



19	ES	21	NUMERO	453.429	10	A 1
		22	FECHA DE PRESENTACION	18-11-76		

PATENTE DE INVENCION

20	PRIORIDADES:	22	FECHA	23	PAIS
	21) NUMERO				
	P 25 51 841.6		19 de noviembre de 1.975		Rep. Federal Alemana

27	FECHA DE PUBLICIDAD	51	CLASIFICACION INTERNACIONAL	62	PATENTE DE LA QUE ES DIVISIONARIA
			B01F 3/12		

64	TITULO DE LA INVENCION
	PROCEDIMIENTO PARA LA PREPARACION DE SUSPENSIONES ACUOSAS CONCENTRADAS QUE CONTIENEN SOLIDOS ORGANICOS.

71	SOLICITANTE (S)
	BAYER AKTIENGESELLSCHAFT.

	DOMICILIO DEL SOLICITANTE
	Leverkusen-Bayerwerk, República Federal Alemana

72	INVENTOR (ES)
	Dr. Hildegard Schnöring, Dr. Dietman Bönisch.

73	TITULAR (ES)

74	REPRESENTANTE
	GOMEZ-ACEBO.

La presente invención se refiere a un procedimiento para la preparación de suspensiones acuosas concentradas de sólidos orgánicos poco solubles en agua.

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 hechos 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, Patentes norteamericanas Nos. 2.212.641, 2.361.059 y 2.581.414, "Feinzerkleinern in der chemischen Industrie" de N. Rink y G. Giersiepen in "Aufbereitungstechnik" 12, (9), 562-572 (1971) y "Nassfeinstmahlung in Rührwerkskugelmühlen" de W. Litz in Chem. Techn. 26, (7), 412-416 (1971). Así pueden prepararse suspensiones de sólidos orgánicos, por ejemplo de pesticidas, de tal manera que una sustancia activa cristalina o pastosa se muele finamente en presencia de una fase líquida de vehículo ("molido fino en mojado" y, en el caso dado, subsiguientemente por adición de un diluyente en que la sustancia activa ya sea es prácticamente insoluble o sea es tan solo poco soluble, se diluye hasta la concentración deseada. Ese procedimiento, sin embargo, tiene varias desventajas. Por ejemplo, es muy costoso en cuanto a trabajo y energía se refiere, porque en el desmenuzamiento fino en mojado a menudo son necesarias varias etapas de molido para obtener la finura de grano requerida para una suficiente estabilidad de las suspensiones. Además, los molinos de

operación 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 deje de absorber burbujas de aire a fin de 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 de preparación químico se presentan como producto de fusión, a menudo se cristalizan totalmente tan solo en una forma deficiente y, por ésto, pueden ser desmenuzados mecánicamente tan solo bajo grandes dificultades, en vista de que falta la requerida dureza de cristales. En tales casos, uno se contenta con realizar un desmenuzamiento en seco con la adición de agentes auxiliares de molimiento. Con ésto, sin embargo, en el substrato molido a menudo se da lugar a propiedades que son desventajosas para la preparación de suspensiones acuosas concentradas. A título de ejemplo, entonces no puede alcanzarse una concentración elevada especialmente deseada de la sustancia sólida suspendida en la suspensión a preparar.

Además es conocido preparar suspensiones, por ejemplo de pesticidas, de tal manera que se dispersa una sustancia sólida finamente dividida por un chorro de aire bajo adición de agentes dispersantes y emulsionantes en una fase líquida o de tal manera que se dispersa en una fase líquida una mezcla previa de una sustancia sólida y de agentes auxiliares de formulación, sometida al desmenuzamiento por un chorro de aire. Descartándose el hecho de que

también en ese procedimiento es necesario un desmenuzamiento costoso en trabajo y energía de la sustancia sólida, la desventaja esencial reside en que no es posible dividir el componente a suspender tan fina y uniformemente que en el molimiento fino en mojado. Esto tiene como consecuencia de que las suspensiones preparadas de esta manera, por lo general, son menos estables que aquellas preparadas por el procedimiento del desmenuzamiento fino en mojado, pues cuanto más grandes sean las partículas del sólido contenidas en una suspensión, tanto más pronto ocurre una sedimentación, y además, grandes diferencias en el tamaño de partícula favorecen a la llamada "maduración de Ostwald", bajo la cual ha de entenderse un crecimiento de los cristales grandes a costa de los pequeños. De desventaja considerable es también el hecho de que en cada molimiento en seco -pero sobre todo en el desmenuzamiento por el chorro de aire- es necesario remover el polvo que se forma en la operación de moler, al objeto de reducir hasta un mínimo el ensuciamiento del medio ambiente y la puesta en peligro del equipo de operarios por polvo, particularmente por sustancias tóxicas.

Ahora se ha encontrado que pueden prepararse suspensiones acuosas concentradas que contienen sólidos orgánicos tan solo poco hidrosolubles con tamaños de partícula de 1 a 500 μm , de tal manera que

- a) una masa fundida de un sólido orgánico tan solo poco hidrosoluble y de un emulsionante, así como eventualmente de sustancias auxiliares de formulación, se introduce, bajo agitación fuerte y

eventualmente evitando la entrada de aire, en una fase acuosa que contiene eventualmente sustancias auxiliares de formulación, como también eventualmente uno o varios componentes hidrosolubles adicionales y que tiene una temperatura inferior al punto de fusión de la masa fundida,

o de tal manera que

b) una masa fundida de un sólido orgánico tan solo poco hidrosoluble y de un ácido que es la base un emulsionante aniónico, así como eventualmente de sustancias auxiliares de formulación, se introduce, bajo fuerte agitación y eventualmente evitando la entrada de aire, en una fase acuosa que contiene 0,5 a 1,5 equivalentes - calculados sobre el componente de ácido del emulsionante aniónico- de una base y eventualmente sustancias auxiliares de formulación, así como eventualmente uno o varios componentes hidrosolubles adicionales y que tiene una temperatura inferior al punto de fusión de la masa fundida. Las suspensiones preparables según el invento son estables, vale decir, el tamaño y la forma de las partículas contenidas en la suspensión dejan de cambiar.

Este hecho ha de considerarse extraordinariamente sorprendente, pues, en base al estado conocido de la técnica, era de esperar que los cristales existentes en la suspensión, también a la "maduración de Ostwald", iban a crecer paulatinamente a la temperatura ambiente, respectivamente que se iban a formar mayores aglomerados o también tortas de masa fundida, lo que finalmente 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 en forma sencilla también a mayor escala con un gasto relativamente bajo de aparatos y de energía. Además, en contraposición con los métodos convencionales, el procedimiento según la invención no comprende ninguna operación de moler; por ésto, no se presenta el caso de un ensuciamiento del medio ambiente por polvo o de una puesta en peligro del equipo operativo por polvo o neblina de pulverización. Además, el agua de lavar empleada para la limpieza de los aparatos requeridos puede ser juntada y empleada en siguientes mezclas como componente de la fase acuosa, siempre que no sea efectuado un cambio del producto. Así, en el procedimiento según la invención no existen aguas residuales ensuciadas o tóxicas. Además, el procedimiento según la invención permite la preparación de suspensiones acuosas concentradas que, obstante su elevado contenido de sólidos, son fluidas y muestran una buena resistencia al frío. Ventajas adicionales residen en que en la preparación de la suspensión puede trabajarse sin espuma y en que el tamaño de las partículas en la suspensión puede ser controlado hasta cierto grado 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 de ácido del emulsionante aniónico y de la base, así como por la proporción estequiométrica del componente de ácido del emulsivo aniónico a la base. Finalmente, 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 el sólido orgánico a suspender puede existir en varias modificaciones de cristales, en la suspensión a preparar se forma exactamente la modificación de cristales especialmente deseada.

5 Mediante el procedimiento de acuerdo con la invención pueden prepararse suspensiones acuosas concentradas de tales sólidos orgánicos que tienen un punto de fusión entre 40° y 300°C, preferiblemente entre 60° y 280°C y que a 25°C son solubles en agua a máximamente un 1,5 %. Tales sólidos orgánicos pueden
10 ser, por ejemplo: colorantes, sustancias farmacéuticamente eficaces, materias sintéticas, productos químicos orgánicos, así como particularmente sustancias activas pesticidas, tales como por ejemplo insecticidas, nematodocidas, acaricidas, rodenticidas, fungicidas, herbicidas y agentes reguladores del crecimiento de plantas.

15 Como ejemplos de sólidos orgánicos que por el procedimiento según la invención pueden ser suspendidos en agua, en detalle sean mencionados:

ácido cinámico,
ácido 3-metilbenzóico,
20 N-(2-benzotiazolil)-N, N'-dimetilúrea,
3-metiltio-4-amino-6-ter-butil-1, 2, 4-triacin-5-ona,
3-metiltio-4-isobutilidenamino-6-ter-butil-1, 2, 4-triacin-5-ona,
2-cloro-4-etilamino-6-isopropilamino-1, 3, 5-triacina,
N'-(3, 4-diclorofenil)-N, N-dimetilúrea,
25 carbamato de 2, 3-dihidro-2, 2-dimetil-7-benzofuranil-metilo,

- carbamato de 3,5-dimetil-4-metiltiofenil-N-metilo,
tiofosfato de O,O-diethyl-O-(3-cloro-4-metil-7-cumarilo),
γ-hexaclorociclohexano,
6,7,8,9,10,10-hexacloro-1,5,5A,6,9,9A-hexahidro-6,9-metano-
5 2,4,3-benzo-dioxatlepin-3-óxido,
1,4,5,6,7,8,8-heptacloro-4,7-endo-metileno-3A,4,7,7A-tetrahidro-
indeno,
N-triclorometilmercapto-4-ciclohexeno-1,2-dicarboximida,
N-triclorometiltioftalimida,
10 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.

Como emulsionantes que, en la realización
15 del procedimiento según la invención de acuerdo con la variante (a),
pueden ser agregados a la masa fundida, entran en consideración to-
dos los emulsivos usuales que sean estables en la masa fundida. A és-
tos pertenecen preferiblemente ésteres de polioxietileno y ácidos gra-
sos, éteres de polioxietileno y alcoholes grasos, por ejemplo éteres alquil-
20 aril-poliglicólicos, sulfonatos de alquilo, sulfatos de alquilo, sulfona-
tos de arilo; además, sales de ácidos grasos, ácidos carboxílicos polí-
meros, ácidos sulfónicos polímeros, polialcoholes, sustancias tensio-
activas inorgánicas naturales y sintéticas, tales como por ejemplo;
polisilicatos, attapulguita y montmorillonita; además emulsionantes
25 catiónicos, tales como sales de amonio y aminas grasas.

Las cantidades de emulsivo 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 a 6 % en peso de emulsionante calculado sobre la suspensión acabada.

Como componentes de ácido de emulsionantes aniónicos que, en la realización del procedimiento de acuerdo con la invención según la variante (b), pueden ser agregados a la masa fundida, entran en consideración todos aquellos ácidos en los cuales 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, preferiblemente con 16 a 20 átomos de carbono; además determinados ácidos sulfónicos y carboxílicos aromáticos, así como especiales ácidos carboxílicos alicíclicos. Como tales componentes de ácido, en detalle sean mencionados:

ácido láurico,
ácido esteárico,
ácido oléico,
ácido benzóico,
ácido abiético,
ácido graso de coco,
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 ligadores de ácido, siempre que reaccionen básicamente en forma suficientemente fuerte y no estorben la eficacia del emulsivo en formación. A éstos pertenecen preferiblemente hidróxidos de ál-

5 cali, tales como por ejemplo: hidróxido de sodio o hidróxido de potasio, así como hidróxido de aluminio; además aminas, tales como por ejemplo trietanolamina, o taurato estearílico básico.

Las cantidades a aplicar de componentes de ácido de emulsionantes aniónicos y de bases pueden ser variadas,

10 en la realización del procedimiento de la invención según la variante (b), 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 % y un 12 % en peso, preferiblemente entre un 2 % y un 6 % en peso, calculado sobre la suspensión

15 resultante.

La proporción estequiométrica del componente de ácido de un emulsionante aniónico a la base, en la realización del procedimiento de la invención según la variante (b), puede ser variada también dentro de un margen amplio. Por lo general,

20 por 1 equivalente de componente de ácido de un emulsionante aniónico, se aplican 0,5 a 1,5 equivalentes de base; de preferencia, la proporción de equivalencia de componente de ácido a base está entre 1 : 0,8 y 1 : 1,2.-

Si en la realización del procedimiento de acuerdo con la invención se emplean emulsionantes iónicos, ha de

25

procurarse que el valor pH de la fase acuosa sea mantenido dentro de un margen en el cual estos emulsionantes son eficaces.

El procedimiento según la invención, tanto en el caso de la variante (a), como también en el caso de la variante (b), es realizado preferiblemente con el empleo concomitante de sustancias auxiliares de formulación. Estas 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 efecto emulsionante y/o dispersante, disolventes orgánicos, agentes desespumantes, 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, 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 ácidos grasos, por ejemplo éteres alquilarilpoliglicólicos, 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 o alifáticos clorados, tales como clorobenzenos y cloroetilenos; hidrocarburos alifáticos, tales como ciclohexano, o parafinas, por ejemplo fracciones de aceite mineral; alcoholes, tales como butanol o glicoles, así como sus éteres y ésteres; cetonas, tales como aceto-

na, metiletilcetona, metilisobutilcetona o ciclohexanona; disolventes fuertemente polares, tales como dimetilformamida y sulfóxido de dimetilo; como desespumantes: sulfonamida de ácido graso, y desespumante de silicona a base de aceite de silicona y ácido silícico altamente disperso; como espesativos: carboximetilcelulosa, almidón, poliacrilatos, ácido algínico; acetatos polivinílicos o alcoholes vinílicos altamente polímeros; como agentes protectores contra la congelación: etilenglicol, glicerina y urea.

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 de hasta un 10 % en peso, sustancias tensioactivas en concentraciones de hasta un 10 % en peso, preferiblemente de hasta un 7 % en peso, disolventes orgánicos en concentraciones de hasta un 15 % en peso, preferiblemente de hasta un 10 % en peso; agentes desespumantes 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 % en peso y agentes protectores contra la congelación en concentraciones de hasta un 30 % en peso, preferiblemente de hasta un 20 % en peso.

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

Como aditivos hidrosolubles que, en la realización del procedimiento según la invención, tanto en el caso de la

variante (a) como también en el caso de la variante (b), además de sustancias auxiliares de formulación y además de bases, pueden estar contenidas en la fase acuosa, entran en consideración sustancias muy diferentes en dependencia de los sólidos orgánicos a suspender.

5 Si, a título de ejemplo, se suspende, según el procedimiento según la invención, una sustancia farmacéuticamente eficaz en la fase acuosa, entonces la fase acuosa puede contener uno o varios componentes farmacéuticamente eficaces hidrosolubles y/o sustancias correctivas de sabor, tal es como por ejemplo azúcar, si, de acuerdo con el procedi-

10 miento según la invención, se preparan suspensiones, pesticidas en la fase acuosa pueden estar contenidas sustancias activas pesticidas, tales como por ejemplo sales de ácido fenoxi-carboxílicos. Como ejemplos de tales sustancias activas pesticidas hidrosolubles sean mencionadas: la sal potásica del ácido α -(2, 4-diclorofenoxi)-propióni-

15 co, 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 los aditivos hidrosolubles puede ser variada en las suspensiones preparables según el invento dentro de un margen amplio. En la suspensión acabada puede ser de hasta un 50 % en peso, preferiblemente de hasta un 40 %.

20

En las suspensiones preparables según el invento, el contenido del sólido suspendido puede ser variado dentro de cierto margen. Puede ser de hasta un 70 % en peso, preferiblemente de hasta un 60 % en peso, calculado sobre la suspensión acabada.

25

En la preparación de suspensiones acuosas de sólidos orgánicos según el procedimiento de la invención, tanto al trabajarse según la variante (a), como también al trabajarse según la variante (b), el tamaño de las partículas suspendidas puede ser variado dentro de un margen amplio mediante la velocidad de agitación. Cuando mayor sea la velocidad de agitación o cuando 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. Las velocidades de agitación, en el procedimiento según la invención son elegidas de tal modo que el tamaño medio de las partículas suspendidas generalmente está entre 1 y 500 μm . En el caso necesario, sin embargo, pueden prepararse también suspensiones, en las cuales el tamaño de las partículas suspendidas está entre 1 y 100 μm o hasta de entre 1 y 50 μm .

Si, en la realización del procedimiento de la invención, se trabaja según la variante (b), el tamaño medio de las partículas suspendidas no solamente es manejable por la velocidad de agitación, sino que puede ser variado a cierto grado también por la clase y la cantidad del componente de ácido del emulsivo aniónico y por la clase 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 llega a ser el mínimo, si por 1 equivalente de componente de ácido de un emulsionante aniónico se aplican 0,5 a 1,5 equivalentes de base.

En el procedimiento según la invención puede ser variada también la distribución de tamaños de grano dentro de

un margen amplio.

Así, por ejemplo, es posible preparar suspensiones acuosas en las cuales un 50 % en peso de las partículas tiene un tamaño menor de 10 μm y un 80 % en peso de las mismas tiene un tamaño menor de 50 μm . En el caso necesario es también posible trabajar de tal modo que un 50 % en peso de las partículas suspendidas tiene un tamaño menor de 5 μm y un 80 % de las mismas un tamaño menor de 40 μm .

En la realización del procedimiento según la invención, al trabajarse tanto según la variante (a), como también según la variante (b), la temperatura de la fase acuosa puede ser variada dentro de un margen amplio. Por lo general, la temperatura de la fase acuosa es de entre 20 y 90°C, preferiblemente entre 30 y 45°C. En cada caso, la temperatura de la fase acuosa está por lo menos un 20 % debajo del punto fijo de la masa fundida a suspender.

El procedimiento según la invención, por lo general, tanto en el caso de la variante (a), como también en el caso de la variante (b), es realizado bajo presión normal. Pero también es posible trabajar bajo presiones más altas. Si se lleva a cabo el procedimiento según la invención bajo presiones más altas, también la temperatura de la fase acuosa puede ser aumentada hasta encima de 90°C, 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 tener, por ejemplo, una altura de hasta 180°C.

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

10 La realización del procedimiento según la invención, tanto en el caso de la variante (a), como también en el caso de la variante (b), procede generalmente de tal manera que, eventualmente bajo exclusión de la admisión de aire y bajo agitación fuerte, la masa fundida a suspender se introduce lentamente en la fase acuosa mantenida a una temperatura más uniforme posible y la mezcla gruesamente dispersa así formada se dispersa finamente (se homogeneiza), después del traspaso rápido previo a otro recipiente, mediante un dispositivo 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, utilizándose para ella dispositivos usuales de homogeneización.

20 En una forma de realización particularmente ventajosa del procedimiento de la invención, es también posible efectuar, sin dispersión gruesa previa, directamente una dispersión

5 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, eventualmente bajo
10 exclusión de la admisión de aire, en la fase acuosa mantenida a una temperatura más uniforme posible, de tal modo que entra directamente en la zona de agitación. También aquí la suspensión formada, eventualmente previo mezclado con sustancias auxiliares de formulación, puede ser sometida a una subsiguiente homogeneización
15 mediante un dispositivo homogeneizador usual.

El procedimiento según la invención puede ser realizado selectivamente en forma ya sea discontinua o sea continua.

15 Las suspensiones preparables por el procedimiento según la invención son estables, vale decir, el tamaño y la forma de las partículas contenidas en la suspensión dejan de cambiar. Si los tamaños de partícula están esencialmente encima de 100 μm , las partículas suspendidas tienden a la sedimentación. En el caso necesario, sin embargo, por adición de espesativos, una sedimentación de las partículas suspendidas puede ser fuertemente re-
20 tardada o completamente impedida.

Las suspensiones preparables según el invento son generalmente líquidas, pero según el sólido contenido en las mismas o según la concentración de este sólido, pueden tener tam-
25 bién caracter tixótopo o pastoso. Las suspensiones fluidas pueden ser

aplicadas como tales o previa adición de diluyentes, así como eventualmente de sustancias auxiliares de formulación, según métodos usuales para la respectiva finalidad. Las suspensiones no fluídas pueden ser empleadas según los respectivos métodos usuales, después de la adición de diluyentes, así como eventualmente de sustancias auxiliares de formulación. Sin embargo, también es posible transformar las suspensiones preparables según el invento, particularmente las suspensiones no fluídas, por extracción de los componentes volátiles en polvos o granulados. Los últimos entonces pueden ser aplicados según los respectivos métodos de uso corriente.

Las suspensiones preparables según el invento, según los sólidos orgánicos contenidos en las mismas, pueden ser empleadas para las más diversas finalidades. Si se suspenden, por ejemplo, sustancias activas pesticidas según el procedimiento de la invención, las suspensiones resultantes pueden ser aplicadas según los métodos usuales en el sector de la protección de plantas. Si, en cuanto a los sólidos orgánicos a suspender, se trata de colorantes, sustancias farmacéuticamente activas, materias sintéticas o productos químicos orgánicos, se obtienen las correspondientes suspensiones. Estas pueden ser aplicadas en forma conocida en el sector respectivo, vale decir, en los sectores de colorantes, de productos farmacéuticos o de materias sintéticas, respectivamente para fines de síntesis.

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

Ejemplo 1.

Una solución de 0,7 g de hidróxido de potasio en 400 g de agua es calentada en un recipiente agitador a 90°C y es agitada intensivamente mediante un dispositivo agitador generador de fuertes fuerzas de cizalladura. En esta solución acuosa intensivamente agitada se introduce dentro de 0,3 minutos una masa fundida de 40 g de ácido cinámico y de 2 g de ácido oléico calentada a 140°C, manteniéndose la temperatura de la fase acuosa por refrigeración a 90°C. Terminada la adición, se agita todavía durante 2 minutos a 90°C y entonces se deja enfriar hasta la temperatura ambiente. De esta manera se obtiene una suspensión en la cual los tamaños de partícula están entre 100 y 500 μm .

Ejemplo 2.

Una solución de 0,6 g de hidróxido de potasio en 160 g de agua es calentada en un recipiente agitador a 40°C y es agitada intensivamente mediante un dispositivo agitador generador de fuertes fuerzas de cizalladura. En esta solución acuosa intensivamente agitada se introduce dentro de 0,3 minutos una masa fundida de 40 g de ácido 3-metilbenzólico calentada a 110°C, manteniéndose la fase acuosa por refrigeración a 40°C. Terminada la adición, se agita todavía durante 2 minutos a 40°C y entonces se deja enfriar hasta la temperatura ambiente. De esta manera se obtiene una suspensión en la cual los tamaños de partícula están entre 100 y 500 μm .

Ejemplo 3.

Preparación discontinua de una suspensión que, como sólido orgánico,

sión ligeramente tixótrona estable con un contenido de sustancia
sólida de un 55 % en peso. Los tamaños de partícula de las partícu-
las están entre 1 y 100 μm . La distribución de los tamaños de grano
es tal que un 50 % de las partículas tiene un tamaño menor de 5 μm
5 y un 80 % de las partículas suspendidas un tamaño menor de 40 μm .

Notas:

- +) Desespumador de silicona = desespumador a base de aceite de
silicona y de ácido silícico altamente
disperso.
- 10 ++) Emulsionante APM = emulsionante a base de sal de mono-etanol-
amina de ácido alquilarilsulfónico y de éter
arilalquilpoliglicólico.
- +++) Wanin-S = agente dispersante a base de sulfonato de
lignina.
- 15 +++) Baykanol SL = agente dispersante de un condensado de ácido
sulfónico de éter difenílico y de formaldehído
como sal alcalina.

Ejemplo 4.

En la misma forma descripta en el Ejem-
20 plo 3, una masa fundida de 1500 g de N-(2-benzotiazolil-N,N'-dimetil-
urea y de 75 g de ácido estearílico, calentada a 130°C, es introducida
en una fase acuosa de 1300 g de agua, 14,7 g de hidróxido de potasio
y 20 g de desespumador de silicon (compárese las notas al pie del
Ejemplo 3) y es dispersada finamente. Se obtiene una suspensión esta-
25 ble con un contenido de sustancia sólida de un 50 % en peso.

Ejemplo 5.

En la misma forma descrita en el
Ejemplo 3, una masa fundida de 2000 g de N-(2-benzotiazolil)-N,N'-
dimetilúrea, 100 g de ácido oléico, 20 g de Dresinate 731 ⁺⁾ y 20 g
5 de desespumador de sílcona ⁺⁺⁾ , es introducida en una fase acuosa
de 1800 g de agua, 19,9 g de hidróxido de potasio, 161,7 g de
Baykanol SL ⁺⁺⁾ , 26,5 g de emulsivo APM ⁺⁺⁾ , 33,2 g de úrea,
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
10 contenido de sustancia sólida de un 55 % en peso y una distribución de
tamaños de grano de 1 a 100 μm .

Notas:

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

15 ++) compárese notas al pie del Ejemplo 3.

Ejemplo 6.

Preparación continua de una suspensión que, como sólido orgánico,
contiene el componente pesticida N-(2-benzotiazolil)-N,N'-dimetilúrea.

La preparación de la suspensión procede,
20 en el presente caso, en un equipo de aparatos cuyo esquema de flujo
está ilustrado en la Figura 2. Los números entre paréntesis indicados
en este ejemplo, se refieren cada vez a la Figura 2.

En una caldera de circulación (4) con refri-
geración por agua se introducen 20 litros de una mezcla de 48,18 par-
25 tes 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 emul-
sionante 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 ⁺ , 0, 9 partes en peso de desespumador de silico-
5 na ⁺ . Esta mezcla se hace circular por vía de una caldera de dis-
persión (6) mediante una monobomba (5). La caldera de dispersión
(6) está conectada por vía de un caño de adición (7) con una homoge-
neizadora rotatoria (8). La mezcla que pasa por la homogeneizado-
ra rotatoria (8), es devuelta a la caldera de dispersión (6). Median-
10 te la monobomba (5), se regula la cantidad de mezcla entrante en la
caldera de dispersión (6) de tal modo que el nivel de líquido está apr o-
ximadamente 1 cm encima del caño de adición (7), lo que tiene como
consecuencia la formación de una ligera tromba én la abertura del ca-
ño de adición (7). En el comienzo de servicio, la fase acuosa tiene
15 una temperatura de 20°C y un valor pH de 13, 5. (⁺) comparense
notas al pie del ejemplo 3).

En la tromba que se forma en la abertura
del caño de adición (7) por el efecto de succión de la homogeneizadora
rotatoria (8), se introducen por hora 10, 5 kg de una masa fundida de
20 130°C consistente en 46, 87 partes en peso de N-(2-benzotiazolil)-N, N'-
dimetilúrea y 2, 36 partes en peso de ácido oléico. La preparación de
la masa fundida en un tornillo sin fin de fusión (9) que es alimentado
por un tornillo sin fin dosificador (10) con 10 kg de N-(2-benzotiazolil)-
N, N'-dimetilúrea pulverulenta por hora y simultáneamente por una
25 bomba de émbolo dosificadora (11) por hora con 0, 5 kg de ácido oléico

5 contenido en una caldera de depósito (12). La masa fundida es agregada hasta que la mezcla contenida en la caldera de dispersión (6) muestre un valor un valor pH de 8,5 y la temperatura de la mezcla asciende a aproximadamente 35°C. Ahora desde un recipiente de depósito (13) por medio de una bomba de émbolo dosificadora (14), en la caldera de dispersión (6) además se introduce continuamente fase acuosa de la composición arriba indicada y, es decir, en tal cantidad que el valor pH en la caldera de dispersión (6) está casi constantemente a 8,5. La cantidad de adición de fase acuosa así es controlada mediante un regulador (15) por vía del valor pH de la mezcla en la caldera de dispersión (6).

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

Después de un servicio durante 10 horas, la marcha del equipo es interrumpida. La suspensión recogida en el recipiente de depósito (16) subsiguientemente es entregada a un dispositivo homogeneizador. Después de esta homogeneización ulterior, los tamaños de grano de las partículas suspendidas son de entre 1 μm y 50 μm .

EJEMPLO 7.

25 Una mezcla de 170 g de agua, 22 g de agente dispersante⁺, 44 g de etandiol 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 enfria 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 7

Preparación discontinua de una suspensión

que como sólidos orgánicos contiene los componentes pesticidas N⁻ (3,4-diclorofenil)-N,N-dimetilúrea y 3-amino-1,2,4-triazol. La preparación de la suspensión se efectúa en el presente caso en un equipo de aparatos cuyo esquema de flujo está ilustrado en la Figura 1.

Según el método indicado en el ejemplo 3 se introduce una fusión calentada a 160°C de 920 g de N⁻(3,4-diclorofenil)-N,N-dimetilúrea y 240 g de emulsionante⁺) en el transcurso de 10 minutos, evitando la entrada de aire y bajo 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 finamente disperso y 7 g de desespumador de silina⁺⁺⁺⁺). Durante la adición de la fusión y se enfría la mezcla de reacción de manera que la temperatura no sobrepase los 35°C. La suspensión bastamente dispersa formada es a continuación finamente dispersada. Se obtiene una suspensión estable con partículas de sólidos con tamaños de grano de 5 a 20 μm y muy pocos aglomerados de hasta 30 μm de tamaño.

20 Notas:

+) Emulsionante : emulsionante a base de éter alilarilpoliglicólico

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

25 +++) Erkantol BXG = agente dispersante a base de alquilarilsulfonato

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

Según el método indicado en el ejemplo 3 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-dodecibencenosulfónico 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 enfria 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 granulometria entre 3 y 150 μ m.}}

Notas:

+) Véanse las notas en el ejemplo 8

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

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

EJEMPLO 11

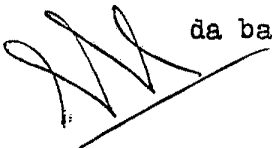
Según el método indicado en el ejemplo se agrega una fusión calentada a 85°C de 1000 g de naftaleno

REIVINDICACIONES

1ª.- Procedimiento para la preparación de suspensiones acuosas concentradas que contienen sólidos orgánicos tan solo poco hidrosolubles con tamaños de partí-
5 cula de 1 a 500 μ m, caracterizado porque

a) en una primera etapa, se forma en una caldera calenta-
da una masa fundida de un sólido orgánico tan solo poco hi-
drosoluble y de un emulsionante, así como eventualmente de
sustancias auxiliares de formulación; en una segunda etapa
10 se introduce, bajo agitación fuerte y eventualmente evitan-
do la entrada de aire, en una fase acuosa, que se encuentra
en una cuba de mezclado refrigerada, que contiene eventual-
mente sustancias auxiliares de formulación, como también
eventualmente uno o varios componentes hidrosolubles adicio-
15 nales y que tiene una temperatura inferior al punto de fu-
sión de la masa fundida, y finalmente la suspensión grosera
formada en la cuba de mezclado se envía ya durante la adi-
ción de la masa fundida en continuo en un reactor, donde se
dispersa finamente por medio de un dispositivo de agitación
20 que produce una elevada fuerza de cizalla y, en caso dado
tras recirculación a través de la cuba de mezclado se san-
gra, ó

b) en una primera etapa, se forma una masa fundida de un
sólido orgánico tan solo poco hidrosoluble y de un ácido que
25 es la base un emulsionante aniónico, en una caldera calenta-
da, así como eventualmente de sustancias auxiliares de formu-
lación, se introduce, en una segunda etapa, dicha masa fundi-
da bajo fuerte agitación y eventualmente 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 de ácido del emulsionante aniónico - de una base y eventualmente sustancias auxiliares de formulación, así como eventualmente uno o varios componentes hidrosolubles adicionales 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 durante la adición de la masa fundida en continuo a un reactor donde se dispersa finamente por medio de un dispositivo de agitación que produce una elevada fuerza de cizallamiento 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 sólido a suspender, se aplica un sólido orgánico, hidrosoluble a 25°C como máximo al 1,5 % en peso.

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

4ª.- Procedimiento de acuerdo con las reivindicaciones 1 a 3, caracterizado porque, como sólido a suspender, se aplica un colorante, una sustancia farmacéuticamente activa, una materia sintética, un producto químico orgánico o una sustancia activa pesticida.

5ª.- Procedimiento de acuerdo con las reivindicaciones 1 a 4, caracterizado porque, como sólido a



suspender, se aplica N-(2-benzotiazolil)-N,N'-dimetilúrea.

5 6ª.- 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.

7ª.- Procedimiento de acuerdo con las reivindicaciones 1 a 6, caracterizado porque, como componente de ácido de un emulsionante aniónico, se aplica ácido oléico.

10 8ª.- Procedimiento de acuerdo con las reivindicaciones 1 a 6, caracterizado porque, como componente de ácido de un emulsionante aniónico, se aplica ácido esteárico.

15 9ª.- 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.

20 10ª.- Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1, caracterizado por aplicarse el emulsionante en una cantidad de un 0,2 a 12 % en peso, calculado sobre la suspensión acabada.

11ª.- Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1, caracterizado por agregarse sustancias auxiliares de formulación a la masa fundida.

25 12ª.- Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1 u 11, caracterizado por agregarse sustancias auxiliares de formulación a la fase acuosa.



5 13^a.- Procedimiento de acuerdo con las reivindicaciones 1 a 12, caracterizado por agregarse, como sustancias auxiliares de formulación tales capaces de provocar que, en el caso de sólidos orgánicos a suspender que pueden existir en varias modificaciones de cristales, se forma en la suspensión exactamente la deseada modificación de cristales.

10 14^a.- Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1, caracterizado por agregarse a la fase acuosa uno a varios componentes hidrosolubles.

15 15^a.- Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1, caracterizado por mantenerse la temperatura de la fase acuosa a 20° hasta 90°C.

16^a.- Procedimiento para la preparación de suspensiones acuosas concentradas que contienen sólidos orgánicos, tal y como queda sustancialmente descrito en la presente Memoria e ilustrado en los adjuntos dibujos.

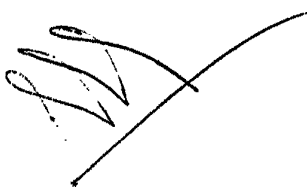
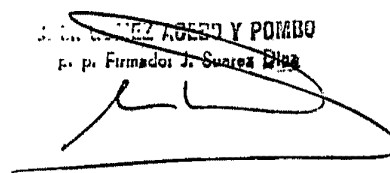
Esta Memoria consta de 32 hojas, escritas a máquina por una sola cara.

20

Madrid 27 Dic. 1977

BAYER AKTIENGESELLSCHAFT

~~J. SUAREZ AGUIRRE Y POMBO~~
p. p. Firmado J. Suarez Aguirre



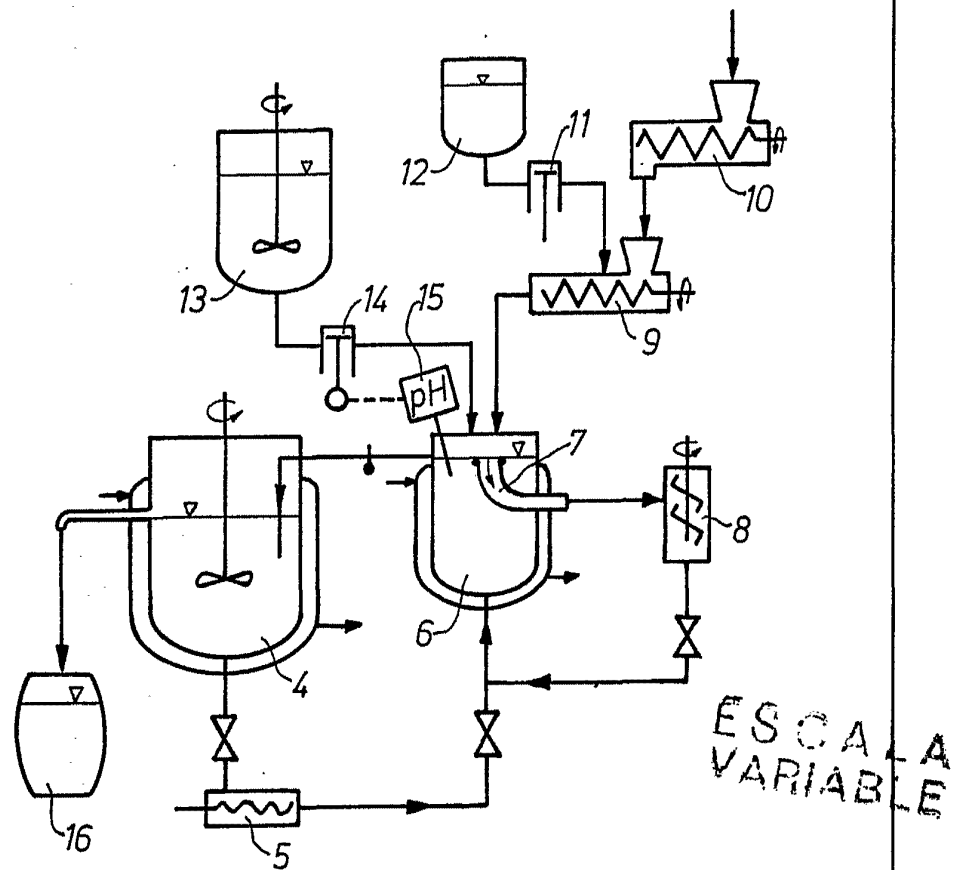


FIG. 2

MADE IN GERMANY 17 FEB. 1977

ENTREZ NO. 1

[Handwritten signature]