



Esta invención se relaciona con un procedimiento para preparar formulaciones agroquímicas y, más particularmente, para preparar formulaciones herbicidas que contienen herbicidas solubles en agua, incluyendo, por ejemplo, los herbicidas de bupiridilio paraquat y diquat y el herbicida glifosato.

Por el término "agroquímico" se quiere dar a entender un producto químico de utilidad en agricultura, por ejemplo, una sustancia pesticida tal como un herbicida, insecticida, fungicida, bactericida o similar; o un producto químico regulador del crecimiento de las plantas; o una sustancia nutriente, o similar.

La invención es particularmente útil para ciertas formulaciones herbicidas.

Cada vez se está empleando más en agricultura la denominada técnica de pulverización ULV (volumen ultra-bajo). Este método emplea formulaciones líquidas relativamente concentradas conteniendo, por ejemplo, de 1 a 50 % en peso de ingrediente activo y una proporción de aplicación de la formulación por hectárea correspondientemente baja, por ejemplo, 1 a 25 litros por hectárea, en contraste con las elevadas proporciones de pulverización usuales de 200-500 litros por hectárea o más. Con tales soluciones relativamente concentradas, es importante asegurar, en la mayor medida posible, que la formulación se dirija y permanezca en los lugares deseados, es decir, sobre las plantas a pulverizar, y que, la menor cantidad posible sea mal dirigida sobre la tierra o transportada por el viento. Para esta finalidad, es de utilidad aplicar pulverizaciones electrostáticamente cargadas. Estas son atraídas hacia el follaje de las plantas; las fuerzas electrostáticas las transporta al lado inferior de las hojas así como a las superficies superiores,

5                   promoviéndose incluso el revestimiento. Hasta el presente no se ha adoptado ampliamente la pulverización electrostática de pesticidas, debido a la falta de aparatos de pulverización convenientes, fiables y baratos. Sin embargo, ahora puede disponerse de un aparato adecuado, el cual se describe en la solicitud de Patente británica No. 29539/76 (solicitud de Patente USA No. de Serie 812.440). Sin embargo, este aparato tiende a proporcionar resultados inferiores cuando se utiliza para pulverizar soluciones acuosas.

10                   La presente invención proporciona una clase de composiciones que comprenden productos agroquímicos solubles en agua, especialmente herbicidas, particularmente adecuadas para la pulverización electrostática a volúmen bajo, en particular por el aparato descrito en la solicitud de Patente británica  
15                   No. 29539/76 (Solicitud USA No. de serie 812.440).

                  Según la presente invención, se proporciona una formulación electrostáticamente pulverizable, lista para usarse, que comprende una emulsión de agua en aceite a base de gotas finamente divididas de diámetro medio inferior a 10 micras de una fase acuosa suspendida en una fase oleosa, comprendiendo la  
20                   fase oleosa de 50 a 99 %, preferiblemente de 80 a 99 % en peso de la composición y comprendiendo la fase acuosa de 1 a 50 %, preferiblemente 1 a 20 % en peso de la composición y teniendo disuelta en la misma un producto agroquímico soluble en agua  
25                   que comprende de 1 a 25 %, preferiblemente 1 a 10 % en peso de la composición, teniendo la formulación una resistividad a 20°C del orden de  $1 \times 10^6$  a  $1 \times 10^{10}$  ohm centímetro y una viscosidad a 20°C de 1 a 50 centistokes y estando estabilizada por 0,1 a 10 % en peso, de la composición, de un emulsionante.

30                   Se ha encontrado que las emulsiones según la in-

vención se pulverizan fácilmente en proporciones satisfactorias empleando el aparato de la solicitud de patente británica No. 29539/76 (solicitud USA No. de Serie 812.440) proporcionando una gama de tamaños medios de gotas de pulverización de 30 a 200 micras aproximadamente de diámetro, de acuerdo con la resistencia del campo electrostático aplicado a las mismas (cuanto más fuerte sea el campo más pequeñas son las gotas), velocidad de flujo a través del aparato y otras condiciones operativas.

Las composiciones de la invención pueden prepararse mediante la preparación de una fase oleosa de resistividad y viscosidad adecuadas y mezclándola con el emulsionante. La fase de agua se prepara disolviendo el herbicida elegido en agua para formar una solución de la concentración requerida. La solución acuosa y la fase oleosa se mezclan entonces entre sí en las proporciones requeridas para formar la emulsión deseada. El mezclado se efectúa en un mezclador de elevado esfuerzo cortante, por ejemplo, el mezclador "Vortex" fabricado por Peter Silver and Sons de Hampton, Middlesex.

La fase acuosa de las emulsiones de la invención está presente dispersada en la fase oleosa en forma de pequeñas gotas que tienen un diámetro medio de partícula inferior a 10 micras y con preferencia del orden de 0,1 a 2 micras. Para obtener emulsiones que tienen este bajo tamaño de partícula, es necesario emplear cantidades adecuadas de un agente emulsionante adecuado y mezclar los ingredientes de la emulsión entre sí empleando un mezclador de elevado esfuerzo cortante. Hasta un límite determinado por la naturaleza y cantidad del emulsionante usado, el tamaño de partícula de las gotas en la emulsión depende de la energía empleada para mezclar los ingredientes. La elección de un emulsionante adecuado será evidente para los expertos en esta materia; algunos productos que han resultado

ser particularmente adecuados, se muestran a continuación en los ejemplos.

5 La resistividad de las formulaciones según la invención se mide convenientemente determinando la resistencia de una célula de dimensiones standard que contiene la formulación mantenida a una temperatura de 20°C usando, por ejemplo, un electrómetro Keithley. Es preferible que la resistividad de las formulaciones sea de  $10^7$  a  $10^9$  ohm centímetros.

10 La viscosidad de las emulsiones según la invención se mide convenientemente cronometrando el flujo de una cantidad medida de la emulsión a través de un orificio de tamaño conocido (como se efectúa, por ejemplo, en el viscosímetro Redwood). Es preferible que la viscosidad de la emulsión sea de 5 a 30 centistokes.

15 La resistividad de la formulación depende en primer lugar de las propiedades del diluyente o diluyentes orgánicos que forman la fase oleosa. Similarmente, la viscosidad de la emulsión depende en gran parte de la viscosidad de la fase oleosa que forma la masa de la emulsión; aunque la presencia de la fase acuosa tiene también cierto efecto, aumentando a medida  
20 que lo hace la proporción de fase acuosa en la emulsión.

Los líquidos hidrocarburos de alto punto de ebullición, por ejemplo, Aromasol H, aceites minerales, son convenientes y relativamente baratos pero varían en sus viscosidades y tienen altas resistividades (por ejemplo, del orden de  
25  $10^{11}$  ohm centímetros). Para rebajar la resistividad de estos materiales, los mismos pueden mezclarse con disolventes polares tales como alcoholes y en particular disolventes cetónicos. Estos tienen resistividades inferiores pero normalmente no son lo suficiente-  
30 mente viscosos; por ejemplo, el disolvente ciclohexanona

tiene una resistividad de  $2 \times 10^6$  ohm centímetros, pero una viscosidad de solamente 5 centistokes aproximadamente. Otra forma de reducir la resistividad al nivel deseado consiste en añadir una sal soluble en aceite, por ejemplo, oleato cúprico. Se vende un material adecuado para utilizarse como disipador de cargas antiestáticas con combustibles hidrocarbonados bajo el nombre "ASA 3"; consiste en una mezcla compleja de cationes cobre y cromo con diversos aniones de ácidos orgánicos. La adición de sales a las mezclas hidrocarbonadas no produce en general resistividades inferiores a  $10^8$  aproximadamente, pero pueden utilizarse en combinación con disolventes polares para producir, si así se desea, menores resistividades.

El control de la viscosidad puede conseguirse mediante la selección, en particular, de hidrocarburos alifáticos a partir de los materiales isoparafínicos de viscosidad relativamente baja vendidos con el nombre de "isopar" hasta los aceites blancos y productos de hidrocarburos clorados de larga cadena, de mayor viscosidad, tales como "Cereclor" (marca registrada) C42 ó C48. Igualmente, pueden emplearse materiales de peso molecular aun mayor, tales como polibutenos, por ejemplo "Hyvis" (marca registrada) o poliestireno.

El aceite de la fase de las formulaciones de la invención puede comprender también un ingrediente agroquímico. Este ingrediente puede constituir la fase oleosa por sí misma a condición de que tenga características adecuadas.

Las composiciones de la invención pueden emplearse para aplicar una amplia variedad de productos agroquímicos solubles en agua, especialmente herbicidas. Como ejemplos se pueden mencionar las sales solubles en agua (por ejemplo sales de potasio) de los herbicidas de ácidos fenoxialcanóicos (los

denominados herbicidas hormonales) tales como ácido 2,4-diclorofenoxiacético (2,4-D); ácido 2-metil-4-clorofenoxiacético (MCFA) y ácido 2-(4-cloro-2-metilfenoxi)propiónico (mecoprop). Pueden emplearse mezclas de herbicidas solubles en agua. Herbi-  
5 cidas particularmente útiles en la invención son los derivados solubles en agua (sales, ésteres, etc.) de la N-(fosfonometil)-glicina ácida (glifosato); y los herbicidas de bipyridilo, por ejemplo sales (en particular cloruro, bromuro y metosulfato) del ión 1,1'-dimetil-4,4'-dipiridilio (paraquat) y del  
10 ión 1,1'-etileno-2,2'-dipiridilio (diquat). Otros productos agroquímicos solubles en agua, distintos a los herbicidas, que pueden ser utilizados en la invención incluyen dodina (fungicida); y reguladores del crecimiento de las plantas tales como chlormequat, ethephon e hidrazida maléica.

15 Mediante la incorporación de otro producto agroquí- mico diferente en la fase oleosa, como antes se ha indicado, pueden prepararse convenientemente mezclas.

Los siguientes ejemplos ilustran las emulsiones según la invención. En cada uno de los ejemplos 1 a 9, las  
20 emulsiones se preparan como sigue. Los ingredientes de la fase oleosa se mezclan con el emulsionante, mientras que el herbicida soluble en agua se disuelve en el agua para formar la fase acuosa. La fase oleosa y la fase acuosa se mezclan entonces en un mezclador de alto esfuerzo cortante hasta que se obtiene  
25 una emulsión estable con un tamaño medio de partícula en la fase dispersa inferior a 5 micras. Todas las emulsiones se pulverizan muy satisfactoriamente con el dispositivo ilustrado en las figuras 1 a 3 de la solicitud de Patente británica No. 29539/76 (solicitud USA No. de serie 812.440).

EJEMPLO 1

Este ejemplo ilustra una emulsión según la invención que comprende el herbicida diquat. Se prepara a partir de los ingredientes indicados por el método anteriormente descrito:

	<u>Ingredientes</u>	<u>% P/P</u>
5	Dibromuro de diquat	1,1
	Span 80	2,9
	ASA 3	1,1
	Aceite blanco	63,1
10	"Aromasol H"	30,2
	Agua	1,6
		<hr/>
		100,0
		<hr/>

Volúmen fase interna = 2 %

Viscosidad a 20°C = 8,7 cst

15 Resistividad a 20°C =  $1,3 \times 10^8$  ohm cm

EJEMPLO 2

Este ejemplo ilustra una emulsión según la invención que comprende al herbicida glifosato. Se prepara a partir de los siguientes ingredientes por el método descrito anteriormente.

	<u>Ingredientes</u>	<u>% P/P</u>
20	Glifosato, Sal de monoisopropilamina	3,4
	Span 80	0,6
	ASA 3	0,6
25	Gas oil	90,1
	"Aromasol" H	0,5
	Agua	4,8
		<hr/>
		100,0
		<hr/>

Volúmen fase interna = 6 %  
Viscosidad a 20°C = 6,9 cSt  
Resistividad a 20°C =  $2,2 \times 10^8$  ohm cm

EJEMPLO 3

5 Este ejemplo y los siguientes ejemplos 4 a 7 ilustran emulsiones de acuerdo con la invención a base del herbicida paraquat. Se preparan a partir de los siguientes ingredientes por el método anteriormente descrito

	<u>Ingredientes</u>	<u>% p/p</u>
10	Dicloruro de paraquat	12,1
	Span 80	2,8
	ASA 3	0,5
	Gas oil	65,6
	"Aromasol" H	2,3
15	Agua	16,7
		<hr/>
		100,0

Volúmen fase interna = 24 %  
Viscosidad a 20°C = 12,7 cSt  
Resistividad a 20°C =  $3,3 \times 10^8$  ohm cm

EJEMPLO 4

	<u>Ingredientes</u>	<u>% p/p</u>
	Dicloruro de paraquat	3,1
	"Ethomeen" O/12	3,1
	Acido oléico	3,2
25	ASA 3	0,5
	Aceite blanco	50,9
	"Aromasol" H	34,9
	Agua	4,3
		<hr/>
		100,0

Volúmen fase interna = 6 %  
 Viscosidad a 20°C = 9,8 cSt  
 Resistividad a 20°C =  $2,9 \times 10^8$  ohm cm

EJEMPLO 5

5	<u>Ingredientes</u>	<u>% P/P</u>
	Dicloruro de paraquat	3,1
	Span 80	2,8
	"Aerosol" OT100	1,1
	Aceite blanco	51,2
10	"Aromasol" H	37,5
	Agua	4,3
		100,0

Volúmen fase interna = 6 %  
 Viscosidad a 20°C = 7,5 cSt  
 Resistividad a 20°C =  $1,6 \times 10^8$  ohm cm

EJEMPLO 6

	<u>Ingredientes</u>	<u>% P/P</u>
	Dicloruro de paraquat	3,1
	Span 80	2,8
20	Oleato cúprico	1,1
	Aceite blanco	51,3
	"Aromasol" H	37,4
	Agua	4,3
		100,0

25 Volúmen fase interna = 6 %  
 Viscosidad a 20°C = 7,2 cSt  
 Resistividad a 20°C =  $1,4 \times 10^8$  ohm cm

EJEMPLO 7

<u>Ingredientes</u>	<u>% p/p</u>
Dicloruro de paraquat	3,1
Span 80	2,8
5 ASA 3	0,1
Aceite blanco	51,8
"Aromasol" H	37,9
Agua	4,3
	<hr style="width: 100%;"/>
	100,0
10 Volúmen fase interna = 6 %	
Viscosidad a 20°C = 6,7 cSt	
Resistividad a 20°C = $7,6 \times 10^8$ ohm cm	

EJEMPLO 8

15 Este ejemplo ilustra una emulsión según la invención a base de los herbicidas mecoprop y ácido 3,6-dicloropicolínico en mezcla.

<u>Ingredientes</u>	<u>% p/p</u>
Mecoprop, éster isooctílico	39,85
ASA 3	1,11
20 ácido 3,6-dicloropicolínico sal de monoetanolamina	0,87
Agua	1,66
B 246	0,55
"Isopar" L	26,38
Aceite blanco	29,58
	<hr style="width: 100%;"/>
25	100,00
Viscosidad a 20°C = 9,8 centistokes	
Resistividad a 20°C = $1,9 \times 10^8$ ohm cm	

EJEMPLO 9

Este ejemplo ilustra una emulsión según la invención a base del agente regulador del crecimiento de las plantas ácido 1-naftilacético (como su sal sódica).

5	<u>Ingredientes</u>	<u>% p/p</u>
	1-naftilacetato de sodio	1,1
	Surfactante polimérico B 246	3,0
	"Ethomeen" O/12	3,3
	Acido oleico	3,3
10	Aceite blanco	53,4
	"Isopar" L	31,7
	Agua	4,2
		<hr/>
		100,0
		<hr/>

Volumen fase interna = 4 %

15	Viscosidad a 20°C =	cSt
	Resistividad a 20°C =	ohm cm

A continuación se ofrece más información en relación con algunos de los ingredientes ilustrados en los ejemplos anteriores:

20	Span 80	: Monooleato de sorbitan de ICI Americas Inc
	ASA 3	: Aditivo antiestático de Shell Chemicals UK Limited

Aceite blanco: Aceite hidrocarbonado altamente parafínico.

25	Gas Oil:	Aceite hidrocarbonado mezclado, generalmente utilizado como fuel-oil de generadores.
----	----------	--

"Ethomeen" O/12: Surfactante de amina etoxilada de AKZO Chemie; el producto de condensación de la amino derivada de ácidos grasos mixtos, principalmente oleico,

con 2 moles de óxido de etileno.

"Isopar" L : Disolvente de hidrocarburo parafínico.

Acido oleico : Calidad comercial, 80 % de pureza.

5

"Aromasol" H : Disolvente hidrocarbonado, principalmente trimetilbencenos.

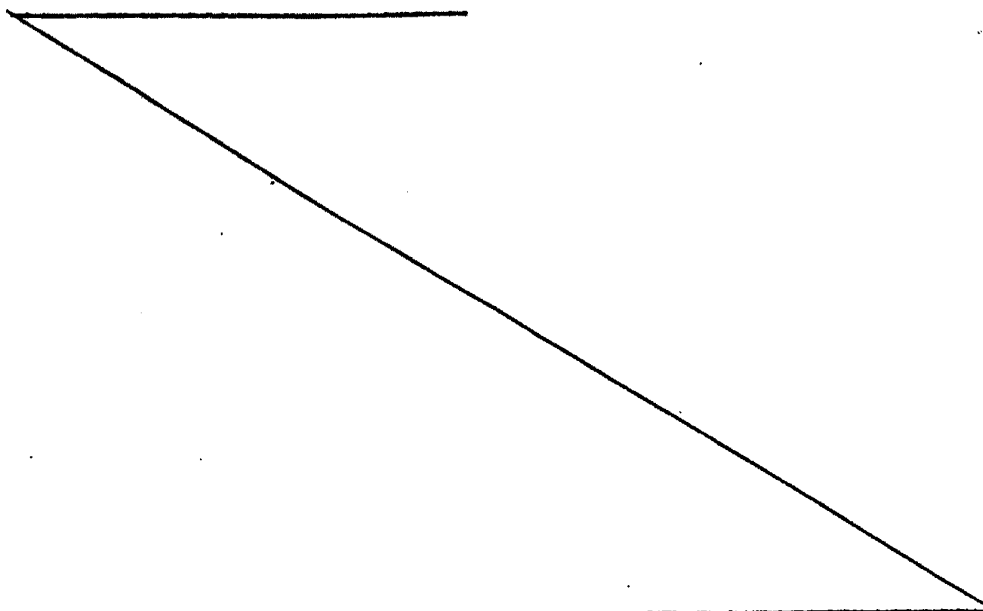
"Aerosol" OT 100: dioctilsulfosuccinato sódico de Cyanamid Limited.

10

B 245 : Surfactante polimérico: producto de condensación de 2 moles de poli(ácido 12-hidroxi-esteárico) con 1 mol de poli(etilenglicol) 1.500, preparado por el método de la patente británica No. 2.002.400.

15

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

5 1.- Procedimiento de obtención de composiciones agroquímicas pulverizables electrostáticamente, dotadas de una resistividad a 20°C de  $1 \times 10^6$  a  $1 \times 10^{10}$  ohm cm y una viscosidad a 20°C de 1 a 50 centistokes; caracterizado porque comprende formar una emulsión de agua en aceite, a base de gotas finamente divididas de diametro medio inferior a 10 micras de una fase acuosa suspendida en una fase oleosa, constituyendo la fase oleosa de 50 a 99% en peso de la composición y constituyendo la fase acuosa de 1 a 50% en peso de la composición y teniendo disuelta en la misma un producto agroquímico en una cantidad de 1 a 25% en peso de la composición; y estabilizar la composición en emulsión por la adición de 0,1 a 10% en peso de un emulsionante.

15 2.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque el producto agroquímico es un herbicida.

20 3.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 y 2, caracterizado porque la fase oleosa constituye de 80 a 99% en peso de la composición; la fase acuosa constituye de 1 a 20% en peso de la composición; y el producto agroquímico constituye de 1 a 10% en peso de la composición.

4.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque el producto agroquímico es un herbicida de bupiridilio, tal como paraquat.

25 5.- Procedimiento de obtención de composiciones agroquímicas pulverizables electrostáticamente, tal y como queda sustancialmente descrito en la presente memoria.

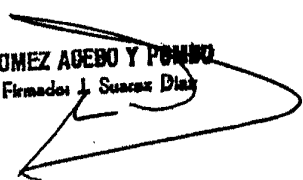
Esta Memoria consta de 14 hojas escritas a máquina  
por una sola cara.

Madrid,

31 MAYO 1979

IMPERIAL CHEMICAL INDUSTRIES LIMITED

J. M. GOMEZ AGEBO Y PARRA  
D. N. Firmado: J. Suarez Diaz



*Handwritten initials*