climatizados, porque la lámina de alcohol polivinílico ha de presentar, como se sabe, cierto contenido de agua para



mantenerse flexible y estar protegida del riesgo de rotura.

Ahora se ha descubierto un nuevo procedimiento con el cual se evitan estas desventajas y que permite obtener agentes pulverulentos no levantadores de polvillo que contienen materias activas orgánicas sólidas, del grupo de los

5. productos químicos para la agricultura, o mezclas de varias de tales materias activas.

El procedimiento de este invento se caracteriza por mezclarse por lo menos una de tales materias activas, en particular soluble en agua, en forma de polvo, agua y por lo

10. menos un agente retentor de la humedad, higroscópico, poco volátil y soluble en agua, en tal proporción cuantitativa que se origine un polvo húmedo grumoso, cuyo contenido de agua se mantiene esencialmente inalterado durante el almace-

15. namiento. De preferencia se utiliza al mismo tiempo durante la operación de mezcla una materia tensioactiva, incorporándola al polvo que se exonera de polvillo. El polvo de materia activa, para la mixturación con los demás ingredientes, se rocía de preferencia con una solución, emulsión o suspensión acuosa (eventualmente provista de humectante) del agente

20. higroscópico retentor de la humedad.

Mediante la incorporación de una substancia tensioactiva, como por ejemplo un humectante o un emulgente, al polvo que se está formando, se aumenta mucho, en particular,

25. la humectabilidad de los polvos de humectación difícil.

La mixturación de los ingredientes se efectúa en un aparato mezclador ordinario, durante el rociado del



polvo de materia activa con una solución del agente retentor de la humedad y, eventualmente, de la substancia tensioactiva y puede realizarse sobre una cinta transportadora.

- Normalmente se prepara en primer lugar una
5. solución, emulsión o suspensión acuosa del agente retentor de la humedad, la cual contiene eventualmente también la substancia tensioactiva, y se la mezcla íntimamente con el polvo de materia activa que se ha de exonerar de polvillo. Las substancias tensioactivas sólidas pueden también mezclarse previamente con el polvo de materia activa, y entonces se añade a continuación la solución acuosa del agente retentor de la humedad.
 10. Las cantidades de los ingredientes de la mezcla pueden oscilar dentro de amplios límites según la naturaleza de la materia activa pulverulenta; pero, a ser posible, deben elegirse tales en cada caso que se establezca un equilibrio en la reserva de humedad del polvo húmedo obtenido, es decir, que en el almacenamiento del polvo al aire se ceda tanta agua al ambiente, más o menos, como se toma de él. Las
 15. proporciones cuantitativas más favorables para cada composición de polvo de materia activa pueden averiguarse mediante ensayos previos. La cantidad de agua que ha de emplearse se determina también teniendo en cuenta si el polvo inicial de materia activa está completamente seco o ya está húmedo.
 20. La cantidad de agua y de agente higroscópico retentor de la humedad que conviene para la preparación de un producto final húmedo y grumoso que sea homogéneo se elige
 - 25.



por lo tanto de modo que el producto final no levante ya polvillo, pero por otra parte no esté demasiado húmedo ni aglomerado en grandes terrones. Por lo general la cantidad

5. que se emplea de solución acuosa de agente retentor de la humedad es de 1,5 a 30 %, en particular de 2 a 10 % y preferentemente del 5 %, calculado respecto al peso del polvo de materia activa seca que se ha de tratar. La relación del total de agua (incluido el contenido de humedad del polvo inicial) respecto a la substancia higroscópica se determina según las propiedades físicas de la mezcla que se origina
10. y es normalmente de 9:1 a 2:3 (soluciones del 10 al 60 %) y preferentemente de 4:1 a 2:3; pero pueden emplearse también relaciones cuantitativas mutuas más bajas o más altas.

15. El contenido de la solución en substancia tensioactiva es por lo general de 1 a 10 %; pero también cantidades más bajas pueden dar el resultado perseguido, o es posible que según la naturaleza de la substancia tensioactiva y del agente retentor de la humedad deban emplearse concentraciones más altas.

20. Mediante el procedimiento de este invento se forma alrededor de las diversas partículas de materia activa una capa fina y de humedad constante del agente higroscópico. Las partículas más pequeñas del polvo, de menos de 44 micras de diámetro, que son responsables del molesto polvillo quedan
25. entonces pegadas a las partículas más grandes de materia activa, de 100 micras y más por ejemplo, y asimismo se adhieren entre sí, constituyendo partículas más grandes, que ya no en-



gendran polvillo. Mediante la eliminación de la polvareda y el aumento del contenido de humedad del polvo que así se obtienen, se disminuye también considerablemente, y aún se excluye, el peligro de explosiones ocasionadas por el polvo o, en el caso de materias fáciles de inflamar, el incendio de éstas.

5. Con el empleo simultáneo, según se prefiere, de sustancias tensioactivas se originan también otras ventajas importantes: por la reducción de la tensión superficial de la solución acuosa de tratamiento, ésta puede durante la operación de mezcla penetrar con más facilidad entre las partículas del polvo y extenderse en torno a ellas. Se asegura así una ligazón mejor y más regular de las porciones del polvo entre sí, lo cual conduce por lo tanto a que sea ligera, como se persigue, la aglutinación de las partículas de polvo por el agente retentor de la humedad, manteniéndose una estructura grumosa del polvo. Las partículas del polvo, y asimismo las porciones finas de éste, se adhieren por lo tanto más uniformemente entre sí por la formación de una capa que no se seca. Se origina un sistema móvil, por cuanto las partículas del polvo pueden ciertamente deslizarse unas junto a otras, pero sin que se liberen partículas finísimas formadoras de polvillo.

10. La adición de materias tensioactivas mejora además la humectabilidad de los agentes pulverulentos, lo cual constituye una gran ventaja sobre todo para la preparación de caldos de aspersión. Muchos polvos de materia activa son cier-

15. 20. 25.



tamente solubles en agua, pero difícilmente humectables, de modo que la rapidez de disolución de tales polvos solubles en agua en los caldos de aspersión, sin empleo de humectantes, es relativamente pequeña.

5. Los polvos preparados según este invento y con empleo simultáneo de materias tensioactivas son, por lo tanto, polvos exentos de polvillo, grumosos, derramables, almacenables y bien humectables.

10. En calidad de productos químicos para la agricultura orgánicos y que pueden exonerarse de polvillo por el procedimiento de este invento entran en consideración, en primer término, los complejos metálicos pulverulentos y solubles en agua de etilendiamina-ácido bis-(o-hidroxifenilacético) y otras sales metálicas complejas, englobadas en el concepto general de "quelatos metálicos" y empleadas para combatir los fenómenos de deficiencia de oligometales en las plantas (clorosis), de ácidos mono- o di-etilenpoliamin-poliácéticos, eventualmente substituidos, que se conocen en el comercio como "secuestrenos". Por tales cabe entender sobre todo los quelatos de hierro, cobre, zinc, manganeso y magnesio. Además de estos quelatos merecen mencionarse todavía en primer término, como polvos de materia activa que según este invento pueden exonerarse de polvillo, otros fertilizantes orgánicos y asimismo herbicidas, como por ejemplo las sales alcalino-metálicas, solubles en agua, del ácido 2,4-diclorofenoxiacético, del ácido 2,4,5-triclorofenoxiacético y del ácido 2-metil-4-cloro-fenoxiacético, lo mismo que herbicidas como las
- 15.
- 20.
- 25.



sales alcalinometálicas y amónicas del dinitro-ortocresol, y clorofenoles bactericidas y fungicidas como el pentaclorofenol, el éter 2,4,4'-tricloro-2'-hidroxidifenílico y sus sales alcalinometálicas.

5. Como es lógico, también pueden exonerarse de polvillo por el procedimiento de este invento cualesquiera otros productos químicos para la agricultura que sean orgánicos y pulverulentos, como agentes antiparasitarios, fungicidas, etc.
10. En concepto de agentes retentores de la humedad higroscópicos, solubles en agua y poco volátiles que pueden hallar empleo para el procedimiento de este invento cabe mencionar los siguientes grupos de materias: alcoholes polivalentes, que también pueden presentar átomos de oxígeno ligados por éter, como por ejemplo el 1,2-etilenglicol, el 1,2- y el 1,3-propilenglicol y otros glicoles, la glicerina y otros polialcoholes higroscópicos y polietilenglicoles (carbowaxes), lo mismo que sales inorgánicas y orgánicas higroscópicas, como por ejemplo el acetato amónico. Igualmente entran en consideración como agentes retentores de la humedad, en principio, otras sustancias más o menos higroscópicas, como lejía residual sulfúrica, dextrinas, sorbita, pentosanos, hexosanos, etc. Asimismo pueden emplearse mezclas de dos o más de las materias que se han indicado.
- 20.
25. En concepto de sustancias tensioactivas que, para acrecentar la humectabilidad y mejorar el envolvimiento de las partículas con la solución acuosa de agente retentor



de la humedad, pueden preferentemente emplearse al mismo tiempo, entran en cuenta los humectantes y emulgentes tanto no iónicos, aniónicos y catiónicos como anfóteros. En este aspecto se prefieren las materias tensioactivas no iónicas, pues son de por sí higroscópicas y, la mayoría de las veces, líquidas.

- 5.
- Entre las materias tensioactivas no iónicas cabe citar a título de ejemplos: los productos de condensación con óxido de etileno de aminas alifáticas, éteres hidroxietilglicólicos de monoalquilfenoles y dialquilfenoles con 5 a 15 radicales de óxido de etileno por molécula y 8 o 9 átomos de carbono en el radical alquílico, éteres polietilenglicólicos de alcoholes grasos, con 5 a 20 radicales de óxido de etileno por molécula y 8 a 18 átomos de carbono en la porción de alcohol graso, y los productos de condensación de óxido de etileno/óxido de propileno.
- 10.
- 15.

- En concepto de materias tensioactivas aniónicas cabe citar: los aceites minerales muy sulfonados, la sal sódica de la oleilmetiltaurida, las sales sódicas de aceites minerales parcialmente sulfonados, con pesos moleculares medios de 550 a 600, el sulfonato sódico de laurilo; asimismo, los sulfonatos de alquilarilo, las sales alcalinas y alcalinotérreas del ácido dibutilnaftalinsulfónico, los sulfatos de alcoholes grasos, como las sales de hexadecanoles, heptadecanoles y octadecanoles sulfatados y las sales de éteres poliglicólicos de alcohol graso sulfatados.
- 20.
- 25.

Entre los agentes tensioactivos catiónicos cabe mencionar: el cloruro de esteariltrimetilamonio, el clo-



ruro de dialquildilaurilamonio, el cloruro de laurilpiridinio y los cloruros de alquil-aril-imidazolinio.

5. Por último, merece citarse la sal sódica del ácido N-lauril-beta-amino-propiónico como representante de una materia tensioactiva anfótera utilizable.

Los ejemplos que siguen sirven para la explicación más detallada del invento. En ellos, las partes significan partes en peso y las temperaturas están indicadas en grados centígrados.

10.

E J E M P L O 1

15. En un aparato mezclador apropiado se depositan 100 partes de un polvo molido y seco de sal sódica del complejo de hierro de etilendiamina-ácido bis-(o-hidroxifenilacético), que se conoce con la designación registrada "Sequestren 138 Fe". A esta carga se añaden mezclando, en el curso de 20 minutos, 16,5 partes de una mezcla constituida por 47 partes de agua, 47 partes de glicerina y 6 partes de éter monoestearil-dietilen-triamin-poliglicólico, como humectante, y se prosigue la mezcla durante 5 minutos. Se obtienen 116,5 partes de un producto que no levanta polvillo, en forma de grumos finos y de la composición siguiente:

25. 88,0 % de "Sequestren 138 Fe"
6,5 % de agua
4,8 % de glicerina y
0,7 % de éter monoestearil-dietilen-triamin-poliglicólico.



E J E M P L O 2

5. En una mezcladora amasadora de paletas o en una mezcladora Draiss, 94,5 partes de polvo que desprende polvillo y que está compuesto por la sal sódica del complejo de hierro de etilendiamina-ácido bis-(o-hidroxifenilacético) (Sequestren 138 Fe) se rocian uniformemente con 5,5 partes de una solución que contiene 55 % de agua, 40 % de propilenglicol y 5 % de un aceite mineral parcialmente sulfonado, como humectante. Se prosigue mezclando hasta que se ha originado un polvo de color pardo oscuro, que no levanta polvillo y que tiene consistencia grumosa.

10.

15. La humectabilidad de este polvo se determinó de la manera siguiente: Se esparció 1 g del polvo, a través de un tamiz de 2 mm de anchura de mallas, sobre 1 litro de agua y luego se midió el tiempo que se necesita hasta que el polvo se ha humectado por completo.

20. Para el polvo inicial, no tratado según el invento, el tiempo de humectación fué, según el contenido de humedad, de 40 segundos a más de 1 minuto, mientras para el polvo exonerado de polvillo conforme al invento el tiempo de humectación fué sólo de 4 segundos.

E J E M P L O 3

25. En una mezcladora-amasadora de paletas, 94,8 partes del mismo polvo de quelato de hierro, fuertemente desprendedor de polvillo, que se ha citado en los Ejemplos 1 y 2 (Sequestren 138 Fe) se rocian con 5,2 partes de una solución



- constituida por 55 % de agua, 40 % de propilenglicol y 5 % de una sal sódica anionactiva de una mezcla de sulfato de alcohol graso, como humectante. El polvo no desprendedor de polvillo que así se obtiene presenta consistencia migosa y color pardo obscuro y es almacenable, por cuanto el contenido de agua no varía perceptiblemente durante el almacenamiento.
- 5.

E J E M P L O 4

10. En una mezcladora apropiada, 95,5 partes de polvo desprendedor de polvillo, constituido por la sal sódica del ácido 2,4-diclorofenoxiacético, se rocía uniformemente con 4,5 partes de una solución constituida por 55 % de agua, 40 % de propilenglicol y 5 % de un éter nonilfenilpolietilenglicólico con 9 a 10 radicales de óxido de etileno en la molé-
15. cula. Se origina un polvo ligeramente nudoso, no desprendedor de polvillo y que se humecta muy bien (tiempo de humectación: 3 segundos).

20. El rociado del polvo de materia activa con la citada solución, en lugar de realizarse en un aparato mezclador, puede realizarse también sobre una instalación transportadora, por ejemplo sobre una cinta transportadora o un tornillo sin fin.

E J E M P L O 5

25. 98,3 partes de un polvo fuertemente desprendedor de polvillo, constituido por la sal amónica de dinitro-



orto-cresol, se rocian en una mezcladora, con rotación, con 1,7 partes de una solución que se compone de 85 % de agua, 10 % de acetato amónico higroscópico y 5 % de un humectante del grupo de los aceites minerales muy sulfonados. Se origina un polvo no desprendedor de polvillo que se humecta muy bien (tiempo de humectación: 2 a 4 segundos, en lugar de 10 segundos para el polvo inicial), se derrama bien y en condiciones normales es almacenable sin pérdida de agua.

10. E J E M P L O 6

Se disuelven en 95 partes de agua 20 partes de acetato de amonio higroscópico, se añaden 5 partes de un aceite mineral muy sulfonado, como humectante, y se emulsiona la mezcla mediante sacudimiento. 6,5 partes de esta emulsión se rocian, en una mezcladora apropiada, uniformemente sobre 93,5 partes de polvo fuertemente desprendedor de polvillo, a base de la sal amónica de dinitro-orto-cresol. Se origina un polvo no desprendedor de polvillo, nudoso, que se derrama bien y se humecta muy bien y que puede desleirse sin dificultades para formar un caldo de aspersion.



N O T A

Descrito el objeto del presente invento se declaran nuevas y de propia invención las siguientes reivindicaciones con prioridad de la solicitud de patente suiza nº 12 652/65 del 10 de Septiembre de 1.965.

5. 1.- Procedimiento para la preparación de agentes pulverulentos no desprendedores de polvillo que contienen materias activas orgánicas, sólidas, del grupo de los productos químicos para la agricultura, caracterizado por mezclarse por lo menos una de tales materias activas, en particular soluble en agua, en forma de polvo, agua y por lo menos un agente retentor de la humedad higroscópico, soluble en agua y poco volátil, en tal proporción cuantitativa que se origine un polvo húmedo grumoso cuyo contenido de agua se mantiene en esencia inalterado durante el almacenamiento.
10. 2.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado por emplearse además conjuntamente, durante la operación de mezcla, una materia tensioactiva, que se incorpora al polvo que se ha de exonerar de polvillo.
15. 3.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado por mezclarse o rociarse el polvo de materia activa seco y desprendedor de polvillo con una solución, emulsión o suspensión acuosa del agente higroscópico reten-
- 20.



tor de la humedad.

5. 4.- Procedimiento según las reivindicaciones 1 a 3, caracterizado en que la solución, emulsión o suspensión acuosa empleada contiene la materia tensioactiva.
5. 5.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado por emplearse como material de partida un polvo de materia activa no completamente seco.
10. 6.- Procedimiento según las reivindicaciones 1 a 3, caracterizado por emplearse como materias activas orgánicas solubles en agua quelatos metálicos molidos hasta polvo.
15. 7.- Procedimiento según la reivindicación 6, caracterizado por emplearse como materias activas complejos metálicos, molidos hasta polvo, de ácidos mono- o di-etilen-poli-amin-poliacé_ticos, eventualmente substituidos.
20. 8.- Procedimiento según las reivindicaciones 1 a 3, caracterizado por emplearse, como materia activa herbicida actuante en el sentido de hormona vegetal, un ácido fenoxi-acético clorado, o respectivamente una sal del mismo, en forma de polvo.
25. 9.- Procedimiento según las reivindicaciones 1 a 3, caracterizado por emplearse como materias activas sales pulverulentas de dinitro-orto-cresol.
- 10.- Procedimiento según las reivindicaciones 1 a



3, caracterizado por emplearse como materias activas clorofenoles, y sus sales alcalinometálicas, de acción bactericida y fungicida.

5.

11.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado por emplearse como agente higroscópico retentor de la humedad alcoholes polivalentes.

10.

12.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado por emplearse como agente higroscópico retentor de la humedad acetato de amonio.

13.- Procedimiento para la preparación de agentes pulverulentos no desprendedores de polvillo.

15.

Según se describe y reivindica en la presente memoria descriptiva que consta de 17 hojas foliadas y escritas a máquina por una sola de sus caras.

Madrid, a 9 de Septiembre de 1.966.

p. a. JAIME ISERN
B. D.

Firmado: LUIS REY PADILLA