

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 667 546**

51 Int. Cl.:

A01N 25/08

(2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **21.12.2006** **E 06126845 (4)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **21.03.2018** **EP 1810569**

54 Título: **Absorbato de productos fitosanitarios y productos para la protección de las plantas**

30 Prioridad:

20.01.2006 DE 102006002765

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la
traducción de la patente:

11.05.2018

73 Titular/es:

EVONIK DEGUSSA GMBH (100.0%)
Rellinghauser Strasse 1-11
45128 Essen, DE

72 Inventor/es:

HEINDL, FRANK y
DREXEL, CLAUS-PETER

74 Agente/Representante:

LEHMANN NOVO, María Isabel

ES 2 667 546 T3

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín Europeo de Patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre Concesión de Patentes Europeas).

DESCRIPCIÓN

Absorbato de productos fitosanitarios y productos para la protección de las plantas

- 5 La presente invención se refiere a absorbato novedosos con una composición especial, en particular una alta carga de sustancias previstas para su uso en productos fitosanitarios, al uso de un procedimiento especial para la producción de los absorbato según la invención así como a productos para la protección de las plantas, que contienen los absorbato según la invención.
- 10 En el campo de los productos para la protección de las plantas se diferencia entre tipos de formulaciones sólidas y líquidas. En el campo de las formulaciones sólidas se aplican principios activos líquidos o fundibles junto con coadyuvantes (por ejemplo tensioactivos y adyuvantes de disolución) sobre materiales de soporte. En los principios activos sólidos, estos materiales de soporte sirven a este respecto en primera línea como carga, mientras que en los principios activos líquidos o de bajo punto de fusión absorben el líquido. De este modo pretende obtenerse
- 15 absorbato secos por fuera, fácilmente manipulables, que entonces llegan al mercado o bien como polvo directamente (el denominado WP, *Wettable Powder*) o bien, procesados adicionalmente, como gránulos/productos extruidos (WG, *Water Dispersable Granules*).
- 20 En el caso de los WG, un polvo de absorbato producido anteriormente se lleva a forma granulada o los componentes de producto se conforman directamente (por ejemplo mediante secado por pulverización). Una posibilidad para la producción de WG mediante secado por pulverización directo de una dispersión de sílice, principio activo y coadyuvantes adicionales se describe por ejemplo en el documento US 6869914.
- 25 En particular, en principios activos y coadyuvantes de productos fitosanitarios líquidos o de bajo punto de fusión, que en lo sucesivo se denominan "sustancias previstas para su uso en productos fitosanitarios", no es posible con los procedimientos conocidos hasta la fecha producir absorbato con un contenido alto de manera deseada de sustancias previstas para su uso en productos fitosanitarios. Así, por medio de procedimientos convencionales pueden producirse absorbato de solo hasta el 65% (con respecto a una densidad de líquido de 1,00 g/ml) con una fluidez suficiente.
- 30 En los procedimientos de absorción mecánicos, tal como por ejemplo un mezclado sencillo de los componentes, en el intervalo de la carga límite del ácido silícico puede contarse con una distribución de aglomerados muy amplia de los absorbato, que limita enormemente la fluidez de los productos y de ese modo dificulta la manipulación adicional (dosificación, etc.). Además, en los procedimientos de mezclado convencionales es difícil evitar una aglomeración de compactación, sin embargo precisamente tales aglomerados de compactación no son deseados por ejemplo en el
- 35 caso de la utilización del producto como WP, dado que influyen negativamente en el buen comportamiento de desintegración deseado durante la redispersión en agua.
- 40 Por el documento DE 1 619 865 se conoce el empleo de ácido silícico amorfo con un valor de DBP alto y una densidad aparente de 78 g/l como carga de soporte para formulaciones con alto porcentaje de polvo humectante de pesticidas.
- 45 Inconvenientes de los absorbato del estado de la técnica son además un procedimiento de producción parcialmente complejo y en particular el alto porcentaje de sustancias portadoras caras, a las que pertenecen también los ácidos silícicos portadores. En particular, en los productos para la protección de las plantas, que se producen y comercializan en cantidades muy grandes, incluso una reducción escasa de las cantidades de las sustancias portadoras usadas produciría ya una ventaja económica y también ecológica enorme.
- 50 Por tanto, el objetivo de la presente invención era poner a disposición absorbato novedosos, que no presenten al menos algunas de las desventajas de los absorbato del estado de la técnica o solo en una medida reducida y que permitan producir productos novedosos para la protección de las plantas.
- 55 Este objetivo y objetivos adicionales no mencionados explícitamente se alcanzan mediante los absorbato y productos para la protección de las plantas definidos más detalladamente en las reivindicaciones, la descripción y los ejemplos así como el procedimiento definido más detalladamente en las mismas para su producción.
- 60 Sorprendentemente se ha encontrado que mediante el uso de un procedimiento especial para aplicar líquidos sobre materiales de soporte en combinación con la elección de materiales de soporte especiales es posible producir absorbato con un contenido de sustancias, previstas para su uso en productos fitosanitarios, de al menos el 70% con respecto al peso total de los absorbato y a una densidad de líquido von 1,00 g/ml. Mediante el uso de materiales de soporte muy especiales puede conseguirse, además de una alta carga, también una desorción especialmente buena, es decir completa o mayoritariamente completa, tras la redispersión en agua.
- 65 Los absorbato según la invención tiene la ventaja de que, en comparación con los absorbato del estado de la técnica, presentan una carga esencialmente mayor con sustancias previstas para su uso en productos fitosanitarios absorbidas y aun así están secos por fuera, son estables a la presión y presenta una buena fluidez.

Mediante el uso de materiales de soporte especiales así como de ácidos silícicos de precipitación en combinación con la alta carga puede conseguirse además un precio ventajosamente bajo para los absorbatos. Además se consigue cumplir con los requisitos y las obligaciones de la protección medioambiental, dado que en el caso de estos materiales de soporte se trata de materiales de soporte ecológicamente inocuos.

Como ventaja especial de ácidos silícicos de precipitación, ácidos silícicos pirogénicos y geles de sílice como material de soporte ha demostrado ser que sus propiedades fisicoquímicas puedan adaptarse de manera dirigida a los productos fitosanitarios que deben absorberse o una mezcla de sustancias que contiene un producto fitosanitario. En particular, los inventores han descubierto que los ácidos silícicos de precipitación, ácidos silícicos pirogénicos y geles de sílice con una distribución de poros especial en combinación con el procedimiento de producción usado según la invención conducía a absorbatos, que presentan tanto una carga elevada como propiedades de desorción excelentes. A este respecto, han demostrado ser especialmente ventajosos los ácidos silícicos de precipitación con una distribución de poros especial.

Una ventaja adicional de los absorbatos según la invención es que estos también pueden producirse con productos fitosanitarios, que hasta la fecha solo podían llevarse de manera insuficiente a la forma de absorbatos. El motivo para ello es que mediante la utilización del proceso "Concentrated Powder Form (CPF, forma de polvo concentrado)" no se requieren temperaturas de secado altas.

Finalmente, los absorbatos según la invención presentan una distribución de tamaños de aglomerado ventajosa.

Por tanto, son objeto de la presente invención absorbatos, caracterizados porque contienen al menos un material de soporte seleccionado del grupo que consiste en ácidos silícicos de precipitación, ácidos silícicos pirogénicos, geles de sílice, arcillas naturales, arcillas naturales modificadas y tierra de diatomeas, así como al menos un principio activo de producto fitosanitario en líquido o una mezcla de sustancias que contiene al menos un principio activo de producto fitosanitario líquido, y porque el porcentaje del principio activo de producto fitosanitario líquido o en mezclas de al menos dos principios activos de productos fitosanitarios líquidos, la cantidad total de los principios activos de productos fitosanitarios líquidos, X_{norm} = del 70% al 99%, y el material de soporte tiene un porcentaje de volumen de microporos con respecto al volumen de poros total menor o igual al 10% en volumen.

Igualmente son objeto de la presente invención productos para la protección de las plantas que comprende al menos un absorbato según la invención, así como el uso de un absorbato según la invención, para la producción de productos para la protección de las plantas.

Además, es objeto de la presente invención el uso de al menos un ácido silícico de precipitación, un ácido silícico pirogénico, gel de sílice, con un porcentaje de volumen de microporos con respecto al volumen de poros total menor o igual al 10% en volumen, para la producción de absorbatos, cargados con el principio activo de producto fitosanitario líquido, o mezclas de al menos dos principios activos de productos fitosanitarios líquidos, siendo la cantidad total de los principios activos de productos fitosanitarios líquidos, de X_{norm} = del 70% al 99%.

Es objeto de la presente invención un procedimiento para la producción de absorbatos de productos fitosanitarios sólidos según la invención y/o productos para la protección de las plantas, que comprende al menos las etapas:

- proporcionar un líquido, que contiene al menos un principio activo de producto fitosanitario líquido y/o al menos una mezcla de sustancias líquida, que comprende al menos un principio activo de producto fitosanitario líquido en un recipiente de almacenamiento,
- mezclar y/o disolver parcialmente un gas, preferiblemente a presión aumentada, de manera especialmente preferible en estado supercrítico, en particular CO_2 a una presión $p > 73,83$ bar y una temperatura $T > 31,04^\circ\text{C}$, en el líquido, preferiblemente en una mezcladora y/o recipiente de presión,
- suministrar la disolución/masa fundida de líquido/gas a un elemento de expansión,
- conducir la disolución de líquido/gas o la masa fundida de líquido/gas a través de un elemento de expansión para expandir la disolución de líquido/gas o la masa fundida de líquido/gas,
- añadir al menos un portador sólido en polvo, con un porcentaje de volumen de microporos con respecto al volumen de poros total menor o igual al 10% en volumen, a la disolución de líquido/gas expandida o la masa fundida de líquido/gas.

Finalmente, es objeto de la presente invención un procedimiento que comprende el uso del procedimiento mencionado anteriormente para la producción de absorbatos, cargados con productos fitosanitarios, y el procesamiento a continuación de estos absorbatos para dar productos para la protección de las plantas.

Los objetos de la presente invención se describen a continuación en detalle, definiéndose en primer lugar algunos términos usados.

Como producto fitosanitario en el sentido de la presente invención deben entenderse principios activos de productos fitosanitarios líquidos.

Los principios activos de productos fitosanitarios son sustancias, que presentan una actividad biológica directa o indirecta con respecto al ataque parasitario o enfermedades de plantas o que influyen en el metabolismo o el crecimiento de las plantas. A estos pertenecen los principios activos, que son adecuados para impedir, controlar o luchar contra una infestación por parásitos, y/o para impedir, para regular o para minimizar daños o enfermedades en plantas, madera o productos de madera que pueden producirse durante el crecimiento, la producción, el procesamiento, el almacenamiento, el transporte o la comercialización, y/o para regular, para minimizar o para evitar los efectos de insectos, arácnidos u otros parásitos sobre animales útiles, que se alimentan con las plantas. Esto incluye principios activos, que están previstos para el uso como reguladores del crecimiento funcional o de insectos así como defoliantes, agentes de secado, agentes para el ajuste, la debilitación o el impedimento del deterioro prematuro de la fruta y sustancias para su empleo en cereales, o bien antes o bien después de la cosecha, para proteger el material cosechado frente al perjuicio durante el almacenamiento y el transporte. Detalles adicionales para la definición, nomenclatura y caracterización de principios activos de productos fitosanitarios pueden tomarse del manual "PESTICIDE SPECIFICATIONS" Manual sobre el desarrollo y el uso de especificaciones de la FAO y la OMS para pesticidas, editado por la Organización Mundial de la Salud (OMS) y la FOOD and Agriculture Organization of the United States, Roma, 2002, ISBN 92-5-104857-6.

En el caso de los principios activos de productos fitosanitarios se trata de principios activos líquidos o de bajo punto de fusión, tal como por ejemplo del manual CIPAC H, "Pflanzenschutzmittelhilfsstoffe" pueden tomarse del documento EP 1 319 336 A1. Preferiblemente, en estos coadyuvantes se trata de coadyuvantes líquidos, de bajo punto de fusión o solubles en el principio activo. En particular se prefieren como coadyuvantes:

- tensioactivos según el documento EP 1 319 336 A1, párrafos 0030 y 0038 a 0041
- sustancias tampón según el documento EP 1 319 336 A1, párrafo 0048
- agentes antiespumantes según el documento EP 1 319 336 A1, párrafo 0043

Para la determinación del contenido de producto fitosanitario debe tenerse en cuenta lo siguiente. Las estructuras porosas absorben siempre por unidad de volumen. En consecuencia, durante el uso de líquidos con una densidad mayor se dan como resultado por regla general cargas de masa mayores en comparación con líquidos con baja densidad. Por tanto, para poder generar datos comparables se indica por tanto en el marco de la presente invención el porcentaje de la sustancia prevista para su uso en productos fitosanitarios como concentración en masa con respecto a una densidad de líquido de 1,00 g/ml y el peso total del absorbato.

La normalización tiene lugar a una densidad de líquido de 1,00 g/ml según la fórmula (I):

$$X_{norm} = \frac{100}{\rho_{Fl.} * \left(\frac{100}{X_{vor}} - 1 \right) + 1} \quad \text{Fórmula (I)}$$

siendo

X_{norm} = concentración en masa normalizada con respecto a una densidad de líquido de 1,00 g/ml, indicada en %.

$$X_{norm} = \frac{100}{\rho_{Fl.} * \left(\frac{100}{X_{vor}} - 1 \right) + 1} \quad \text{Fórmula (I)}$$

siendo

X_{norm} = concentración en masa normalizada con respecto a una densidad de líquido de 1,00 g/ml, indicada en %.

X_{vor} = concentración en masa antes de la normalización en %

5 $\rho_{Fl.}$ = densidad del producto fitosanitario absorbido o de la mezcla de sustancias que las contiene en g/ml.

La carga en masa antes de la normalización se calcula según la fórmula (II) tal como se sigue:

$$X_{vor} = \frac{m_{Fl. abs.}}{m_{Abs. total}} * 100\% \quad \text{Fórmula (II)}$$

10 siendo

$m_{Fl. abs.}$ = masa del producto fitosanitario absorbido en g

$m_{Abs. total}$ = masa total del absorbato en g

15 La normalización es – tal como ya se ha indicado - necesaria, dado que sin tener en cuenta la densidad del líquido absorbido no puede tomarse ninguna decisión sobre cuánto está cargado realmente el material de soporte. Así, el portador en el caso de un absorbato, en el que 50 g de material de soporte han absorbido 50 g de un líquido con la densidad de 1,00 g/ml, está cargado mucho más intensamente – tiene que absorber mucho más volumen de líquido
20 – que un soporte en un absorbato, en el que 50 g de material de soporte ha absorbido el líquido absorbido 50 g de un líquido con la densidad de 1,30 g/ml. $X_{norm.}$ describe por consiguiente la concentración en masa de un absorbato de un líquido con la densidad 1 g/cm³, que contiene el mismo volumen líquido, tal como el propio absorbato. Esto tiene como consecuencia, que para una densidad de líquido de $\rho_{Fl.} = 1$ la carga de masa normalizada $X_{norm.}$ es igual a la carga de masa antes de la normalización $X_{vor.}$ Sin embargo, si se absorbe un líquido con una densidad de 1,30
25 g/ml, entonces la carga de masa normalizada $X_{norm.}$ es menor que la carga de masa antes de la normalización $X_{vor.}$ En este caso, por consiguiente se tiene en cuenta la circunstancia de que el portador tenía que alojar menos volumen de líquido debido a la densidad de líquido de 1,30 g/ml y por consiguiente en general está disponible un potencial de carga mayor con este líquido.

30 Se pretende que los siguientes ejemplos de cálculo aclaren esto detalladamente:

Ejemplo de cálculo 1:

35 Un absorbato al 70% de un líquido previsto para su uso en productos fitosanitarios con una densidad de 1,23 g/ml corresponde tras la normalización a una densidad de líquido de 1,00 g/ml a un absorbato con una carga de masa de $X_{norm.} = 100/(1,23*((100/70)-1)+1) = 65,48 \%$.

Ejemplo de cálculo 2:

40 Se absorben 116,7 g de un líquido con una densidad de 1,30 g/ml se absorben sobre 50 g de ácido silícico. De esto se obtiene

$$X_{vor} = 116,7 / (116,7 + 50) * 100 = 70 \%$$

Esto corresponde a su vez a una carga normalizada de:

45 $X_{norm.} = 100/(1,30*((100/70)-1)+1) = 64,22 \%$.

Los absorbatos según la invención, cargados con productos fitosanitarios, se caracterizan porque

- 50 - está contenido al menos un material de soporte seleccionado del grupo que consiste en ácido silícico de precipitación, ácidos silícicos pirogénicos, geles de sílice, arcillas naturales, arcillas naturales modificadas, tierra de diatomeas,
- como principio activo está contenido al menos un producto fitosanitario o una mezcla de sustancias que contiene al menos un producto fitosanitario, y
- 55 - porque el porcentaje de sustancias previstas para su uso en productos fitosanitarios o en mezclas de al menos dos sustancias previstas para su uso en productos fitosanitarios, la cantidad total de sustancias previstas para su uso en productos fitosanitarios, de $X_{norm.}$ = del 70% en peso hasta el 99% en peso.

60 Preferiblemente, el material de soporte presenta una densidad compactada menor de 200 g/l, de manera muy especialmente preferible < 150 g/l y en particular < 100 g/l. De manera especialmente preferible, los absorbatos

según la invención contienen al menos, un ácido silícico de precipitación, ácido silícico pirogénico o un gel de sílice como material de soporte.

El material de soporte presentan un

- 5
- porcentaje del volumen de microporos con respecto al volumen de poros total de menos de o igual al 10% en volumen, preferiblemente menor o igual al 7% en volumen, de manera especialmente preferible menor o igual al 5% en volumen y en particular del 0,01 al 5% en volumen

- 10
- y dado el caso una absorción DBP mayor o igual a 150 g/100 g, preferiblemente entre 200 y 450 g/100 g.

En el caso del material de soporte se trata de un ácido silícico de precipitación, un ácido silícico pirogénico o un gel de sílice y en particular preferiblemente de un ácido silícico de precipitación.

- 15
- La superficie de los materiales de soporte, en particular de ácidos silícicos y geles de sílice, puede estar tratada con un agente de modificación superficial. Por consiguiente, puede tratarse por ejemplo de sustancias de portadoras hidrófobas o parcialmente hidrófobas.

- 20
- La cantidad X_{norm} de productos fitosanitarios o en mezclas de al menos dos productos fitosanitarios, la cantidad total de productos fitosanitarios asciende preferiblemente a entre el 70 y el 95%, de manera especialmente preferible entre el 75 y el 95% y en particular entre el 81 y el 90%.

- 25
- Se prefiere que los absorbatos según la invención contengan solo el material de soporte y el/los producto(s) fitosanitario(s). Preferiblemente los absorbatos según la invención se encuentran en forma de

- formulaciones sólidas para la utilización directa tales como "*dustable powders*" (DP), "*powders for dry seed treatment*" (DS), "*granules*" (GR), "*tablets for direct Application*" (DT)
- formulaciones sólidas para la dispersión tales como "*wettable powders*" (WP), "*water dispersible powders for seed treatment*" (WS), "*water dispersible granules*" (WG), "*water dispersible tablets*" (WT), "*emulsifiable granules*" (EG), "*emulsifiable powders*" (EP)
- formulaciones sólidas para su disolución antes de la aplicación tales como "*water soluble powders*" (SP), "*water soluble powders for seed treatment*" (SS), "*water soluble granules*" (SG) "*water soluble tablets*" (ST).

- 35
- Se prefieren especialmente formulaciones de WG o WP.

- 40
- Las formas de formulaciones mencionadas anteriormente y en particular las abreviaturas usadas corresponden al uso del idioma reconocido internacionalmente. Pueden tomarse detalles del manual "PESTICIDE SPECIFICATIONS" Manual sobre el desarrollo y el uso de especificaciones de la FAO y la OMS para pesticidas, editado por la Organización Mundial de la Salud (OMS) y la FOOD and Agriculture Organization of the United States, Roma, 2002, ISBN 92-5-104857-6, anexo E.

- 45
- Se prefieren especialmente formulaciones de WG o WP.

- 50
- Las formas de formulaciones mencionadas anteriormente y en particular las abreviaturas usadas corresponden al uso del idioma reconocido internacionalmente. Pueden tomarse detalles del manual "PESTICIDE SPECIFICATIONS" Manual sobre el desarrollo y el uso de especificaciones de la FAO y la OMS para pesticidas, editado por la Organización Mundial de la Salud (OMS) y la FOOD and Agriculture Organization of the United States, Roma, 2002, ISBN 92-5-104857-6, anexo E.

Para la producción de los absorbatos según la invención puede usarse un procedimiento, que comprende al menos las siguientes etapas:

- 55
- proporcionar un líquido, que contiene al menos un principio activo de producto fitosanitario líquido y/o al menos una mezcla de sustancias líquida, que comprende al menos un principio activo de producto fitosanitario líquido, en un recipiente de almacenamiento,
 - mezclar y/o disolver parcialmente un gas, preferiblemente a presión aumentada, de manera especialmente preferible en estado supercrítico, en particular CO_2 a una presión $p > 73,83$ bar y una temperatura $T > 31,04^\circ\text{C}$, en el líquido, preferiblemente en una mezcladora y/o recipiente de presión
 - suministrar la disolución/masa fundida de líquido/gas a un elemento de expansión.
- 60
- conducir la disolución de líquido/gas o la masa fundida de líquido/gas a través de un elemento de expansión para expandir la disolución de líquido/gas o la masa fundida de líquido/gas
- 65

- añadir al menos un portador sólido en polvos con un porcentaje de volumen de microporos con respecto al volumen de poros total menor o igual al 10% en volumen, a la disolución de líquido/gas expandida o la masa fundida de líquido/gas.

5 Como portador o como determinada sustancia prevista/determinadas sustancias previstas para su uso en productos fitosanitarios pueden utilizarse las sustancias utilizadas anteriormente en la descripción de los absorbatos según la invención.

10 En el procedimiento que puede emplearse según la invención pueden usarse diferentes gases.

Como gas puede usarse en principio cada gas, que se disuelva suficientemente en el líquido que debe pulverizarse, que contiene al menos una sustancia líquida o fundida, prevista para su uso en productos fitosanitarios, y/o al menos una mezcla de sustancias líquida o fundida, que comprende al menos una sustancia prevista para su uso en productos fitosanitarios. Por ejemplo, como gas pueden usarse dióxido de carbono, un hidrocarburo, en particular metano, etano, propano, butano, eteno, propeno o un hidrocarburo halogenado, un éter, un gas inerte, en particular nitrógeno, helio o argón, un óxido gaseoso, en particular óxido de dinitrógeno o dióxido de azufre, y amoníaco. También puede usarse una mezcla de dos o varios de dichos gases mencionados anteriormente.

20 La disolución del gas o el mezclado del gas con el líquido, que contiene al menos un producto fitosanitario y/o al menos una mezcla de sustancias líquida o fundida que comprende al menos un producto fitosanitario, puede tener lugar de diferente manera. Así es posible realizar la disolución o el mezclado en un recipiente de almacenamiento estable a la presión, opcionalmente que puede calentarse, por ejemplo un autoclave adecuado. Sin embargo también es posible realizar el mezclado o la disolución en un equipo de mezclado que puede calentarse

25 opcionalmente, en particular una mezcladora estática, que está conectada aguas debajo de un recipiente de almacenamiento estable a la presión, opcionalmente que puede calentarse.

En una forma de realización especial se prescinde del uso de un recipiente de almacenamiento estable a la presión, opcionalmente que puede calentarse. En lugar de esto se dispone previamente el líquido, que contiene al menos un producto fitosanitario líquido o fundido y/o al menos una mezcla de sustancias líquida o fundida que comprende al menos un producto fitosanitario, en un recipiente de almacenamiento de cualquier dimensión, dado el caso que puede calentarse, y por medio de una bomba adecuada se suministra a un equipo de mezclado adecuado, por ejemplo una mezcladora estática, en la que el líquido se mezcla con el gas o el gas se disuelve en el líquido. La mezcla de líquido/gas o la masa fundida de líquido/gas puede suministrarse a continuación directamente a un

30 elemento de expansión.

Combinaciones de los procedimientos descritos anteriormente son igualmente posibles.

40 El mezclado o la disolución del gas en el líquido tiene lugar preferiblemente a presión aumentada.

La presión aumentada, a la que se disuelve el gas en la sustancia o mezcla de sustancias líquida, puede encontrarse en el intervalo de desde 5 bar hasta 800 bar, asciende sin embargo preferiblemente a de 10 bar a 350 bar y de manera especialmente preferible en el intervalo de desde 20 bar hasta 250 bar.

45 Preferiblemente, la disolución del gas en la sustancia o mezcla de sustancias líquida se acelera mediante el mezclado del gas con la sustancia o mezcla de sustancias líquida. Este mezclado puede tener lugar por ejemplo mediante agitación o rodadura de un recipiente, en el que se combinan el gas y el líquido. Este puede ser por ejemplo un recipiente de presión, en el que está dispuesto previamente el líquido que debe pulverizarse. Alternativamente, el líquido/masa fundida puede agitarse durante la combinación y/o tras la combinación con el gas.

50 Aún otra posibilidad de conseguir un buen mezclado del líquido/masa fundida que debe pulverizarse con el gas, consiste en bombear el líquido/masa fundida y/o la fase gaseosa en diferentes recipientes o en recircular el líquido/masa fundida y/o la fase gaseosa, es decir bombear desde el recipiente de presión y suministrarlo de nuevo al recipiente de presión en la zona de la en cada caso otra fase. Una posibilidad especialmente preferida es el uso de una mezcladora estática. De manera muy especialmente preferible el líquido/masa fundida y la fase gaseosa se

55 combinan en primer lugar directamente en la mezcladora y/o en la entrada de la mezcladora. Sin embargo, las formas de realización mencionadas anteriormente.

Puede ser necesario que diferentes partes de la instalación tengan que poder calentarse desde fuera, para llevar los productos fitosanitarios a la forma líquida o mantenerlos en la misma. Para ello puede ser necesario, equipar por ejemplo con recipientes de reserva, conductos de alimentación, mezcladora, elemento de expansión y válvula con posibilidades de calentamiento adecuadas. Así puede ser necesario, por ejemplo, que los conductos de alimentación entre el recipiente de almacenamiento y la mezcladora y/o entre la mezcladora y el elemento de expansión y/o el recipiente de almacenamiento y el elemento de expansión y/o el propio recipiente de almacenamiento y/o la mezcladora y/o el elemento de expansión tengan que calentarse, para mantener el líquido, que contiene al menos

60 un producto fitosanitario líquido o fundido y/o al menos una mezcla de sustancias líquida o fundida que comprende al

65

menos un producto fitosanitario o la mezcla de dicho líquido y el gas en estado líquido. A este respecto se trabaja preferiblemente con temperaturas de hasta 80°C.

5 Como elemento de expansión, en el procedimiento según la invención puede usarse cada dispositivo, que posibilite una expansión suficientemente rápida de la disolución de líquido/gas. Preferiblemente, como elemento de expansión se usa una boquilla, un difusor, un capilar, una placa perforada, una válvula o una combinación de los elementos de expansión mencionados anteriormente.

10 Durante la expansión de la disolución/masa fundida de líquido/gas puede quedarse por debajo de la temperatura de solidificación de la sustancia o mezcla de sustancias, sin embargo esto no es necesariamente obligatorio para obtener el producto en forma de polvo deseado. Sin embargo, en una serie de casos de aplicación ha resultado ser favorable durante la expansión de la disolución de líquido/gas alcanzar una temperatura, que se encuentra al menos en la proximidad de la temperatura de solidificación de la sustancia o mezcla de sustancias.

15 En el procedimiento según la invención resulta importante que el material de soporte sólido, en forma de polvo, añadido se mezcle con la disolución/masa fundida de líquido/gas o – según donde tenga lugar el suministro del coadyuvante en forma de polvo - con el líquido que debe pulverizarse, que contiene al menos un producto fitosanitario líquido o fundido y/o al menos una mezcla de sustancias líquida o fundida, que comprende al menos un producto fitosanitario.

20 Para conseguir un buen mezclado del material de soporte con la disolución/masa fundida de líquido/gas o el líquido que debe pulverizarse, que contiene al menos un producto fitosanitario líquido o fundido y/o al menos una mezcla de sustancias líquida o fundida, que comprende al menos un producto fitosanitario, están disponibles diferentes posibilidades. Así, el material de soporte en forma de polvo puede dosificarse por ejemplo allí donde la
25 disolución/masa fundida de líquido/gas sale del elemento de expansión, es decir en o poco antes del punto de expansión. El material de soporte se arrastra entonces en el chorro libre que se forma tras el punto de expansión, encargándose la expansión de volumen fuerte y rápida del gas contenido en la disolución/masa fundida de líquido/gas de un arremolinamiento extremadamente intensivo y un mezclado del portador con el líquido que debe pulverizarse, que contiene al menos un producto fitosanitario líquido o fundido y/o al menos una mezcla de
30 sustancias líquida o fundida, que comprende al menos un producto fitosanitario.

Según otra forma de realización del procedimiento según la invención, el portador se suministra de tal manera que circunda de manera anular la corriente de sustancia que sale del elemento de expansión en la zona del punto de salida. Esto puede tener lugar por ejemplo con una boquilla anular, de modo que el chorro libre que sale del
35 elemento de expansión está revestido al menos parcialmente por el material de soporte. El revestimiento del chorro libre con el portador se encarga además de que poco antes de la salida del elemento de expansión las gotas de líquido eventualmente todavía presentes ya no pueden depositarse en una pared circundante, sino que se arrastran.

Puede ser razonable suministrar la corriente de sustancia que sale del elemento de expansión y el portador a un
40 difusor, para poder controlar el ensanchamiento del chorro libre. Además, adicionalmente uno o varios cantos de corte de corriente, con los arremolinamientos que se generan en los mismos, provocan un mezclado aún más intenso entre el chorro libre y el portador.

En una forma de realización preferida del procedimiento según la invención, la expansión de la disolución/masa fundida de líquido/gas tiene lugar en una torre de pulverización. El portador que debe mezclarse puede transportarse entonces, por ejemplo por medio de procedimientos conocidos por el experto en la técnica, por ejemplo por medio de un husillo de transporte o un transporte neumático, a la torre de pulverización y suministrarse en el punto deseado.

50 En formas de realización preferidas del procedimiento según la invención, además del gas, que ya está disuelto en el líquido, que contiene al menos un producto fitosanitario líquido o fundido y/o al menos una mezcla de sustancias líquida o fundida, que comprende al menos un producto fitosanitario, se añade gas adicional, que puede designarse como el denominado gas en exceso. Esto puede tener lugar de manera especialmente preferible en la zona del elemento de expansión. Con este gas en exceso puede ajustarse de manera más independiente la temperatura que
55 se alcanza durante la operación de expansión. No es necesario que la disolución/masa fundida de líquido/gas esté esencialmente saturada con el gas, ni tiene que seleccionarse por ejemplo una presión relativamente alta, para alcanzar en el líquido una concentración de gas suficientemente grande para el enfriamiento deseado. Más bien, el enfriamiento deseado puede provocarse en la zona del punto de expansión en su mayor parte mediante la rápida expansión del gas en exceso suministrado adicionalmente. Además se obtiene como resultado la posibilidad de seleccionar como gas en exceso un gas, que sea diferente del gas disuelto en el líquido. Por ejemplo, el gas en
60 exceso puede seleccionarse en cuanto a una reducción de la temperatura lo más grande posible, mientras que el gas que debe disolverse en el líquido se establece según otros puntos de vista. Además de un mejor enfriamiento en la zona del punto de expansión, el gas en exceso conduce también a un mezclado o arremolinamiento aún mejor tras la salida de la corriente de sustancia fuera del elemento de expansión y con ello a partículas de polvo aún más
65 pequeñas.

En cuanto al suministro del gas en exceso existen diferentes posibilidades. Según una configuración del procedimiento según la invención, el gas en exceso se alimenta entre el recipiente de presión y el elemento de expansión, en particular poco antes del punto de expansión, a la disolución/masa fundida de líquido/gas. A este respecto, para un mejor mezclado con la disolución/masa fundida de líquido/gas puede utilizarse por ejemplo una

5 mezcladora estática.

Según otra configuración, en el elemento de expansión por medio de una boquilla de dos sustancias, la disolución/masa fundida de líquido/gas y el gas en exceso suministrado adicionalmente se expanden conjuntamente entre sí. Es decir, en esta configuración el gas en exceso no se añade a la disolución/masa fundida de líquido/gas,

10 sino que se suministra directamente al punto de expansión, de modo que la disolución/masa fundida de líquido/gas y el gas en exceso puro se expanden al mismo tiempo. La boquilla de dos sustancias puede ser por ejemplo de tal manera que la disolución/masa fundida de líquido/gas salga a través de un canal central, mientras que el gas en exceso salga a través de un canal anular, que rodea coaxialmente el canal central.

15 Según aún otra configuración, el gas en exceso se suministra junto con el coadyuvante sólido, en forma de polvo, a la disolución o a la sustancia o mezcla de sustancias.

El procedimiento según la invención puede hacerse funcionar tanto de manera continua como discontinua. Para el funcionamiento continuo puede ser necesario dotar al recipiente de captación, por ejemplo la torre de pulverización,

20 para los absorbatos según la invención de un dispositivo adecuado para el paso continuo de los absorbatos según la invención. Para ello, el experto en la técnica conoce técnicas adecuadas, por ejemplo husillos de transporte o esclusas de rueda de celdas.

Tal como ya se indicó anteriormente, son posibles varias formas de realización convenientes del procedimiento según la invención. La Figura 1 muestra una posible forma de realización, en la que se usa un autoclave para

25 mezclar o disolver el gas con/en el líquido, que contiene al menos un producto fitosanitario líquido o fundido y/o al menos una mezcla de sustancias líquida o fundida, que comprende al menos un producto fitosanitario.

La Figura 1 muestra como recipiente de presión un autoclave 1, en el que se llena el líquido que debe pulverizarse,

30 que contiene al menos un producto fitosanitario y/o al menos una mezcla de sustancias líquida o fundida, que comprende al menos un producto fitosanitario. A continuación se disuelve a presión mediante medidas adecuadas, por ejemplo mediante el movimiento del autoclave 1 o del contenido del autoclave (por ejemplo mediante agitación o bombeo), un gas seleccionado en el líquido dispuesto previamente. El suministro del gas seleccionado tiene lugar de manera convencional y no se representa en la figura. Para acelerar la disolución del gas en el líquido que debe pulverizarse, el líquido y el gas que debe disolverse en el mismo pueden guiarse opcionalmente en corriente paralelo a través de una mezcladora estática 2 y a continuación introducirse en el autoclave 1. Según el tipo del gas

35 seleccionado y en función de la presión así como de la temperatura seleccionadas puede conseguirse en la fase líquida concentraciones de gas de entre el 1 y el 90% en peso, preferiblemente del 5 al 50% en peso y en particular del 10 al 40% en peso. La temperatura se encuentra convenientemente en el intervalo de la temperatura ambiente o ambiental, pero en el caso de sustancias o mezclas de sustancias altamente viscosas puede ser necesaria también una temperatura mayor. Resulta esencial que el líquido que debe pulverizarse, que contiene al menos un producto fitosanitario y/o al menos una mezcla de sustancias líquida o fundida, que comprende al menos un producto fitosanitario, se encuentre en el recipiente de presión como líquido o suspensión o masa fundida.

40

45 La disolución de líquido/gas existente tras la disolución del gas en el autoclave 1 se suministra a través de un conducto 3 a una válvula de tres vías 4. Desde un recipiente de gas 5 se suministra a través de un conducto 6 gas adicional, el denominado gas en exceso, a la válvula de tres vías 4. El gas en exceso puede ser un gas distinto al gas disuelto en el líquido.

50 Desde la válvula de tres vías 4 se conducen la disolución de líquido/gas así como el gas en exceso suministrado a un elemento de expansión, que en este caso es una boquilla de alta presión 7. Entre la boquilla de alta presión 7 y la válvula de tres vías 4 puede estar prevista una mezcladora estática adicional 8, para mejorar el mezclado del gas en exceso en la disolución de líquido/gas. Sin embargo también es posible suministrar el contenido del autoclave 1 así como el gas en exceso, a través del conducto 9, en cada caso directamente a la mezcladora estática 8 y mezclarlo

55 por primera vez allí. La boquilla de alta presión 7 está dispuesta en el punto más estrecho de un difusor 10, que está sujeto en la tapa de una torre de pulverización 11. A través de una tolva 12 conectada con el difusor 10 se añade de manera continua un material de soporte sólido, en forma de polvo 13, mientras la disolución/masa fundida de líquido/gas y el gas en exceso fluyen fuera de la boquilla de alta presión 7. Entre la boquilla de alta presión 7 y la pared interna de la tolva 12 o del difusor 10 está formado un intersticio anular que en primer lugar se estrecha, entonces se ensancha de nuevo, a través del que fluye el coadyuvante añadido 13. Por tanto, el coadyuvante rodea de manera anular la corriente de sustancia que fluye fuera de la boquilla de alta presión 7. El transporte del coadyuvante 13 en la tolva 12 puede tener lugar por medio de métodos conocidos, por ejemplo por medio de transporte neumático, mediante carriles vibratorios, por medio de un dosificador de husillo, de una esclusa de rueda de celdas o similar.

60

65

El fuerte aumento de volumen del gas contenido en la disolución/masa fundida de líquido/gas así como del gas en exceso suministrado adicionalmente tras la salida de la boquilla de alta presión 7 conduce a una fuerte turbulencia y con ello a un buen mezclado del coadyuvante con la corriente de sustancia que sale de la boquilla de alta presión 7. En el ejemplo de realización mostrado, un canto de rotura de corriente 14 presente en el difusor aumenta adicionalmente la turbulencia.

El fuerte enfriamiento, que va asociado con la expansión del gas disuelto en el líquido así como del gas en exceso, se encarga junto con la mencionada alta turbulencia de un mezclado tan rápido e intenso con el coadyuvante, que ya con una altura de torre de pulverización de solo 1 m se obtiene el producto final en forma de polvo deseado. El polvo se acumula en la parte inferior de la torre de pulverización 11 y puede extraerse en la salida 15 de tipo convencional, opcionalmente de manera continua o discontinua.

El gas disuelto en el líquido así como el gas en exceso se separan tras la salida de la boquilla de alta presión 7 de la sustancia o mezcla de sustancias que debe pulverizarse. En el ejemplo de realización mostrado se extrae el gas liberado de esta manera en la zona superior de la torre de pulverización 11 a través de un conducto 16. Mediante la zona de reposo existente entre el difusor 10 y la parte interna de la torre de pulverización se evita una descarga de partículas finas a través del conducto 16. Un porcentaje fino de producto pulverizado contenido dado el caso todavía en el gas evacuado puede separarse de la corriente de gas de la manera habitual, por ejemplo por medio de un ciclón 17, todavía antes de un soplador de succión designado con 18. Detalles del procedimiento descrito anteriormente pueden tomarse del documento WO 99/17868.

Una forma de realización adicional especialmente preferida del procedimiento según la invención se representa en la Figura 2.

El procedimiento según la Figura 2 se diferencia del procedimiento según la Figura 1 porque se prescinde del uso de un autoclave. En lugar de esto, el líquido, que contiene al menos un producto fitosanitario líquido o fundido y/o al menos una mezcla de sustancias líquida o fundida que comprende al menos un producto fitosanitario se suministra desde el recipiente 18, y el gas desde el recipiente 19 a través de los conductos 20 y 21 directamente a una mezcladora adecuada, por ejemplo estática 22, y allí se mezclan intensamente entre sí. Desde la mezcladora 22, la mezcla de líquido/gas se suministra entonces directamente al elemento de expansión 23. Esta forma de realización ahorra la utilización de un recipiente de alta presión caro (autoclave) y puede conducir además a una reducción de la cantidad del gas utilizado. Además, el proceso se optimiza porque se sustituye un ajuste del equilibrio que requiere mucho tiempo en el autoclave – tal como es necesario en el procedimiento según la Figura 1 – por un mezclado más rápido en la mezcladora 22.

El líquido, que contiene al menos un producto fitosanitario líquido o fundido y/o al menos una mezcla de sustancias líquida o fundida que comprende al menos un producto fitosanitario; puede disponerse previamente en el procedimiento según la Figura 2 en un recipiente de almacenamiento sencillo, opcionalmente que puede calentarse, de cualquier tamaño (recipiente 18). Este recipiente 18 no tiene que ser estable a la presión. El líquido del recipiente de almacenamiento 18 puede suministrarse por medio de una bomba adecuada 24, por ejemplo de una bomba de dosificación de membrana, o suministrarse neumáticamente a la mezcladora 22, se mezcla allí con el gas y a continuación se suministran al elemento de expansión 23. El elemento de expansión 23 y el suministro del material de soporte se usan por regla general tal como se describe en la Figura 1. En la forma de realización según la Figura 2, la torre de pulverización puede estar dotada de una posibilidad para la evacuación continua o discontinua 15 de los absorbato según la invención. La evacuación de los absorbato puede tener lugar con técnicas en sí conocidas, tales como por ejemplo husillos de transporte. Esta configuración de aparatos permite una gestión del proceso continua. Para ello puede ser necesario suministrar el material de soporte igualmente de manera continua. Esto puede tener lugar por ejemplo porque el material de soporte se transporta desde un recipiente de reserva adicional 25 mediante suministro de gas o de aire o por medio de un husillo de transporte directamente al punto de entrada pretendido en la torre de pulverización. En cuando al punto de entrada adecuado del material portador se proporcionaron ya anteriormente datos detallados. La evacuación del gas de proceso puede tener lugar tal como se describe en la Figura 1.

La presente invención comprende también productos para la protección de las plantas que contienen al menos un absorbato según la invención, cargados con productos fitosanitarios. Por productos para la protección de las plantas deben entenderse composiciones, que además de al menos un absorbato según la invención también contienen además al menos un componente adicional, que no están unidos al portador del absorbato según la invención. A estos pertenecen productos, que son adecuados para impedir, controlar o luchar contra una infestación por parásitos, y/o para regular o minimizar daños o enfermedades en plantas, madera o productos de madera que pueden aparecer durante el crecimiento, la producción, el procesamiento, el almacenamiento, el transporte o la comercialización y/o para regular, minimizar o evitar los efectos de insectos, ácaros u otros parásitos sobre animales útiles, que se alimentan con las plantas. Esto incluye composiciones, que están previstas para el uso como reguladores del crecimiento de insectos o de plantas así como defoliantes, agentes de secado, medios para el ajuste, el debilitamiento o evitar el deterioro prematuro de la fruta y sustancias para su empleo en cereales o bien antes o bien tras la cosecha para proteger el material cosechado frente al perjuicio durante el almacenamiento y el transporte. Detalles adicionales para la definición, nomenclatura y caracterización de productos para la protección de

las plantas pueden tomarse del manual "PESTICIDE SPECIFICATIONS" Manual sobre el desarrollo y el uso de especificaciones de la FAO y la OMS para pesticidas, editado por la Organización Mundial de la Salud (OMS) y la FOOD and Agriculture Organization of the United States, Roma, 2002, ISBN 92-5-104857-6.

- 5 Los productos para la protección de las plantas según la invención, pueden encontrarse en forma sólida, líquida, oleosa o resinosa o en forma de dispersiones. Preferiblemente se trata de
- formulaciones sólidas para la utilización directa tales como "*dustable powders*" (DP), "*powders for dry seed treatment*" (DS), "*granules*" (GR), "*tablets for direct Application*" (DT)
 - 10 - formulaciones sólidas para la dispersión tales como "*wettable powders*" (WP), "*water dispersible powders for seed treatment*" (WS), "*water dispersible granules*" (WG), "*water dispersible tablets*" (WT), "*emulsifiable granules*" (EG), "*emulsifiable powders*" (EP)
 - 15 - formulaciones sólidas para su disolución antes de la aplicación tales como "*water soluble powders*" (SP), "*water soluble powders for seed treatment*" (SS), "*water soluble granules*" (SG) "*water soluble tablets*" (ST)
 - o
 - 20 - formulaciones líquidas tales como "*aqueous suspension concentrates*" (SC), "*suspension concentrates for seed treatment*" (FS), "*Oil-based suspension concentrates*" (OD), "*aqueous suspo-emulsions*" (SE).

Las formas de formulaciones mencionadas anteriormente y en particular las abreviaturas usadas corresponden al uso del idioma reconocido internacionalmente. Pueden tomarse detalles del manual "PESTICIDE SPECIFICATIONS" Manual sobre el desarrollo y el uso de especificaciones de la FAO y la OMS para pesticidas, editado por la Organización Mundial de la Salud (OMS) y la FOOD and Agriculture Organization of the United States, Roma, 2002, ISBN 92-5-104857-6, anexo E.

Se prefieren especialmente formulaciones de WP y de WG.

Los productos para la protección de las plantas según la invención pueden contener además de los absorbatos según la invención, cargados con sustancias previstas para su uso en productos fitosanitarios, cargas sólidas adicionales tales como por ejemplo cal, arcillas, productos naturales, coadyuvantes adicionales tales como por ejemplo biocidas, agentes espesante, anticongelantes, aglutinantes.

Los productos para la protección de las plantas según la invención pueden producirse poniéndose en contacto al menos un absorbato según la invención, cargado con el principio activo fitosanitario líquido o una mezcla de sustancias líquida que comprende al menos un principio activo de producto fitosanitario líquido con al menos un componente adicional de los productos para la protección de las plantas. Esto puede suceder en procedimientos de mezclado en sí conocidos como por ejemplo en mezcladoras de caída libre o mezcladoras forzadas.

Métodos de medición

Determinación de la distribución de volumen de poros

Por volumen de microporos en el sentido de la presente invención se entiende el volumen de los poros con un diámetro de poro de desde 0,4 nm hasta 2 nm. El volumen de microporos se determina mediante adsorción de nitrógeno según la DIN 66135 con el aparato ASAP 2400, Micromeritics, según el procedimiento t. La valoración tiene lugar volumétricamente usando la curva t de Harkins-Jura. Para la determinación del volumen de microporos tiene que tratarse previamente la muestra. Para ello, la muestra se seca previamente durante 24 h a 105°C y a continuación se desgasifica a vacío a 200°C durante una duración de 1 h.

Como volumen de mesoporos y de macroporos en el sentido de la presente invención debe entenderse el volumen de poros que está formado por poros con un diámetro de entre 3,6 nm y 100 nm. Este volumen se determina con ayuda de la porosimetría de Hg según la norma DIN 66133 con el porosímetro de Hg Autopore-IV 9500 de la empresa Micromeritics. Para el cálculo se asume el ángulo de contacto del mercurio con 140° y su tensión superficial con 480 mN/m. El tratamiento previo de la muestra tiene lugar de manera análoga a en la determinación del volumen de microporos.

El volumen de poros total se compone de la suma de los resultados del volumen de microporos descrito anteriormente – determinado por medio de adsorción de nitrógeno - y del volumen de meso-/macroporos – determinado por medio de porosimetría de mercurio.

El cálculo del porcentaje de volumen de microporos (unidad = [%]) se realiza tal como sigue:

$$\text{Porcentaje de volumen de microporos} = \frac{\text{Volumen de microporos}}{\text{Volumen de microporos} + \text{volumen de meso-/macroporos}} \times 100$$

Determinación de la absorción DBP

- 5 La absorción DBP (índice DBP), que es una medida de la capacidad de succión del ácido silícico de precipitación, se determina basándose en la norma DIN 53601 tal como sigue:

Se añaden 12,50 g de ácido silícico en forma de polvo o en forma de esferas con un contenido en humedad del 0 - 10% (dado el caso se ajusta el contenido de humedad mediante secado a 105°C en estufa de secado) a la cámara de amasado (artículo número 279061) del absorciómetro "E" de Brabender (sin atenuación del filtro de salida del detector de par de torsión). En el caso de gránulos, se usa la fracción de tamizado de desde 3,15 hasta 1 mm (tamices de acero inoxidable de la empresa Retsch) (presionando suavemente los gránulos con una espátula de plástico a través del tamiz con un ancho de poro de 3,15 mm). Con mezclado constante (velocidad de circulación de las palas de amasado 125 rpm) se añade gota a gota a temperatura ambiente mediante el instrumento "Dosimaten Brabender T 90/50" ftalato de dibutilo con una velocidad de 4 ml/min a la mezcla. El mezclado tiene lugar con solo una demanda de fuerza reducida y va seguido de la indicación digital. Hacia el final de la determinación la mezcla se vuelve pastosa, lo que se indica por medio de un aumento pronunciado de la demanda de fuerza. En el caso de una indicación de 600 dígitos (par de torsión de 0,6 Nm) se desconectan mediante un contacto eléctrico tanto la amasadora como la dosificación de DBP. El motor sincrónico para el suministro de DBP está acoplado con un contador digital, de modo que puede leerse el consumo de DBP en ml.

La absorción DBP se indica en la unidad [g/100 g] sin decimales y se calcula mediante la siguiente fórmula:

$$DBP = \frac{V * D * 100}{E} + K$$

25 siendo DBP = absorción DBP en g/100 g

V = consumo de DBP en ml

30 D = densidad de DBP en g/ml (1,047 g/ml a 20°C)

E = pesaje en ácido silícico en g

35 K = valor de corrección según la tabla de corrección de humedad en g/100 g

La absorción DBP está definida para el ácido silícico o gel de sílice secado, libre de agua. En el caso de usar ácidos silícicos de precipitación o geles de sílice húmedos debe tenerse en cuenta el valor de corrección K para el cálculo de la absorción DBP. Este valor puede determinarse mediante la siguiente tabla de corrección, por ejemplo un contenido en agua del ácido silícico del 5,8% significaría un suplemento de 33 g/(100 g) para la absorción DBP. La humedad del ácido silícico se determina según el método descrito a continuación "Determinación de la humedad o de la pérdida en seco".

Tabla de corrección de humedad para la absorción de ftalato de dibutilo – libre de agua -

% de humedad	.% de humedad				
	.0	.2	.4	.6	.8
0	0	2	4	5	7
1	9	10	12	13	15
2	16	18	19	20	22
3	23	24	26	27	28
4	28	29	29	30	31
5	31	32	32	33	33
6	34	34	35	35	36
7	36	37	38	38	39
8	39	40	40	41	41
9	42	43	43	44	44
10	45	45	46	46	47

45 **Determinación de la humedad o de la pérdida por secado**

La humedad o también la pérdida por secado (TV) de ácidos silícicos se determina basándose en la norma ISO 787-2 tras un secado de 2 horas a 105°C. Esta pérdida por secado se compone principalmente de la humedad del agua.

- 5 En un vaso de pesaje seco con tapa esmerilada (diámetro 8 cm, altura 3 cm) se pesan 10 g del ácido silícico en forma de polvo, en forma de esferas o granular hasta 0,1 mg de precisión (pesaje E). La muestra se seca con la tapa abierta durante 2 h a $105 \pm 2^\circ\text{C}$ en una estufa de secado. A continuación se cierra el vaso de pesaje y se enfría en una estufa de desecación con gel de sílice como agente de secado hasta temperatura ambiente.
- 10 El vaso de pesaje se pesa para la determinación del pesaje A en la balanza de precisión hasta 0,1 mg de precisión. Se determina la humedad (TV) en % según

$$\text{TV} = (1 - A / E) * 100,$$
 siendo A = pesaje en g y E = pesaje en g.

15 **Determinación de la densidad compactada**

La determinación de la densidad compactada tiene lugar basándose en la norma DIN EN ISO 787-11.

- 20 Una cantidad definida de una muestra no tamizada previamente se carga en un cilindro de vidrio graduado y se somete por medio de un volúmetro de compactación a un número fijo de compactaciones. Durante la compactación se comprime la muestra. Como resultado del estudio realizado se obtiene la densidad compactada.

Las mediciones se realizan en un volúmetro de compactación con contador de la empresa Engelsmann, Ludwigshafen, tipo STAV 2003.

- 25 En primer lugar se tara un cilindro de vidrio de 250 ml en una balanza de precisión. A continuación se cargan 200 ml de ácido silícico con ayuda de un embudo de polvo en el cilindro de medición tarado de tal manera que no se formen espacios huecos. Esto se consigue inclinando y girando el cilindro alrededor de su eje longitudinal durante la carga. A continuación se pesa la cantidad de muestra hasta 0,01 g de precisión. Después se golpea ligeramente el cilindro, de modo que la superficie del ácido silícico en el cilindro esté horizontal. El cilindro de medición se inserta en el soporte de cilindros de medición del volúmetro de compactación y se somete 1250 veces a un movimiento de compactación. El volumen de la muestra compactada se lee tras una serie de compactación única hasta 1 ml de precisión.

- 35 La densidad compactada D(t) se calcula tal como sigue:

$$D(t) = m * 1000 / V$$

D(t): densidad compactada [g/l]

- 40 V: volumen del ácido silícico tras la compactación [ml]

m: masa del ácido silícico [g]

- 45 Los siguientes ejemplos sirven exclusivamente para explicar más detalladamente la presente invención, pero no la limitan de ninguna manera.

Determinación de la densidad de la sustancia prevista para su uso en productos fitosanitarios líquidos o de la mezcla de sustancias prevista para su uso en productos fitosanitarios líquidos

- 50 La determinación tiene lugar por medio de un areómetro de densidad según la norma DIN 12791, parte 3. La temperatura de referencia asciende a 20°C.

Ejemplos:

- 55 Para la producción de los absorbatos de principio activo se usa Sipernat 22 S con un volumen de microporos < 2 nm de 0,02 ml/g y un volumen de meso-/macroporos de 3,6 nm - 100 nm de 1,38 ml/g. Esto corresponde a un porcentaje de volumen de microporos del 1,43%. La DBP del Sipernat 22 S usado ascendía a 265 g/100 g.

Ejemplo 1:

- 60 Producción de un absorbato de principio activo adecuado para su utilización directa como WP o para su procesamiento adicional para dar WP o para dar WG.

Productos químicos:

- 65
- | | |
|---|---------|
| ○ Sipernat 22 S | 200 g |
| ○ Malathion (Fyfanon 96 - 97%, Cheminova) | 756,5 g |

- Berol 916 (Akzo Nobel) 43,5 g
- Empikol LZ (Albright & Wilson) 43,5 g

5 El agente humectante Berol 916 precalentado hasta 50°C se disuelve con agitación en Malathion. La densidad de la disolución a 20°C asciende a 1,222 g/ml. La disolución líquida, enfriada hasta temperatura ambiente se suministra desde un recipiente de almacenamiento a una mezcladora estática estable a la presión, a la que se dosifica al mismo tiempo dióxido de carbono comprimido. Las condiciones en la mezcladora estática se seleccionan de tal manera que el dióxido de carbono se encuentra en estado supercrítico ($p = 100 \text{ bar}$; $T = 32^\circ\text{C}$). El líquido y el CO_2 se mezclan intensamente entre sí, el gas supercrítico se disuelve en cierta medida en el líquido, con lo que se genera una disolución saturada con gas.

15 La disolución saturada con gas se expande finalmente a través de una boquilla de alta presión a la torre de pulverización. En las gotas formadas por la boquilla se encuentra dióxido de carbono disuelto, que con la expansión a presión atmosférica escapa repentinamente de las mismas y divide las gotas adicionalmente. A esta niebla de gotas muy finas se le dosifica al mismo tiempo Sipernat 22 S fluidizado en una corriente de gas CO_2 como sustancia portadora. Una corriente turbulenta alrededor de la boquilla de alta presión se encarga de un contacto intenso entre las gotas de líquido y Sipernat 22 S y el líquido se une a la sustancia portadora. El polvo que se genera sedimenta en la torre de pulverización y se evacúa por lotes.

20 En el absorbato de principio activo así obtenido con una concentración en masa de sustancias previstas para su uso en productos fitosanitarios (Malathion + Berol 916) antes de la normalización de $X_{\text{vor}} = 80\%$ y tras la normalización de $X_{\text{norm}} = 76,6\%$ con respecto a la masa total del absorbato se mezcla mecánicamente el agente dispersante sólido en forma de polvo Empikol LZ y por consiguiente se produce una formulación de producto fitosanitario acabada.

25 **Ejemplo comparativo:**

Producción de un absorbato de principio activo según un procedimiento convencional del estado de la técnica

Productos químicos:

- 30 ○ Sipernat 22 S 31 g
- Malathion (Fyfanon 96 - 97%, Cheminova) 52,1 g
- Berol 916 (Akzo Nobel) 3,0 g
- Empikol LZ (Albright & Wilson) 3,0 g

35 Según los datos de cantidades en la lista anterior se disponen previamente Sipernat 22 S así como el agente dispersante Empikol LZ en un aparato de agitación de vidrio Quickfit de 500 ml con un agitador KPG y se mezcla brevemente. A este se le añade gota a gota una disolución – producida de manera correspondiente al ejemplo 1 – de Malathion y el agente humectante Berol 916 con agitación en el plazo de 30 minutos y se sigue agitando 5 minutos. El absorbato obtenido presentaba un de sustancias previstas para su uso en productos fitosanitarios (Malathion + Berol 916) de $X_{\text{vor}} = 64\%$. Esto corresponde a un contenido en masa normalizado de $X_{\text{norm}} = 59,3\%$.

45 Un aumento de la cantidad añadida en el ejemplo comparativo de líquido hasta la cantidad porcentual indicada en el ejemplo 1 condujo en este procedimiento convencional a una sobrecarga de partículas de ácido silícico individuales y de este modo a una mezcla aglomerada fuertemente adherida que ya no podía seguir usándose. A diferencia de esto, en el ejemplo 1 se obtuvieron partículas de absorbato aglomeradas, secas por fuera, fluidas, que son adecuadas para el procesamiento adicional o, según el tamaño de los aglomerados, para su utilización directa como WP o WG.

REIVINDICACIONES

1.- Absorbato, caracterizado porque comprende

- 5 - al menos un material de soporte seleccionado del grupo que consiste en ácido silícico de precipitación, ácidos silícicos pirogénicos, geles de sílice, arcillas naturales, arcillas naturales modificadas o tierra de diatomeas,

así como

- 10 - al menos un principio activo de producto fitosanitario líquido o una mezcla de sustancias que contiene al menos un principio activo de producto fitosanitario líquido, y
- 15 - porque el porcentaje del principio activo de producto fitosanitario líquido o en mezclas de al menos dos principios activos de productos fitosanitarios líquidos, la cantidad total de los principios activos de productos fitosanitarios líquidos, X_{norm} = del 70% al 99%, y el material de soporte tiene un porcentaje de volumen de microporos con respecto al volumen de poros total menor o igual al 10% en volumen.

20 2.- Absorbato según la reivindicación 1, caracterizado porque el material de soporte presenta una absorción de ftalato de dibutilo (DBP) determinada basándose en la norma DIN 53601 > 150 g/100 g.

3.- Absorbato según una de las reivindicaciones 1 o 2, caracterizado porque el material de soporte es un ácido silícico de precipitación, un ácido silícico pirogénico o un gel de sílice.

25 4.- Absorbato según una de las reivindicaciones 1 a 3, caracterizado porque el material de soporte presenta una densidad compactada menor de 200 g/l, preferiblemente < 150 g/l, de manera especialmente preferible < 100 g/l.

5.- Absorbato según una de las reivindicaciones 1 a 4, caracterizado porque el porcentaje del principio activo de producto fitosanitario líquido o en mezclas de al menos dos de estas sustancias, la cantidad total de estas sustancias, X_{norm} = del 75 al 95%.

30 6.- Absorbato según una de las reivindicaciones 1 a 5, caracterizado porque se trata de una formulación de WG o de WP.

35 7.- Procedimiento para la producción de absorbatos de productos fitosanitarios sólidos y/o productos para la protección de las plantas según las reivindicaciones 1 a 6 que comprende al menos las etapas:

- 40 - proporcionar un líquido, que contiene al menos un principio activo de producto fitosanitario líquido y/o al menos una mezcla de sustancias líquida, que comprende al menos un principio activo de producto fitosanitario líquido en un recipiente de almacenamiento,
- mezclar y/o disolver parcialmente un gas, preferiblemente a presión aumentada, de manera especialmente preferible en estado supercrítico, en particular CO₂ a una presión $p > 73,83$ bar y una temperatura $T > 31,04^{\circ}\text{C}$, en el líquido, preferiblemente en una mezcladora y/o recipiente a presión,
- 45 - suministrar la disolución/masa fundida de líquido/gas a un elemento de expansión,
- conducir la disolución de líquido/gas o la masa fundida de líquido/gas a través de un elemento de expansión para expandir la disolución de líquido/gas o la masa fundida de líquido/gas,
- 50 - añadir al menos un portador sólido en polvo, con un porcentaje de volumen de microporos con respecto al volumen de poros total menor o igual al 10% en volumen, a la disolución de líquido/gas expandida o la masa fundida de líquido/gas.

55 8.- Procedimiento según la reivindicación 7, caracterizado porque el material de soporte presenta una DBP > 150 g/100 g.

9.- Procedimiento según una de las reivindicaciones 7 u 8 caracterizado porque el material de soporte es un ácido silícico de precipitación, un ácido silícico pirogénico o un gel de sílice.

60 10.- Procedimiento según una de las reivindicaciones 7 a 9, caracterizado porque el material de soporte presenta una densidad compactada menor de 200 g/l, preferiblemente < 150 g/l, de manera especialmente preferible < 100 g/l.

65 11.- Productos para la protección de las plantas que comprende al menos un absorbato según una de las reivindicaciones 1 a 5.

12.- Producto para la protección de las plantas según la reivindicación 11, caracterizado porque se trata de una formulación de WP o de WG.

5 13.- Uso de un absorbato según una de las reivindicaciones 1 a 6, para la producción de productos para la protección de las plantas.

10 14.- Uso de al menos un ácido silícico de precipitación, un ácido silícico pirogénico o un gel de sílice, con un porcentaje de volumen de microporos con respecto al volumen de poros total menor o igual al 10% en volumen, para la producción de adsorbatos con un porcentaje de un principio activo de producto fitosanitario líquido o en mezclas de al menos dos principios activos de productos fitosanitarios líquidos, con una cantidad total de estas sustancias, de X_{norm} = del 70 al 99%.

Figura 1:

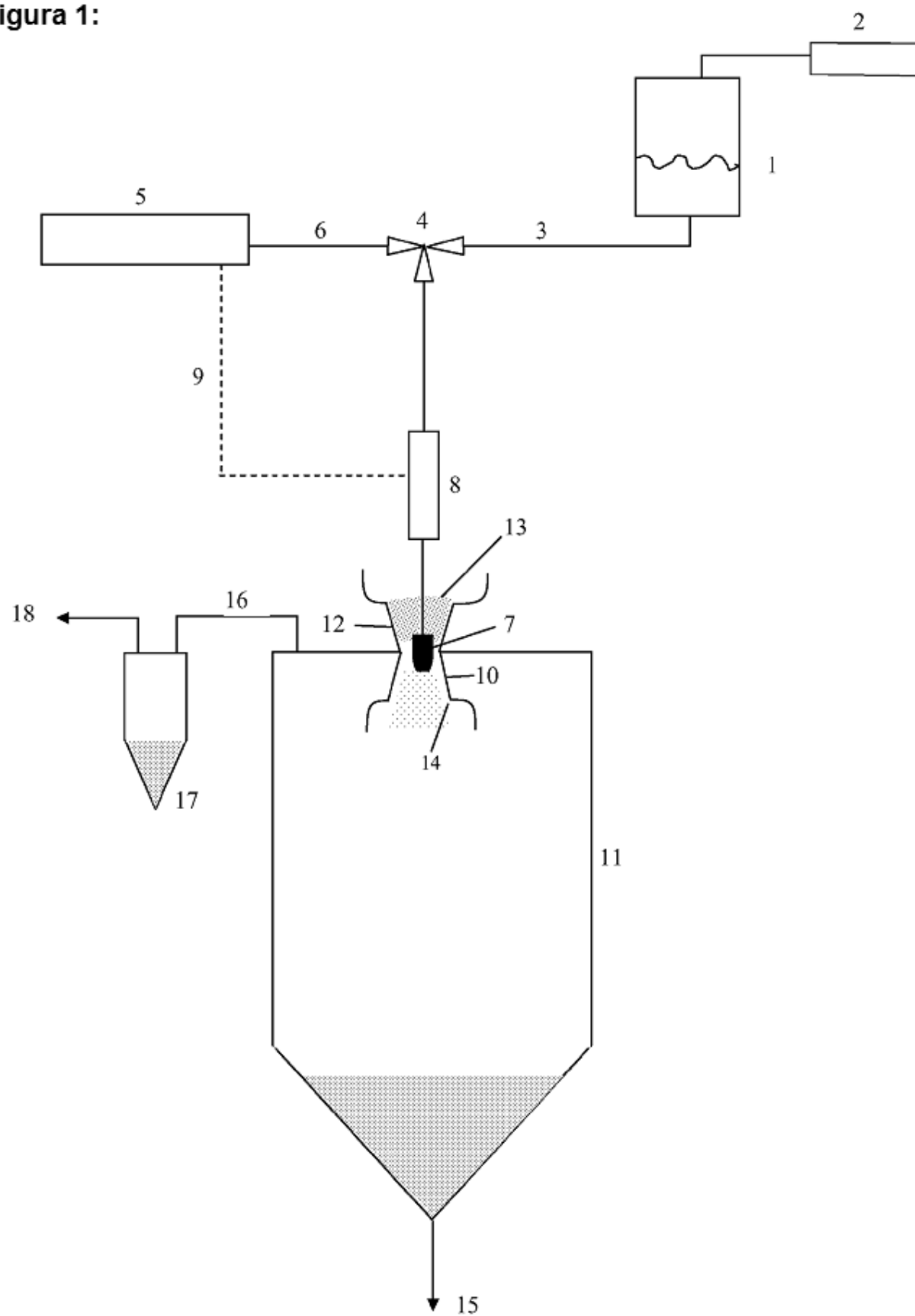


Figura 2:

