

342813

P-35.424

PHN 1737

Memoria descriptiva



para solicitar PATENTE DE INVENCION por 20 años

a nombre de N.V. PHILIPS' GLOEILAMPENFABRIEKEN

entidad / ~~denominación~~ holandesa

con domicilio en ~~Emmasingel~~ 29, Eindhoven, Holanda,

por: "UN METODO DE PREPARAR GRANULOS PESTICIDAS" (Clase
Internacional A01n)

=====

14.5.68



La invención se refiere a gránulos pesticidas y a un método de preparación de tales gránulos.

5 En esta solicitud, la palabra "pesticidas" se utiliza para indicar composiciones usadas para combatir organismos nocivos en agricultura, horticultura o silvi- cultura tales como insecticidas, funguicidas, herbicidas, bactericidas y nematocidas.

10 Estos pesticidas son generalmente tratados para convertirlos en aceites miscibles o polvos humectables, y después de dilución con agua, son pulverizados o atomiza- dos sobre la vegetación. Los pesticidas como alternativa pueden ser tratados para convertirlos en los así llamados polvos que son espolvoreados sobre la vegetación. Especial- mente en los últimos años, una forma ligeramente modifica- da de tratamiento, esto es la así llamada forma granular, ha alcanzado especial importancia. La composición granular correspondiente es pulverizada sobre el suelo o en el agua y se desintegra bajo la influencia del agua o sin ella. Los diámetros de estos granos pueden variar, por ejemplo 15 entre 0,1 mm y 0,5 cm.

20 Estos granos son preparados generalmente mezclan- do en la mayoría de los casos una substancia excipiente - mineral pulverulenta con un ligante, el pesticida y el - agua y granulando el polvo húmedo así obtenido. El polvo 25 húmedo puede ser granulado, por ejemplo, comprimiéndolo para formar placas, tiras, cintas o tabletas y similares y luego desmenuzando y tamizando este material. A fin de expulsar las cantidades indeseables de agua, el granulado a menudo debe ser secado. Esta técnica es generalmente lla- 30 mada "técnica de compactación".

342313

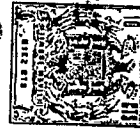


De acuerdo con un método conocido, una mezcla de sulfato de magnesio, arcilla, bentonita, sulfonato de lignina y pesticida activo es molida y luego introducida en un tableteador de disco giratorio. Durante la rotación del tableteador, es atomizada agua sobre la mezcla hasta una cantidad de 25%. Así se obtienen granos de un tamaño determinado que solidifican debido a las propiedades ligantes de agua del sulfato de magnesio. Este método no es siempre adecuado en la práctica debido al precio de costo comparativamente alto de la bentonita, y a la necesidad de eliminar agua.

De acuerdo con otro método, mármol, piedra caliza o calcita que tienen una dureza Mohs comprendida entre 3 y 4 es desmenuzado hasta un tamaño de grano de 0,4 a 2 mm. después de lo cual los granos son primero humedecidos pulverizándolos con una solución acuosa de una sustancia activadora de superficie y luego recubriéndolos con una composición que contiene junto a un pesticida una sustancia excipiente inerte, un ligante y una sustancia activadora de superficie.

De acuerdo con otro método, borato de sodio granular seco y un herbicida granular sólido poco soluble en agua son mezclados en presencia de agua, siendo absorbidas el agua y las partículas de herbicida en las partículas de borato de sodio.

Aunque se obtienen resultados satisfactorios con muchos de estos métodos, los mismos no siempre son adecuados en casos especiales, por ejemplo, cuando debido a propiedades físicas particulares, el pesticida no puede ser tratado para obtener gránulos estables por dichas téc



5 nicas. Una dificultad especial se presenta si el pesticida tiene una volatilidad comparativamente alta en presencia de agua. Cuando aumenta la temperatura del gránulo, parte del agua incorporada se evaporará como resultado -
de lo cual se volatizará también parte del pesticida que puede ser destilado junto con el agua. Cuando los gránulos son almacenados, esto dará lugar a un crecimiento indeseado de los gránulos en el envase debido al crecimiento de cristales del pesticida sobre la superficie de los
10 gránulos de modo que la composición se vuelve inutilizable.

Las investigaciones que condujeron a la invención han mostrado que en la práctica el contenido de agua de los gránulos que contienen un pesticida que puede ser
15 destilado junto con el agua no puede sobrepasar de 5% en peso y preferiblemente debe ser inferior a 2,5%.

En los métodos de preparación de gránulos que se han utilizado hasta ahora, el contenido de agua era -
comparativamente alto, esto es aproximadamente entre el
20 5 y 25% en peso del peso total de gránulos. Esto a menudo requería el uso de sustancias especiales para ligar esta cantidad de agua, por ejemplo yeso, que es capaz de retener el agua en la forma de agua de cristalización, o el -
uso de un proceso de secado para expulsar la cantidad indeseable de agua. Estos dos procedimientos vuelven compara-
25 tivamente costosa la preparación de los gránulos, mientras que además se pierde pesticida debido a su co-destilación con el agua. Además, por razones prácticas, no es posible obtener por medio de uno de estos métodos un gránulo cuyo
30 contenido de agua fácilmente evaporable sea inferior al -



5% del peso de los gránulos. Dado que estas técnicas conocidas proporcionan gránulos con un contenido de agua - comparativamente alto, son menos adecuadas para la obtención de gránulos de pesticidas que son volátiles en presencia de agua.

La invención se refiere a gránulos de una composición especial que contienen un pesticida que es volátil en presencia de agua. La invención se refiere además a un método mejorado de preparación de tales gránulos - con la ayuda de la técnica de compactación.

Los gránulos de acuerdo con la invención contienen una pequeña cantidad de agua, un pesticida volátil - en presencia de agua, un ligante y una sustancia excipiente especial. Debido a una composición particular, los granos tienen una elevada estabilidad también durante periodos de estacionamiento prolongados y las pérdidas de pesticida son comparativamente pequeñas en estos periodos evitándose completamente la formación molesta de aglutinamientos de gránulos. Los gránulos tienen también una elevada resistencia al desgaste.

Por un "pesticida que es volátil en presencia de agua" deben entenderse a continuación un pesticida cuya constante de destilación de vapor excede de 1. La manera en que esta constante puede ser determinada ha sido descrita extensamente en la literatura de la química analítica (ver entre otros Schoor), Organische Analyse, Amsterdam 1937, volumen II, pags. 195 a 197). Teóricamente, la constante de destilación de vapor puede ser infinitamente grande, pero en la práctica este valor raramente excede de 35. Para el 2,6-diclorobenzonitrilo, un extermin-



nador de malezas conocido, este valor es de $20,6 \pm 0,7$ como ha sido encontrado por la solicitante.

Como ejemplos de sustancias que son adecuadas para ser usadas en el método de acuerdo con la invención pueden mencionarse los siguientes pesticidas:

5 2,6-diclorobenzonitrilo; 2,6-diclorotíobenzamida; pentaclorofenol; 4-cloropiridina; 5-(3,4-diclorofenil)-1; metoxi-1-metilurea; ácido 5-(4-clorofenil)-1-metoxi-1-metil; 3-amino 2,5-diclorobenzoico; hexaclorociclohexano D.D.T;

10 4-trifluorometil-2,6-dinitro-N,N-dipropil-anilina; carbamato de S-n-propil-etil-2-butyl-tiol, carbtiolato de S-etil-1-hexametilen imina, fosfato de O-O'-dimetil-O"-ciclohexeno-1 il y el correspondiente compuesto O-O' dietil; 2-cloro-alil-dietil-ditiocarbamato; alfa'-cloro-N,N-dialil acetamida; mezclas de 1,2-dicloro-propano y 1,3-dicloro-propeno y de los correspondientes compuestos dibromo; 1-(cloro-2-norbonil)3,3-dimetilurea; N-óxido de 4-cloropiridina. De acuerdo con la invención pueden prepararse -

15 gránulos que contienen entre 1 y 50% de pesticida.

20 La sustancia excipiente se caracteriza porque cumple las siguientes condiciones:

- 25 1) Un polvo de la sustancia excipiente que tiene un tamaño promedio de partículas de 0,5 a 0,05 mm ya no es de "flujo libre" con un contenido de agua de 2 a 7% y se aglomera fácilmente.
- 2) Una mezcla de la sustancia excipiente, ligante y pesticida, que tiene un contenido de agua de 2 a 7% y que pasa fácilmente a una fase desmenuzada de partículas aglomeradas, puede ser comprimida para formar placas, tiras,
- 30 cintas o tabletas, toda las superficies de las cuales -



tienen dureza substancialmente constante. Debido a estas propiedades de las placas, tiras, cintas o tabletas cuando son desmenuzadas para obtener gránulos y trabajadas, es solo poca la pulverización que se produce y los gránulos tienen una alta resistencia al desgaste.

De acuerdo con el método mejorado de preparación de estos granos, mediante una elección adecuada de la substancia excipiente, cantidades comparativamente - pequeñas de agua son suficientes para hacer pasar la mezcla de pesticida, substancia excipiente y ligante, a la fase desmenuzada que se requiere para comprimir la mezcla en placas, tiras, cintas o tabletas de dureza substancialmente constante. En este método de preparación específica de acuerdo con la invención, un proceso de secado se vuelve superfluo de modo que pueden evitarse pérdidas de pesticida que ocurrirían de otro modo debido a la volatilidad del pesticida en presencia de agua.

La substancia excipiente de acuerdo con la invención se caracteriza porque una mezcla de un polvo de esta substancia y un ligante ya no es de "flujo libre" con un contenido de agua de 2 a 7% y forma fácilmente un polvo desmenuzable de partículas aglomeradas.

Substancias excipientes que cumplen dichas condiciones son especialmente minerales del tipo carbonato - tales como carbonato de calcio, carbonato de magnesio o carbonato de calcio-magnesio. Como ejemplos se mencionan dolomita, tiza, piedra caliza, greda o mármol o mezclas de los mismos. Se obtuvieron resultados satisfactorios, más particularmente con dolomita.

Sin embargo, como una alternativa pueden usarse

25.8.67

- 7 -

542515

**POOR
QUALITY**



5 substancias excipientes que se ligan fuertemente con agua, por ejemplo silicatos entre otros caolinita, atapulgita, bentonita, sulfato de calcio anhidro, que han sido tratados con un agente repelente del agua tal como un alcohol
10 graso, un aceite de silicona, un aceite hidrocarburo o un ácido graso de peso molecular más alto tal como ácido esteárico, como resultado de lo cual las partículas separadas están rodeadas por una capa de un agente repelente del agua, debido a lo cual el agua es absorbida menos rápidamente.

15 En otras palabras, se usan generalmente polvos que absorben agua, ya sea lentamente o hasta un porcentaje bajo, y que tienen estas propiedades ya sea por naturaleza o por una medida especial. Las substancias excipientes a ser usadas de acuerdo con la invención que cumplen las condiciones antes mencionadas serán llamadas a continuación polvos minerales repelentes de agua.

20 Así, la invención se refiere a gránulos pesticidas que contienen junto a un pesticida una substancia excipiente, un ligante y agua y que se caracteriza porque el pesticida es volátil en presencia de agua, la sustancia excipiente es un mineral en polvo que absorbe agua ya sea lentamente o hasta un porcentaje bajo y porque el contenido de agua no excede de 5% en peso. La invención se refiere además al siguiente método de preparación de dichos gránulos; una mezcla desmenuzable de pesticida, un mineral en polvo como se ha indicado precedentemente, un ligante y entre 2 y 7% de agua es comprimida para formar placas, tiras, cintas o tabletas que son luego desmenuzadas para
25 obtener gránulos de las dimensiones deseadas. El ligante
30



5 sirve para asegurar no solamente que los constituyentes que deben ser mezclados se adhieran firmemente entre sí bajo la influencia del agua y bajo la presión sino también que los gránulos, cuando han sido espolvoreados sobre el suelo o en el agua, se desintegran bajo la influencia del agua de modo que el pesticida puede volverse efectivo. Por lo tanto no es necesario que el ligante sea completamente soluble en agua. Pueden mencionarse tipos muy variados de ligantes hidrofílicos adecuados, tales como albúminas o carbohidratos, y además ligantes a base de resina sintética, tales como caseinato de sodio o de calcio, gelatina, leche en polvo desnatada o entera, alginatos, pectinatos, hidrolizato de almidón, polisacáridos, acrilatos, sulfonatos de lignina, silicato de sodio y polivinil pirrolidona o polisulfuro de polietileno. En la práctica el sulfonato de calcio y lignina ha demostrado ser particularmente adecuado para ser usado en el método de acuerdo con la invención. El producto comercial es generalmente un producto más o menos purificado que ha sido obtenido por la descomposición de madera por medio de bisulfito de calcio. El sulfonato de calcio-lignina es conocido también bajo el nombre de lejía de sulfito.

15 A fin de obtener gránulos satisfactorios, es deseable que la cantidad de ligante esté comprendida entre 1 y 10% del peso total de gránulos.

20 Una mezcla desmenuzable de pesticida, sustancia excipiente, ligante y agua, puede ser obtenida por un método convencional. En un método muy adecuado, se mezcla la sustancia excipiente finamente molida, el pesticida y el ligante, sin adición previa de agua y esta mezcla es

25.8.67

- 9 - 342313

**POOR
QUALITY**



espolvoreada en un tambor giratorio con 2 a 7% en peso de agua. Este agua puede contener un ligante. Durante - este tratamiento, la mezcla pierde su estructura polveru-
lenta y las partículas separadas son unidas en una con-
5 xión más o menos suelta formando granos blandos compara-
tivamente gruesos de modo que la mezcla "libremente fluí-
da" original pasa a una fase desmenuzada.

En un método ligeramente modificado, la mezcla de partida consiste en un pesticida, substancia excipien-
10 te, ligante y, como puede ser el caso, otras sustancias -
auxiliares que ya contienen en grado mayor o menor la -
cantidad de agua deseada, de modo que no es necesario -
apregar nada o solamente una pequeña cantidad de agua.
En general, la manera en que se alcanza el contenido to-
15 tal de agua de 2 a 7% de la mezcla que debe ser comprimi-
da, no es esencial. En esta relación únicamente es impor-
tante que la mezcla que debe ser comprimida esté en esta-
do desmenuzado. Además es recomendable que el tamaño de
partícula de los constituyentes que deben ser mezclados
20 sea pequeño y esté comprendido por ejemplo entre 0,001 y
1 mm. En general un tamaño promedio de partícula adecuado
del pesticida está comprendido entre 0,001 y 0,5 mm. Un
tamaño de partícula adecuado para un pesticida satisfacto-
riamente soluble en agua está comprendido entre 0,2 y -
25 0,5 mm. mientras que para un pesticida poco soluble en -
agua es más satisfactorio un tamaño de partícula compren-
dido entre 0,001 y 0,02 mm. El tamaño de partícula del -
polvo mineral preferiblemente es menor que 0,5 mm.

Se obtuvieron resultados satisfactorios con un
30 polvo mineral que tenía un tamaño promedio de partículas



de 0,1 a 0,2 mm. En general es recomendable que el tamaño de partículas de la substancia excipiente exceda en unas pocas veces, por ejemplo en un factor 10, al del pesticida.

5 Si fuera deseable una substancia activadora de superficie o un acondicionador es agregado al ligante o a los restantes constituyentes. Así se asegura que el ligante se ponga en contacto más uniformemente tanto con - las partículas del excipiente como con las del pesticida.

10 Substancias activadoras de superficie adecuadas son alcoholes grados sulfatados, alquilaril-sulfonatos, éteres de alquilfenol poliglicol, N-alquil tauratos de ácidos grasos. También resulta ventajoso usar en esta composición substancias activadoras de superficie de catión activo, tales como cloruro decetiltrimetililamonio u otros compuestos cuaternarios de amonio. Los acondicionadores - que producen el efecto deseado son, especialmente, compues-
15 tos de silicio, más particularmente dióxido de silicio coloidial, silicatos precipitados o no precipitados, por ejemplo silicatos de calcio.

20 De acuerdo con la invención también pueden prepararse gránulos satisfactorios sin el uso de estas substancias activadoras de superficie o acondicionadores, pero - si se usan estas substancias, la cantidad de substancia -
25 activadora de superficie y/o de acondicionador, convenientemente está comprendida entre 0 y 5%.

Además, puede ser recomendable agregar ligantes específicos para mejorar la dureza de los gránulos. El metasilicato de sodio ha demostrado ser particularmente ade
30 cuado para obtener un gránulo duro.

342313



El uso de estas sustancias no es esencial tampoco para obtener los gránulos de acuerdo con la invención. Si se usan estas sustancias, sin embargo, es suficiente una cantidad de 0 a 5% en peso.

5 Cuando la mezcla desmenuzable es comprimida, por ejemplo haciéndola pasar entre rodillos giratorios, pueden obtenerse placas, tiras, cintas o tabletas que - después de ser desmenuzadas y granuladas, son tratadas para obtener gránulos. En general la presión aplicada es
10 de al menos 300 kg/cm² preferiblemente superior a 500 kg/mm². Debido a la presión ejercida, la temperatura aumenta de modo que se evapora parte del agua en la mezcla como resultado de lo cual el contenido de agua en el producto final puede ser reducido fácilmente a un valor inferior
15 al 4%. Mediante una elección adecuada de las cantidades de sustancia excipiente, ligante, sustancia activa y - agua, todo al proceso puede realizarse de modo que el - producto final no contiene más de 1 a 2,5% de agua.

 La masa comprimida en placas, tiras, cintas o
20 tabletas puede ser tratada para obtener gránulos por cualquier método adecuado. En uno de los métodos más simples, la masa comprimida es desmenuzada en partículas pequeñas en un triturador. Con la ayuda de estos trituradores puede obtenerse un porcentaje comparativamente alto de partículas que tienen un tamaño de 0,25 a 1,25 mm. partículas
25 que luego pueden ser separadas por tamizado. La parte del granulado cuyas partículas se consideran demasiado pequeñas o demasiado grandes, puede ser fácilmente sometida - nuevamente a tratamiento.

30 La composición granular de acuerdo con la inven



ción contiene preferiblemente entre 1 y 50% en peso de -
un pesticida que tiene una constante de destilación de -
vapor superior a 1; entre 1 y 10% en peso de un ligante
de la clase antes mencionada, 1 a 4% en peso de agua, 0
5 a 5% en peso de substancia activadora superficie y 0 a 5%
en peso de un agente solidificante y/o de un acondiciona-
dor, y para la parte restante un polvo mineral que consis-
te principalmente en carbonato de calcio, carbonato de -
magnesio o carbonato de magnesio-calcio y sus granos tie-
10 nen una sección transversal promedio de 0,25 a 1 mm.

La invención es particularmente ventajosa para
granular 2,6-diclorobenzonitrilo. Un gránulo así prepara-
do de acuerdo con la invención tiene preferiblemente la
siguiente composición: 2 a 10% en peso de 2,6-dicloroben-
zonitrilo, 4 a 10% en peso de sulfonato de calcio lignina
15 (peso en seco) 0 a 2% en peso de un agente humectante, 1
a 2,5% en peso de agua y el resto dolomita o greda, estan-
do comprendido el tamaño promedio de partícula del granu-
lado entre 0,25 y 1,25 mm.

20

EJEMPLO

84 kg. de dolomita (o greda) molida, 5 kg de -
lejía de sulfato en polvo, 1 kg de sal de sodio de alcoho
les grasos sulfatados, y 10 kg de 2,6- diclorobenzonitri-
lo molido (99% de las partículas tienen un tamaño menor
25 que 44 micrones) fueron mezclados en un mezclador horizon-
talmente dispuesto. Después de homogeneización completa
de la mezcla, se atomizaron 2 litros de agua sobre el pol-
vo mientras se agitaba, después de lo cual se realiza un
tratamiento de post-mezclado durante unos pocos minutos.

25.8.67

- 13 -

342313

30 AGO.



5 El polvo, que ha sido humedecido con agua y se ha vuelto desmenuzable, es introducido ahora en un así - llamado "compactador", que comprime el polvo a una presión elevada (6000 kg/cm²) para formar cintas, tiras, pla-
cas o tabletas.

Durante este tratamiento se desarrolla calor - de modo que parte del agua se evapora.

10 Las tiras, cintas, placas o tabletas son muy - duras después de enfriamiento y entonces son pasadas a - través de un triturador que desmenuza la mayor parte de las tiras para formar gránulos.

Estos gránulos son separados en los tamaños - deseados mediante una máquina tamizadora de funcionamien- to continuo.

15 La parte indebidamente fina (pulverulenta) es devuelta al aparato mezclador, y la parte indebidamente gruesa es nuevamente desmenuzada por el triturador, sien- do nuevamente separados los granos en los tamaños desea- dos por la máquina tamizadora. El granulado así obtenido
20 contenía 2% de agua y tenía un tamaño de partícula prome- dio de 0,75 mm.

Habiendo así particularmente descrito y deter- minado la naturaleza de la invención y la manera como la misma puede ser llevada a la práctica, se declara que el
25 objeto principal de la misma, en el sentido del Art. 19 de la Ley III y las distintas realizaciones del mismo, están definidos, en lo que a su alcance y reivindicación de propiedad y derecho exclusivo se refiere, en las cláu- sulas que forman parte inseparable de la presente memoria
30 descriptiva y que siguen a continuación.

342313



La presente solicitud, que corresponde a la presentada en Holanda, con fechas 28 de Junio de 1.966, bajo el nº 66-08931 y 6 de Junio de 1.967, bajo el número 670 7830, se acoge a los beneficios del Artículo 51 del vigente Estatuto sobre Propiedad Industrial.

5

F O R M A

Los puntos de invención, propia y nueva, que se presentan para que sean objeto de esta solicitud de Patente de Invención en España, por VEINTE años, son los siguientes:

10

1.- Un método de preparar gránulos pesticidas, caracterizado porque una mezcla desmenuzable de un pesticida volátil en presencia de agua, un material vehículo en forma de mineral en polvo que absorbe agua lentamente o a un bajo porcentaje, un aglutinante y, según el caso, un agente humectante, un acondicionador y/o un agente solidificante, se mezcla con agua hasta un contenido final en agua de 2 a 7% y luego se comprime para formar placas, tiras, cintas o pastillas que son luego reducidas por trituración a pequeñas partículas.

15

20

2.- Un método según la reivindicación 1, en el que el ingrediente pesticida es uno de los compuestos siguientes: 2,6-dicloroberzonitrilo; 2,6-diclorotiobenzamida; pentaclorofenol; 4-cloro-piridina; 5-(3,4-diclorofenil)-1-metoxi-1-metilurea; 5-(4-clorofenil)-1-metoxi-1-metilurea; ácido 3-amino-2,5-dicloro benzóico; hexaclorociclohexano D.D.T; 4-trifluorometil-2,6-dinitro-N.N-dipropil-anilina; 3-n-propiletil-n-butil-tiol-carbamato; 3-etil-

25

30



1. 268

5 -1-hexametilen inina carbatiolato; fosfato de O,O'-dimetil-
-O"-ciclohexano-1-il y el correspondiente compuesto O,O'-die-
til; 2-cloro-alil-dietil-ditiocarbamato; alfa-cloro-N,N-dia-
lil acetamida; mezclas de 1,2-dicloropropano y 1,3-dicloro-
propeno y de los correspondientes compuestos dicromo; 1-(clo-
ro-2-norbornil)-3,3-dimetilurea; N óxido de 4-cloro-piri-
dina.

3.- Un método de preparar gránulos pesticidas.

10 Tal y como se ha descrito en la memoria que ante-
cede y con los fines que se han especificado.

Esta memoria consta de dieciseis hojas escritas
a máquina por una sola cara.

Madrid,

P.A. 16 MAY 1968

[Handwritten signature]
Alfonso Elvira

342313