



ESPAÑA

19 ES	11 NUMERO	10 A 1
21	453.428	
22	FECHA DE PRESENTACION	
	18-11-76	

PATENTE DE INVENCION

30 PRIORIDADES:	32 FECHA	33 PAIS
31 NUMERO		
P 25 51 871.2	19 de noviembre de 1.975	Rep. Federal Alemana.

47 FECHA DE PUBLICIDAD	51 CLASIFICACION INTERNACIONAL	62 PATENTE DE LA QUE ES DIVISIONARIA
	A01N 9/00	

64 TITULO DE LA INVENCION
Procedimiento para la preparaci3n de suspensiones acuosas concentradas que contienen sustancias activas pesticidas.

71 SOLICITANTE (ES)	BAYER AKTIENGESELLSCHAFT.
---------------------	---------------------------

DOMICILIO DEL SOLICITANTE	Leverkusen-Bayerwerk, Rep3blica Federal Alemana.
---------------------------	--

73 INVENTOR (ES)	Dr. Hildegard Sch3ring, Dr. Dietmar B3nisch.
------------------	--

74 TITULAR (ES)	
-----------------	--

75 REPRESENTANTE	GOMEZ-ACEBO.
------------------	--------------

UNE A-4 MOD. 3198 UTILICEMSE COMO PRIMERA PAGINA DE LA MEMORIA

CONCEDIDA

17 ENE. 1978

La presente invención se refiere a un procedimiento para la preparación de suspensiones acuosas concentradas de sustancias activas pesticidas.

5 Ya se ha dado a conocer que pueden distribuirse finamente sólidos orgánicos en disolventes en que son tan solo poco solubles, mediante cuerpos molidores redondos movidos, hecho de vidrio, cuarzo, cerámica, metal o materia sintética, eventualmente en presencia de agentes dispersantes (compárese: Patentes alemanas Nos. 619.662 y 915.408, Patente británica No. 909.609, 10 Patentes norteamericanas Nos. 2.212.641, 2.361.059 y 2.581.414, "Feinzerkleinern in der chemischen Industrie" de N. Rink y G. Giersiepen en "Aufbereitungstechnik" 12, (9), 562-572 (1971) y "Nassfeinstmahlung in Rührwerkskugelmühlen" de W-Litz en Chem. Techn. 26, (7) , 412-416 (1971)). Así pueden prepararse suspensiones de pesticidas, por ejemplo de tal manera que se muele finamente 15 (molimiento fino en mojado) una sustancia activa cristalina o pastosa en presencia de una fase líquida de vehículo y, en el caso dado, subsiguientemente por adición de un diluyente en el cual la sustancia ya sea es prácticamente insoluble o sea es tan solo poco soluble, se la 20 diluye hasta la concentración deseada. Ese procedimiento, sin embargo, tiene varias desventajas. Por ejemplo, es muy costoso en cuanto a trabajo y energía, pues, en el desmenuzamiento fino en mojado a menudo son necesarias varias etapas de moler a fin de lograr la finura de grano necesaria para una estabilidad suficiente de las suspensiones 25 acuosas. Además, molinos en mojado, tales como molinos

de discos de corindón o molinos de perlas están sujetos a un desgaste de material relativamente elevado. Además, en el desmenuzamiento fino en mojado, mediante dispositivos apropiados, ha de procurarse que el producto húmedo a moler no absorba burbujas de aire para que sea evitada la formación de una espuma estable. A las desventajas ya mencionadas ha de agregarse aquella de que las sustancias que, según el procedimiento químico de preparación se presentan como producto de fusión, a menudo se cristalizan enteramente en forma deficiente y, por ésto, pueden ser desmenuzadas mecánicamente tan solo bajo grandes dificultades, dado que falta la dureza de cristales necesaria para ésto. En tales casos, uno se contenta con que se efectúe un desmenuzamiento en seco bajo la adición de agentes auxiliares de molimiento. Con ésto, sin embargo, en el substrato molido a menudo se generan propiedades que son desventajosas para la preparación de suspensiones acuosas concentradas. A título de ejemplo, entonces no puede alcanzarse la concentración elevada especialmente deseada de sustancia sólida suspendida en la suspensión a preparar.

Además es conocido preparar suspensiones de sustancias activas pesticidas de tal manera que se dispersa en una fase líquida una sustancia activa sólida finamente dividida por un chorro de aire bajo adición de agentes dispersantes y emulsionantes o de tal manera que se dispersa en una fase líquida una mezcla previa de sustancia activa y de agentes auxiliares de formulación, tratada con un chorro de aire. Descartándose el hecho de que también en ese procedimiento es necesario un desmenuzamiento de la sustancia activa que

es costoso en trabajo y energía, la desventaja esencial reside en que no es posible dividir el componente activo tan fina y uniformemente que en el molimiento fino en mojado. Esto tiene como consecuencia el hecho de que las suspensiones preparadas de esta manera, por lo
5 general, son menos estables que tales preparadas según el procedimiento de molimiento fino en mojado, pues, cuanto mayores sean las partículas de la sustancia activa contenidas en una suspensión, tanto más rápidamente ocurre una sedimentación y, además, diferencias fuertes en el tamaño de partícula favorecen a la llamada "maduración
10 de Ostwald", bajo la cual se entiende un crecimiento de los cristales grandes a costa de los cristales pequeños. De desventaja considerable es también el hecho de que en cada molimiento en seco - pero sobre todo en el desmenuzamiento por un chorro de aire - es necesario remover el polvo producido en el molimiento, a fin de reducir a un
15 grado mínimo el ensuciamiento del medio ambiente y la puesta en peligro del equipo de operarios por el polvo, particularmente por sustancias tóxicas.

Ahora se ha encontrado que pueden prepararse suspensiones acuosas concentradas que contienen sustancias
20 activas pesticidas tan solo poco hidrosolubles de un pequeño tamaño medio de grano y de un espectro de tamaño de grano apropiado para suspensiones estables, de tal manera que

a) una masa fundida de una sustancia activa pesticida tan solo poco hidrosoluble y de un emulsionante, así como eventualmente de
25 sustancias auxiliares de formulación, es introducida bajo agitación

fuerte y evitando la entrada de aire en una fase líquida que contiene eventualmente una o varias sustancias activas pesticidas hidrosolubles así como eventualmente sustancias auxiliares de formulación y que tiene una temperatura inferior al punto de fusión de la masa fundida,

5

o de tal manera que

b) una masa fundida de una sustancia activa pesticida tan solo poco hidrosoluble y de un ácido en el cual se basa un emulsionante aniónico, así como eventualmente sustancias auxiliares de formulación, es introducida bajo agitación fuerte y evitando la entrada de aire en una fase acuosa que contiene 0,5 a 1,5 equivalentes calculados sobre el componente ácido del emulsionante aniónico de una base, así como eventualmente una o varias sustancias activas pesticidas hidrosolubles y eventualmente sustancias auxiliares de formulación y que tiene una temperatura inferior al punto de fusión de la masa fundida.

10

15

Ha de considerarse extremadamente sorprendente el hecho de que, de acuerdo con la invención, pueden prepararse suspensiones concentradas acuosas estables que contienen sustancias activas pesticidas tan solo poco hidrosolubles de pequeño tamaño de grano y de un espectro de tamaños de grano apropiado para suspensiones acuosas estables, pues, en base al estado conocido de la técnica, era de esperar que los cristales existentes en la suspensión, también debido a la maduración de Ostwald, crecerían paulatinamente a la temperatura ambiente, respectivamente que se formarían mayores aglo-

20

25

merados o también tortas de fusión, lo que ultimamente tendría como consecuencia una separación de las fases sólida y líquida entre sí.

El procedimiento según la invención muestra una serie de ventajas. Así, el mismo es realizable con un gasto relativamente bajo de aparatos y de energía en forma sencilla también a una mayor escala. Además, el procedimiento según la invención, en contraposición con los métodos convencionales, no comprende ninguna operación de moler; por ésto, no existe la posibilidad de un ensuciamiento del medio ambiente, respectivamente una puesta en peligro del equipo de operarios por polvo o neblina de rociada. Además, el agua de lavar usada para la limpieza de los aparatos requeridos puede ser recogida y puede ser empleada en operaciones subsiguientes como componente de la fase acuosa, siempre que no se efectue un cambio de producto. Por consiguiente, en el procedimiento según la invención, no se presentan aguas residuales ensuciadas o tóxicas. Además, el procedimiento de acuerdo con la invención permite la preparación de suspensiones acuosas concentradas que, no obstante de su elevado contenido de sustancia sólida, son fluidos y muestran una buena resistencia al frío. Ventajas adicionales del procedimiento según la invención residen en que en la preparación de las suspensiones puede trabajarse sin espuma y en que puede manejarse a cierto grado el tamaño de las partículas en la suspensión por la clase y la cantidad del emulsionante, respectivamente en el caso de la variante de procedimiento (b), por la clase y la cantidad del componente áci-

carbamato de 2, 3-dihidro-2, 2-dimetil-7-benzofuranil-metilo,

carbamato de 3, 5-dimetil-4-metiltiofenil-N-metilo,

tiofosfato de O, O-dietil-O-(3-cloro-4-metil-7-cumarinilo),

γ -hexaclorociclohexano,

5 6, 7, 8, 9, 10, 10-hexacloro-1, 5, 5a, 6, 9, 9A-hexahidro-6, 9-metano-
2, 4, 3-benzo-dioxatiepín-3-óxido,

1, 4, 5, 6, 7, 8, 8-heptacloro-4, 7-endo-metilen-3A, 4, 7, 7A-tetrahi-
dro-indeno,

N-triclorometilmercapto-4-ciclohexeno-1, 2-dicarboximida,

10 N-triclorometiltioftalimida,

2-(2-furil)-benzimidazol,

5-amino-1-bis-(dimetilamido)-fosforil-3-fenil-1, 2, 4-triazol,

ditiol-ciclocarbonato de 6-metil-2, 3-quinoxalina,

4-hidroxi-3-(1, 2, 3, 4-tetrahidro-1-naftil)-cumarina.

15 Como emulsionantes que, en la realización

del procedimiento según la variante (a), pueden ser agregados a la

masa fundida de sustancia activa, entran en consideración todos los

usuales emulsionantes que son estables en la masa fundida. A estos

pertenece preferiblemente emulsionantes no ionógenos y aniónicos,

20 tales como ésteres de polioxietileno y ácidos grasos, éteres de poli-

oxietileno y alcoholes grasos, por ejemplo éteres alquilaril-poliglicó-

licos, sulfonatos de alquilo, sulfatos de alquilo y sulfonatos de arilo;

además, sales de ácidos grasos, ácidos carboxílicos polímeros, áci-

dos sulfónicos polímeros, polialcoholes; sustancias tensioactivas

25 inorgánicas naturales o sintéticas, tales como por ejemplo polisilica-

tos, attapulguita y montmorillonita; emulsionantes catiónicos, tales como sales de amonio y aminas grasas.

Las cantidades de emulsionante a aplicar, en la realización del procedimiento de la invención según la variante (a), pueden ser variadas dentro de un margen amplio. Por lo general, se emplea un 0,2 % hasta un 12 % en peso, preferiblemente un 2 % hasta un 6 % en peso de emulsionante, calculado sobre la suspensión acabada.

Como componentes de ácido de emulsionantes aniónicos que, en la realización del procedimiento de la invención según la variante (b), pueden ser agregados a la masa fundida, entran en consideración todos aquellos ácidos en que se basan emulsionantes aniónicos y que son estables en la masa fundida. A éstos pertenecen preferiblemente ácidos grasos con 10 a 22 átomos de carbono, particularmente con 16 a 20 átomos de carbono; además, determinados ácidos sulfónicos y ácidos carboxílicos aromáticos, así como ácidos carboxílicos alicíclicos especiales. Como ejemplos de tales componentes de ácido, en detalle sean mencionados:

- ácido láurico,
- 20 ácido esteárico,
- ácido oléico,
- ácido benzóico,
- ácido abiético
- ácido graso de coco,
- 25 ácidos resínicos,

ácido 4-(n-dodecil)-bencenosulfónico.

Como bases que, en la realización del procedimiento de la invención según la variante (b), pueden ser agregadas a la fase acuosa, entran en consideración todos los usuales agentes li-
5 gadores de ácido, siempre que reaccionen básicamente en forma suficientemente fuerte y no estorben la eficacia del emulsionante que se forma. A éstos pertenecen preferiblemente hidróxidos de álcali, tales como por ejemplo: hidróxido de sodio o hidróxido de potasio, además hidróxido de aluminio; además, aminas, tales como por ejemplo tri-
10 etanolamina, o por ejemplo también taurato estearílico básico.

Las cantidades a aplicar de los componentes de ácido de emulsionantes aniónicos y de las bases, en la realización del procedimiento de la invención según la variante (b) pueden ser
15 variadas también dentro de un margen amplio. Por lo general, se emplean el componente de ácido y la base en tales cantidades que la concentración del ácido y de la base está entre un 0,2 a 12 % en peso, preferiblemente entre un 2 a 6 %, calculado sobre la suspensión resultante.

La proporción estequiométrica del componente ácido de un emulsionante aniónico a la base, en la realización
20 del procedimiento de la invención según la variante (b), puede ser variada también dentro de un margen amplio. Por lo general, por 1 equivalente de componente ácido de un emulsionante, se aplican 0,5 a 1,5 equivalentes de base; de preferencia, la proporción de equivalencia de
25 componente ácido a base es de entre 1 : 0,8 y 1 : 1,2.

Si, en la realización del procedimiento según la invención, se emplean emulsionantes iónicos, ha de procurarse que el valor pH de la fase acuosa sea mantenida dentro de un margen en el cual estos emulsionantes son eficaces.

5 El procedimiento según la invención, tanto en el caso de la variante (a) como también en el caso (b), es realizado preferiblemente con el empleo concomitante de sustancias auxiliares de formulación. Las últimas pueden ser agregadas a la masa fundida y/o a la fase acuosa. A las sustancias auxiliares de formulación pertenecen: vehículos sólidos, sustancias tensioactivas con
10 efecto emulsionante y/o dispersante, disolventes orgánicos, agentes desespumadores; espesativos y agentes protectores contra la congelación. Entran en consideración como vehículos sólidos: por ejemplo, minerales naturales molidos, tales como caolines, arcillas, talco, creta, cuarzo, attapulguita, montmorillonita y tierra de diatomeas
15 y minerales sintéticos molidos, tales como ácido silícico altamente disperso, óxido de aluminio y silicatos; como sustancias tensioactivas con efecto emulsionante y/o dispersante: ésteres de polioxietileno y ácidos grasos, éteres de polioxietileno y alcoholes grasos, por
20 ejemplo éteres alquilaril-poliglicólicos; sulfonatos de alquilo, sulfatos de alquilo, sulfonatos de arilo y sulfonatos de lignina; como disolventes orgánicos: hidrocarburos aromáticos, tales como xileno, tolueno, benceno o alquilnaftalenos; hidrocarburos aromáticos y alifáticos clorados, tales como clorobencenos y cloroetilenos; hidrocarburos alifáticos, tales como ciclohexano, o parafinas, por ejemplo
25

fracciones de aceite mineral; alcoholes, tales como butanol o glicoles, así como sus éteres y ésteres; cetonas, tales como acetona, metiletilcetona, metilisobutilcetona o ciclohexanona; disolventes fuertemente polares, tales como dimetilformamida y sulfóxido de dimetilo; como agentes desespumantes: sulfonamida de ácido graso y desespumador de silicona a base de aceite de silicona; como espesativos: carboximetilcelulosa, almidón, poliacrilatos, ácido algínico, alcoholes polivinílicos altamente polímeros y acetatos polivinílicos; como agentes protectores contra la congelación: etilenglicol, glicerina y urea.

10

En las suspensiones preparables según el invento pueden estar contenidos vehículos sólidos en concentraciones de hasta un 20 % en peso (calculado sobre la suspensión acabada, preferiblemente hasta un 10 % en peso; sustancias tensioactivas en concentraciones de hasta un 10 % en peso, preferiblemente de hasta un 7 %;

15

disolventes orgánicos en concentraciones de hasta un 15 % en peso, preferiblemente de hasta un 10 %; agentes desespumadores en concentraciones de hasta un 5 % en peso, preferiblemente de hasta un 2 % en peso; espesativos en concentraciones de hasta un 5 % en peso, preferiblemente de hasta un 1 % peso; y agentes protectores contra la congelación en concentraciones de hasta un 30 % en peso, preferiblemente de hasta un 20 % en peso.

20

En el caso necesario, a las suspensiones preparables según la invención pueden agregarse también colorantes y/o agentes de conservación.

25

Como sustancias activas pesticidas hidroso-

lubles que, en la realización del procedimiento según la invención, tanto en el caso de la variante (a) como también de la variante (b), pueden estar contenidas en la fase acuosa, entran en consideración preferiblemente sales de ácidos fenoxicarboxílicos. A título de ejemplo sean mencionadas: la sal potásica del ácido α -(2, 4-diclorofenoxi)-propiónico, la sal de monometilamonio del ácido α -(2, 4-diclorofenoxi)-propiónico, la sal sódica del ácido 2, 4-diclorofenoxiacético, la sal sódica del ácido 2, 4, 5-triclorofenoxiacético.

La concentración de las sustancias activas pesticidas hidrosolubles en las suspensiones preparables según el invento puede ser variada dentro de un margen amplio. En la suspensión acabada, la misma puede ascender hasta un 50 % en peso, preferiblemente hasta un 40 % en peso.

En las suspensiones preparables según el invento, el contenido de sustancia sólida suspendida puede ser variada dentro de un margen amplio. Puede ascender hasta un 70% en peso, preferiblemente hasta un 60 % en peso, calculado sobre la suspensión acabada.

En la preparación de suspensiones acuosas de sustancias activas pesticidas según el procedimiento de la invención, al trabajarse tanto según la variante (a), como también según la variante (b), el tamaño de las partículas suspendidas puede ser variado, mediante la velocidad de agitación, dentro de un margen amplio, cuanto mayor sea la velocidad de agitación, respectivamente cuanto mayores sean las fuerzas de cizalladura que actúan en la distribución de la masa fundida en la fase acuosa, tanto menor llega a ser el tamaño de

partículas en la suspensión resultante. En el procedimiento según la invención, las velocidades de agitación son elegidas tales que el tamaño medio de las partículas suspendidas generalmente es de entre 1 y 100 μ , preferiblemente de entre 1 y 50 μ .

5 Si en la realización del procedimiento de la invención se trabaja según la variante (b), el tamaño medio de las partículas suspendidas no solamente puede ser contralorado por la velocidad de agitación, sino que puede ser variado también a cierto grado por la clase y la cantidad del componente de ácido del emul-
10 sionante aniónico y la cantidad de la base, así como por la proporción estequiométrica del componente de ácido a la base. Entonces el tamaño medio de las partículas es el más pequeño, si por 1 equivalente de componente de ácido se aplica 0,5 a 1,0 equivalente de base.

En el procedimiento según la invención, tam-
15 bién la distribución de tamaños de granos puede ser variada dentro de un margen amplio. Por lo general, la distribución de tamaños de grano es tal que un 50 % en peso de las partículas suspendidas es menor de 10 μ y un 80 % en peso menor de 50 μ ; de preferencia, la distribución de tamaños de grano es tal que un 50 % en peso de las partí-
20 culas suspendidas es menor de 5 μ y un 80 % en peso menor de 40 % en peso.

En la realización del procedimiento según la invención, al trabajarse no solamente según la variante (a), sino también según la variante (b), la temperatura de la fase acuosa pue-
25 de ser variada dentro de un margen amplio. Por lo general, la tem-

peratura de la fase acuosa está entre 20^o y 90^oC, preferiblemente entre 30^o y 45^oC. En cada caso, la temperatura de la fase acuosa está por lo menos 20^oC debajo del punto fijo de la masa fundida a suspender.

5 El procedimiento según la invención, por lo general, es realizado, tanto en el caso de la variante (a), como también en el caso de la variante (b), a la presión normal. Sin embargo, es también posible trabajar bajo presiones más altas. Si se realiza el procedimiento según la invención bajo presiones elevadas,
10 también la temperatura de la fase acuosa puede ser aumentada a más de 90^oC, siempre que las sustancias contenidas en la suspensión a preparar sean estables bajo las respectivas condiciones de reacción. A una presión de 9 atmósferas, la temperatura de agua puede ascender a, por ejemplo, 180^oC.

15 Como ya se ha mencionado, el procedimiento según la invención con el empleo concomitante de sustancias tensioactivas apropiadas (sustancias auxiliares de formulación) puede ser dirigido de tal modo que en los casos, en que la sustancia activa pesticida a suspender puede existir en varias modificaciones de cristales,
20 en la suspensión a preparar se forma exactamente la modificación de cristales deseada, cuales sustancias tensioactivas son en cada caso apropiadas para esto, ha de ser determinado empíricamente de un caso a otro.

La realización del procedimiento según la
25 invención generalmente procede, tanto en el caso de la variante (a),

como también en el caso de la variante (b), de tal manera que se introduce la masa fundida a suspender, bajo exclusión de la admisión de aire y bajo agitación fuerte, lentamente en la fase acuosa mantenida a una temperatura más uniformemente posible y se dispersa finamente (se homogeneiza) la mezcla gruesamente dispersa formada, previo traspaso rápido a otro recipiente, mediante un dispositivo agitador generador de fuertes fuerzas de cizalladura. En el caso necesario puede hacerse seguir una homogeneización de la suspensión obtenida, eventualmente previa adición de sustancias auxiliares de formulación, con la utilización de dispositivos homogeneizadores usuales.

En una forma de realización particularmente ventajosa del procedimiento, es también posible efectuar, sin dispersión gruesa previa, directamente una dispersión fina de la masa fundida en la fase acuosa. En esto, se procede de tal manera que se agita intensivamente la fase acuosa mediante un dispositivo agitador generador de fuertes fuerzas de cizalladura y entonces se introduce la masa fundida a suspender, bajo exclusión de la admisión de aire, en la fase acuosa mantenida a una temperatura más uniformemente posible, de tal modo que entra inmediatamente en la zona de agitación. También aquí la suspensión que se forma, eventualmente previo mezclamiento con sustancias auxiliares, puede ser sometida a una subsiguiente homogeneización mediante un dispositivo homogeneizador usual.

El procedimiento según la invención puede

ser realizado selectivamente ya sea en forma discontinua o sea en forma continua.

Las suspensiones preparables por el procedimiento según la invención son estables. Por regla general son líquidos, pero según la sustancia activa, respectivamente según la concentración de la sustancia activa, pueden tener también un carácter tixotropo o pastoso. Las suspensiones fluidas pueden ser aplicadas como tales o previa adición de diluyentes y eventualmente de sustancias auxiliares de formulación, según métodos usuales en el sector de la protección de plantas. Las suspensiones no fluidas pueden ser empleadas, después de la adición de diluyentes y eventualmente de sustancias auxiliares de formulación, según los métodos usuales en el sector de la protección de plantas. Sin embargo, también es posible transformar las suspensiones preparables según el invento, particularmente las suspensiones no fluidas, por extracción de los componentes volátiles, en polvos o granulados. Estos pueden ser aplicados entonces según los métodos viables usuales en el sector de la protección de plantas.

El procedimiento según la invención es ilustrado por los siguientes ejemplos.

Ejemplo 1.

Preparación discontinua de una suspensión que contiene, como componente pesticida, N-(2-benzotiazolil)-N,N'-dimetilurea.

La preparación de la suspensión procede, en el presente caso, en un equipo cuyo esquema de flujo está ilustrado

en la Figura 1.

En una caldera (1) con calefacción a vapor (compárese Figura 1), se funde una mezcla de 2000 g de N-(2-benzotiazolil)-N,N'-dimetilurea, de 100 g de ácido oléico y de 20 g de desespumador de silicona ⁺, por calentamiento a 130°C. Dentro de 5 10 minutos bajo exclusión de la admisión de aire y bajo agitación, se introduce esta masa fundida en una mezcla de 2800 g de agua, 19,9 g de hidróxido de potasio, 26,5 g de emulsionante APM ⁺⁺, 33,2 g de urea, 40,7 g de aceite de parafina, 26,6 g de xileno, 19,9 g de 10 Wanin S ⁺⁺⁺ y 161,7 g de Baykanol SL ⁺⁺⁺⁺, cuya mezcla se encuentra en una caldera mezcladora (2) (compárese Figura 2). La temperatura de la fase acuosa que al principio asciende a 20°C, con la adición de la masa fundida, sube hasta 35°C. Durante el transcurso de la introducción de la masa fundida, el valor pH' de la fase acuosa 15 cambia de 13,5 a 8,5. La suspensión gruesamente dispersa que se forma en la caldera mezcladora (2), ya durante la adición de la masa fundida es traspasada continuamente al reactor (3) (compárese Figura 1), ahí es dispersada finamente (homogeneizada) mediante un dispositivo agitador generador de fuertes fuerzas de cizalladura, y subsi- 20 guientemente es devuelta a la caldera mezcladora (2). A los 15 minutos de la adición total de la masa fundida a la fase acuosa, queda terminada la homogeneización. De esta manera se obtiene una suspensión ligeramente tixótrona estable con un contenido de sustancia sólida de un 55 % en peso. Los tamaños de grano de las partículas suspendidas 25 están entre 1 μ y 100 μ . La distribución de tamaños de grano es tal

que un 50 % las partículas suspendidas es menor de 5 μ , un 80 % menor de 40 μ .

Notas de pie:

- 5 +) Desespumador de silicona = desespumador a base de aceite de silicona y de ácido silícico altamente disperso.
- ++) Emulsionante APM = sal de monoetanolamina de ácido alquil-arilsulfónico y de éter arilalquilpoliglicólico.
- +++) Wanin S = dispersante a base de sulfonato de lignina.
- 10 ++++) Baykanol SL = dispersante a base del condensado de ácido sulfónico de éter difenílico y de formaldehído como sal alcalina.

Ejemplo 2.

En la misma forma que la descrita en el

15 Ejemplo 1, una masa fundida calentada a 130°C de 1500 g de N-(2-benzotiazolil)-N,N'-dimetilurea y de 75 g de ácido esteárico, es introducida en una fase acuosa consistente en 1300 g de agua, 14,7g de hidróxido de potasio y 20 g de desespumador de silicona (compárese: Nota al pie del Ejemplo 1) y dispersada finamente. Se obtiene una suspensión estable con un contenido de sustancia sólida de un 52 % en peso.

20

Ejemplo 3.

En la misma forma que la descrita en el

Ejemplo 1, una masa fundida calentada a 130°C de 2000 g de N-(2-benzotiazolil)-N,N'-dimetilúrea, 100 g de aceite oléico, 20 g de Dresinate

25 731 +) y 20 g de desespumador de silicona ++), es introducida en

una fase acuosa consistente en 1800 g de agua, 19,9 g de hidróxido de potasio, 161,7 g de Baykanol SL ⁺⁺), 26,5 g de emulsionante APM ⁺⁺), 33,2 g de urea, 40,7 g de aceite de parafina, 26,6 g de xileno y 19,9 g de Wanin S ⁺⁺), y es dispersada finamente. Se obtiene una suspensión estable con un contenido de sustancia sólida de un 55 % en peso y de una distribución de tamaños de grano de 1 a 100 μ .

Notas:

+) Dresinate 731 = Emulsionante a base de sales alcalinas de ácidos resínicos.

++) compárese: Notas al pie del Ejemplo 1.

Ejemplo 4.

Preparación continua de una suspensión que, como componente pesticida, contiene N-(2-benzotiazolil)-N,N'-dimetilurea.

En el presente caso, la preparación de la suspensión procede en un equipo de aparatos cuyo esquema de flujo está ilustrado en la Figura 2. Los números indicados en el Ejemplo y puestos entre paréntesis se refieren en cada caso de la Figura 2.

En una caldera de circulación con refrigeración por agua (4), se proveen 20 litros de una mezcla consistente en 42,18 partes en peso de agua, 0,47 partes en peso de hidróxido de potasio, 3,8 partes en peso de Baykanol SL ⁺), 0,63 partes en peso de emulsionante APM ⁺), 0,78 partes en peso de urea, 0,96 partes en peso de aceite de parafina, 0,63 partes en peso de xileno, 0,46 partes en peso de Wanin S ⁺) y 0,9 partes en peso de desespumador de silicona ⁺). Mediante una monobomba (5), esta mezcla es recircula-

da por vía de una caldera de dispersión (6). La caldera de dispersión 6 está conectada por un caño de adición (7) con una máquina homogeneizadora giratoria (8). La mezcla que pasa por la máquina homogeneizadora giratoria (11), es devuelta a la caldera dispersante
5 (6). Mediante la monobomba (5), la cantidad de mezcla entrante en la caldera de dispersión es regulada de tal modo que el nivel del líquido se encuentra aproximadamente 1 cm encima del caño de adición (7), lo que tiene como consecuencia la formación de una ligera tromba en la abertura del caño de adición (7). En el comienzo del servicio,
10 la fase acuosa tiene una temperatura de 20°C y un valor pH de 13,5.

(⁺) compárense notas al pie del Ejemplo 1)

En la tromba que se forma en la abertura del caño de adición (7) por el efecto de succión de la máquina homogeneizadora giratoria (8), se introducen por hora 10,5 kg de una masa
15 fundida de 130°C consistente en 46,87 partes en peso de N-(2-benzotiazolil)-N,N'-dimetilurea y 2,36 partes en peso de ácido oléico. La preparación de la masa fundida procede en un tornillo sin fin de fusión (9) que es cargado por un tornillo sin fin de dosificación (10) por hora
20 con 10 kg de N-(2-benzotiazolil)-N,N'-dimetilúrea y simultáneamente por una bomba de embolo dosificadora con 0,5 kg de ácido oléico contenido en un depósito (12). La masa fundida es agregada hasta que la mezcla contenida en la caldera de dispersión (6) muestre un valor pH
25 de 8,5 y la temperatura de la mezcla asciende a aproximadamente 35°C. Ahora además se introduce continuamente, desde un depósito

(13) por una bomba de émbolo dosificadora (14), fase acuosa de la composición arriba indicada en la caldera de dispersión (6), y es decir, en tal cantidad que el valor pH en la última queda casi constante a 8,5. Por ésto, la cantidad de adición de fase acuosa es controloreada, mediante un regulador (15) por el valor pH de la mezcla en la caldera de dispersión (6).

De la caldera de circulación (4) salen por hora aproximadamente 20 kg de una suspensión estable con un contenido de sustancia sólida de 55 % en peso. Los tamaños en peso de las partículas suspendidas son de entre 1 a 100 μ .

Después de un servicio durante 10 horas, la marcha de la planta es interrumpida. La suspensión recogida en un depósito (16) subsiguientemente es entregada a un dispositivo homogeneizador. Entonces los tamaños de grano de las partículas suspendidas son de entre 1 μ y 50 μ .

EJEMPLO 5

Una mezcla de 170 g de agua, 22 g de agente dispersante ⁺), 44 g de estandiol y 26 g de una emulsión ⁺⁺) se agita a 20°C intensamente con ayuda de un dispo

sitivo agitador generador de fuertes fuerzas de cizalladura.
En esta fase acuosa una fusión calentada a 165°C de 100 g de
6-terc.butil-4-isobutilidenamino-3-metiltio-1,2,4-triazin-
5(4H)-ona y 5 g de éter n-dodecilpoliglicólico con un promedio
5 de 7 grupos de óxido etilénico por molécula, con lo que la
temperatura de la mezcla de reacción sube hasta 38°C. A con-
tinuación se enfría a temperatura ambiente. Se forma una sus-
pensión estable que contiene partículas de sólidos con una
granulometría entre 3 y 15 μ m y algunos aglomerados de hasta
10 100 μ m de tamaño.

Notas:

- +) Agente dispersante = sal sódica ácido sulfónico de un con-
densado de ciclohexanona-formaldehido-
-hidrogenosulfito sódico
- 15 ++) Emulsión = mezcla de un 67,8 % en peso de agua
13,5 % en peso de un aceite nafténico
de alto punto de ebullición
3,5 % en peso de xileno
8,5 % en peso de úrea
20 6,8 % en peso de un emulsionante a
base de sal monoetanolamínica
de ácido alquilarilsulfónico
y de éter alquilarilpoligli-
cólico.

25 EJEMPLO 6

Preparación discontinua de una suspensión

que como sólidos orgánicos contiene los componentes pestici-
das N^l- (3,4-diclorofenil)-N,N-dimetilúrea y 3-amino-1,2,4-
triazol. La preparación de la suspensión se efectúa en el pre-
sente caso en un equipo de aparatos cuyo esquema de flujo es-
5 tá ilustrado en la Figura 1.

Según el método indicado en el ejemplo 1
se introduce una fusión calentada a 160°C de 920 g de N^l-(3,4-
diclorofenil)-N,N-dimetilúrea y 240 g de emulsionante⁺) en el
transcurso de 10 minutos, evitando la entrada de aire y bajo
10 agitación, en una fase acuosa de 2032 g de agua, 480 g de
3-amino-1,2,4-triazol, 120 g de úrea, 80 g de "Polydiol
400"⁺⁺⁾, 8 g de Erkantol BXG⁺⁺⁺⁾, 20 g de ácido silícico fi-
namente disperso y 7 g de desespumador de silina⁺⁺⁺⁺⁾. Duran-
te la adición de la fusión y se enfria la mezcla de reacción
15 de manera que la temperatura no sobrepase los 35°C. La sus-
pensión bastante dispersa formada es a continuación finamen-
te dispersada. Se obtiene una suspensión estable con partí-
culas de sólidos con tamaños de grano de 5 a 20 μ m y muy
pocos aglomerados de hasta 30 μ m de tamaño.

20 Notas:

+) Emulsionante : emulsionante a base de éter alilarilpoliglic-
cólico

++) Polydiol 400 = éter poliglicólico con un peso molecular
medio de 400

25 +++) Erkantol BXG = agente dispersante a base de alquilarilsul-
fonato

equipo de aparatos cuyo esquema de flujo está ilustrado en la Figura 1.

Según el método indicado en el ejemplo 1 se agrega una fusión calentada a 120°C de 1000 g de 3,5-dimetil-4-metilmercaptofenil-N-metilcarbamato y 125 g de ácido n-dodecylbencenosulfónico en el plazo de 7 minutos bajo exclusión de aire y bajo agitación a una fase acuosa de 1500 g de agua, 680 g de una solución acuosa de tampón de fosfato del pH 6, 500 g de "Polydiol 400"⁺), 2,5 g de "Biopolymer XB 23"⁺⁺), 20,3 g de hidróxido potásico y 150 g de emulsionante ⁺⁺⁺). Durante la adición de la fusión se enfría la mezcla de reacción de manera que la temperatura no sobrepase los 35°C. La suspensión bastante dispersa es, a continuación, finamente dispersada. Se obtiene una suspensión en la que las partículas sólidas tienen una granulometría entre 3 y 150 μ m.

Notas:

+) Véanse las notas en el ejemplo 6.

++) Biopolymer XB 23 = heteropolisacárido aniónico de goma xantánica, peso molecular: varios millones

+++) Emulsionante = emulsionante a base de éter alquilarilpoliglicólico

Descrita suficientemente la naturaleza del invento, así como la manera de realizarse en la práctica, debe hacerse constar que las disposiciones anteriormente indicadas son susceptibles de modificaciones de detalle en cuanto no alteren su principio fundamental.

REIVINDICACIONES

1ª.- Procedimiento para la preparación de suspensiones acuosas concentradas que contienen sustancias activas pesticidas, tan solo poco hidrosolubles de un pequeño tamaño medio de grano y de un espectro de tamaños de grano apropiado para suspensiones estables, caracterizado porque

5 a) en una primera etapa se forma en una cuba calentada una masa fundida de una sustancia activa pesticida tan solo poco hidrosoluble y de un emulsionante, así como eventualmente de sustancias auxiliares de formulación, en una segunda etapa, se introduce dicha masa fundida bajo agitación fuerte y evitando la entrada de aire en una fase líquida contenida en una cuba de mezclado refrigerada que contiene eventualmente una o varias sustancias activas pesticidas hidrosolubles así como eventualmente sustancias auxiliares de formulación y que tiene una temperatura inferior al punto de fusión de la masa fundida y, finalmente, se envía la suspensión grosera formada en la cuba de mezclado ya desde la adición de la masa fundida continuamente a un reactor, donde es finamente dispersada por medio de un dispositivo de agitación que proporciona una elevada fuerza de cizalla y - en caso dada tras recirculación a través de la cuba de mezclado -, se sangra, ó

25 b) en una primera etapa se forma una masa fundida de una sustancia activa pesticida tan solo poco hidrosoluble y de un ácido en el cual se basa un emulsionante aniónico, así co

mo eventualmente sustancias auxiliares de formulación, en una segunda etapa se introduce bajo agitación fuerte y evitando la entrada de aire en una fase acuosa contenida en una cuba de mezclado refrigerada que contiene 0,5 a 1,5 equivalentes calculados sobre el componente ácido del emulsificante aniónico de una base, así como eventualmente una o varias sustancias activas pesticidas hidrosolubles y eventualmente sustancias auxiliares de formulación y que tiene una temperatura inferior al punto de fusión de la masa fundida, y finalmente se envía la suspensión grosera formada en la cuba de mezclado ya desde la adición de la masa fundida continuamente en un reactor donde se dispersa finamente por medio de un dispositivo de agitación que proporciona una elevada fuerza de cizalla y - en caso dado tras recirculación a través de la cuba de mezclado - se sangra.

2ª.- Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1, caracterizado porque, como sustancia activa pesticida, se aplica una sustancia activa pesticida, hidrosoluble hasta tan solo un 1,5 % en peso a 25°C.

3ª.- Procedimiento de acuerdo con las reivindicaciones 1 y 2, caracterizado porque, como sustancia activa, se aplica una sustancia activa tal que tiene un punto de fusión de entre 40 y 300°C.

4ª.- Procedimiento de acuerdo con las reivindicaciones 1 a 3, caracterizado porque, como sustancia activa pesticida, se aplica N-(2-benzotiazolil)-N,N'-dimetilúrea.

5ª.- Procedimiento de acuerdo con la

reivindicación 1, caracterizado porque, como componente de ácido de un emulsionante aniónico, se aplica un ácido graso con 10 a 22 átomos de carbono.

5 6ª.- Procedimiento de acuerdo con las reivindicaciones 1 y 5, caracterizado porque, como componente de ácido de un emulsionante aniónico, se aplica ácido oléico.

10 7ª.- Procedimiento de acuerdo con las reivindicaciones 1 y 5, caracterizado porque, como componente de ácido de un emulsionante aniónico, se aplica ácido esteárico.

15 8ª.- Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1, caracterizado porque, como base que se agrega a la fase acuosa en el caso de la variante de procedimiento (b), se aplica hidróxido de potasio.

9ª.- Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1, caracterizado porque se aplica el emulsionante en una cantidad de un 0,2 a 12 % en peso, calculado sobre la suspensión acabada.

20 10ª.- Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1, caracterizado por agregarse a la masa fundida sustancias auxiliares de formulación.

25 11ª.- Procedimiento de acuerdo con las reivindicaciones 1 ó 10, caracterizado por agregarse a la fase líquida sustancias auxiliares de formulación.

12ª.- Procedimiento de acuerdo con las reivindicaciones 1 y 10 ú 11, caracterizado por agregarse como sustancias auxiliares de formulación sustancias tales

que tienen el efecto de que, en el caso de sustancias activas que pueden existir en varias modificaciones de cristales, en la suspensión se forma exactamente la deseada modificación de cristales.

5 13ª.- Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1, caracterizado por agregarse a la fase acuosa una o varias sustancias activas pesticidas hidrosolubles.

10 14ª.- Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1, caracterizado por mantenerse la temperatura de la fase acuosa a tales de 20 a 90°C.

15 15ª.- Procedimiento para la preparación de suspensiones acuosas concentradas que contienen sustancias activas pesticidas, tal y como queda sustancialmente descrito en la presente Memoria, e ilustrado en los adjuntos dibujos.

Esta Memoria consta de 29 hojas, escritas a máquina por una sola cara.

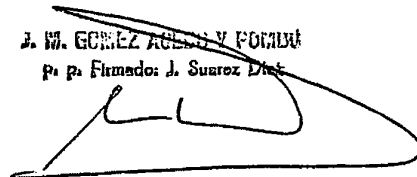
Madrid

20

BAYER AKTIENGESELLSCHAFT

J. W. GOMEZ AGUIRRE Y FORNIA

por Firmado: J. Suarez Diaz



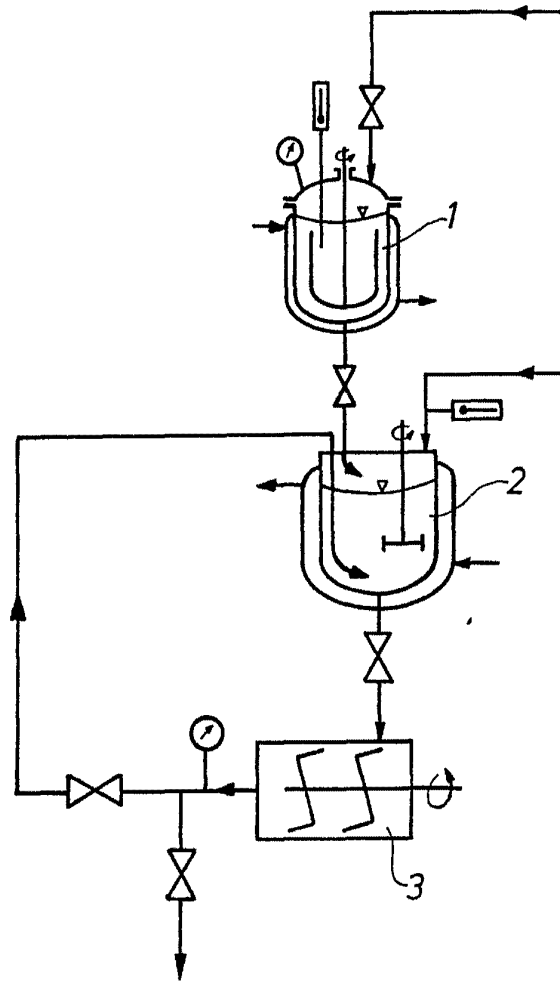


FIG. 1

26 ENE. 1977

[Handwritten signature]

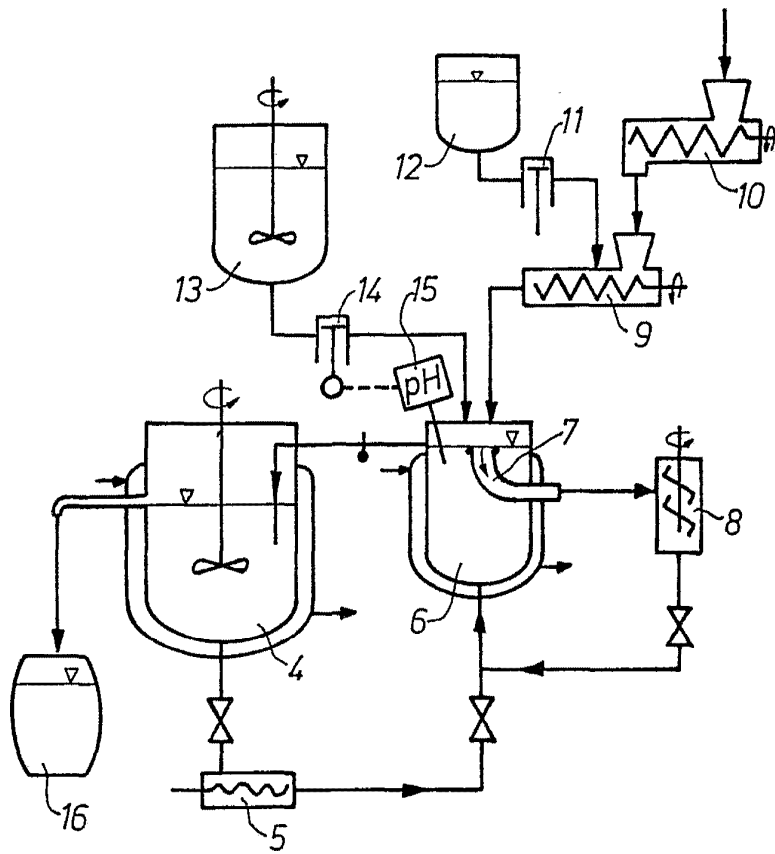


FIG. 2

26 ENF 1077

Handwritten signature