

135784

NUMERO 21.738

File 2995 Case 2

135784



1935

1935

MEMORIA DESCRIPTIVA

para solicitar

P A T E N T E D E I N V E N C I O N

en

E S P A Ñ A

por VEINTE años

a nombre de CALIFORNIA SPRAY-CHEMICAL CORPORATION, constituida en Delaware y establecida en 100 West 10th Street, Wilmington, Estado de Delaware, Estados Unidos de América y 15 Shattuck Square, Berkeley, Estado de California, Estados Unidos de América, por

UN PROCEDIMIENTO PARA HACER COMPOSICIONES

DESTRUCTORA DE PARÁSITOS.

Este invento se refiere a composiciones mejoradas para emplear en dominar parásitos hortícolas y más particularmente a modificaciones en composición que tiendan a hacer inofensivos a la vegetación en desarrollo ciertas materias tóxicas bien conocidas

empleadas como insecticidas o fungicidas o en ambas formas a la vez.

10 Según es bien sabido en el arte, el empleo de ciertos de los materiales parasiticidas más potentes que contienen cobre, mercurio, arsénico y plomo solos y especialmente mezclados con los aceites de petróleo de propiedades insecticidas, va acompañado invariablemente de un verdadero peligro de grave daño, por quemar o abrasar el follaje en desarrollo y el colorido de la fruta.



15 En la actualidad está admitido como un hecho el que este daño tan extenso es usualmente atribuible a pequeñas cantidades de ácido libre que se hallan presentes en los materiales impropriadamente preparados y que se generan aun en los productos neutralizados con gran cuidado, por la oxidación, hidrólisis, etc. provocadas por agentes atmosféricos después de depositarse sobre las plantas.

20 Se ha realizado mucho progreso en vencer o contrarrestar este daño a las cosechas por medio del dominio exacto y cuidadoso de la neutralidad de las preparaciones insecticidas y fungicidas antes de su aplicación. Sin embargo, se ha conseguido muy poco en corregir o impedir el desarrollo de ácidos perjudiciales después de que se ha aplicado la preparación.

25 El fin general de este invento es el proporcionar medios con los cuales se puedan hacer los parasiticidas en general y en particular determinados parasiticidas específicos lo suficientemente estables para eliminar gran parte del daño inevitable que hasta

ahora se ha venido realizando a las plantas.

40 Desde hace muchos años se ha empleado casi universalmente el cobre como un fungicida potente en uno u otro de sus compuestos. El curso seguido, a causa de la toxicidad inherente del cobre soluble hacia la vegetación en desarrollo, ha sido progresivamente en el sentido de utilizar los compuestos del elemento menos solubles y las combinaciones de esos compuestos con sustancias de reacción fuertemente alcalina. Más

45 recientemente la preferencia, al parecer, ha sido en favor del carbonato, el carbonato básico, el sulfato básico y un sulfato básico que contenga un exceso considerable de cal que se conoce en general con la denominación de mezcla de Burdeos.



55 No obstante, todas estas composiciones han sido en realidad formas de término medio, pues se les ha reducido la toxicidad hacia las plantas disminuyendo su solubilidad y sacrificando la eficacia fungicida. Presentan además otro inconveniente y es el que no hay seguridad contra la solubilidad subsiguiente provocada por trazas de ácido que se producen invariablemente por la acción atmosférica sobre las secreciones naturales de las plantas. El exceso de cal

60 existente en las mezclas de Burdeos proporciona protección contra este origen de daño durante un corto periodo solamente, pues es relativamente soluble en el agua y, por consiguiente, lo arrastra fácilmente la lluvia y el rocío, con lo que la planta queda a los pocos días sin protección contra el cobre disuelto por el ácido.

65

Tratando de hallar el compuesto de cobre específico que eliminase para siempre el daño debi-

70

do a la solubilidad del cobre provocada por el ácido y que al mismo tiempo retuviese el máximo de efecto fungicida, se descubrió que en general el ión de silicato posee una combinación de propiedades que lo hacen muy apropiado para combinar con el cobre en la preparación de un fungicida de utilidad superior.

75

Por ejemplo, se halló que un silicato complejo de cobre y amonio se podía precipitar en forma de una sustancia gelatinosa muy liofílica y desposeída de las características indeseables de los previos fungicidas a base de cobre. Era lo bastante soluble para poseer el grado exigido de toxicidad fungicida y sin embargo no era perjudicial a las plantas en desarrollo. Desde luego que esto se debía en parte a su insolubilidad pero con toda probabilidad se debía en parte también a su naturaleza colcoide, y aún más al elevado poder equilibrador o estabilizante del ión de silicato al restringir las cantidades de ión libre de hidrógeno que se puedan producir por causas naturales sobre la vegetación en desarrollo.

80



85

El vocablo "amonio" se emplea en esta memoria descriptiva para designar tanto el radical (NH_4) como la molécula NH_3 cuando se encuentren formando una combinación compleja con iones metálicos como $\text{Cu}(\text{NH}_3)_4^{+2}$.

90

Partiendo de este punto se ha descubierto ahora, no solo el modo de mejorar el mismo silicato de amonio y cobre, sino también el modo de extender gran número (si no todas) de sus ventajas importantes a los insecticidas y fungicidas en general.

95

Al considerar la hipótesis arriba expresada de que el alto grado de acción equilibradora

100

o estabilizante del ión de silicato contra el ión libre de hidrógeno, aunado con un grado adecuado de solubilidad en el agua y el carácter apropiado liofílico (o sea, generador de substancias gelatinosas), son los factores dominantes que contribuyen a los resulta-

105

dos altamente satisfactorios que se han obtenido con el fungicida a base de silicato de amonio y cobre, era evidente desde luego que no se podría conseguir resultados semejantes en ningún número considerable de casos por la combinación directa del ión de silicato con cada uno de los insecticidas o fungicidas como era posible obtener con el empleo del cobre.

110



Sin embargo, se halló que se pueden preparar silicatos de cinc que aunque de poco valor fungicida en sí, poseían una acción equilibradora o estabilizante muy fuerte según lo demuestra su incapacidad casi absoluta de producir daño a las plantas cuando se aplican solos y su facultad sobresaliente de proteger contra el daño producido por otros materiales parasiticidas perjudiciales bien conocidos, cuando se mezclan y aplican juntamente con ellos.

115

120

Conforme se describe más adelante, las substancias gelatinosas de silicato de cinc, altamente liofílicas, se precipitaron de disoluciones diluídas que contenían cinc, y se ha observado que los iones

125

de silicato reducen considerablemente el daño a las plantas cuando se incorporan a preparaciones parasiticidas en las que se utiliza como ingrediente tóxico el plomo, el mercurio, el arsénico, el azufre, etc., y especialmente cuando estos materiales se aplican junto con insecticidas a base de aceite mineral. Esta

130

acción queda demostrada claramente en las tablas de resultados que se dan más adelante.

135

En los casos en que es posible químicamente precipitar el silicato de cinc junto con el parasitocida inorgánico que se desea estabilizar, se consiguen desde luego las ventajas evidentes de una distribución uniforme y haciendo esto se obtienen asimismo otras ventajas. Por ejemplo, se ha hallado que aun en el caso de la composición de silicato de amonio y cobre, que en si es muy estable y produce muy poco daño al follaje cuando se emplea debidamente como fungicida, bien sea en forma de polvo o en suspensión acuosa, se reduce aun más la posibilidad de dañar a la vegetación verde, incorporando cierta proporción de sal soluble de cinc a la disolución de cobre de la que se va a precipitar la substancia gelatinosa (gel) de silicato de cobre compuesto. Se ha observado que este silicato complejo de amonio y cobre y cinc producido de esta manera, constituye una mejora sobre el compuesto de cobre, no sólo por su menor daño a las plantas, sino también por su forma física que contribuye en gran manera a su utilidad.

140



145

El silicato de amonio y cobre cuando se precipita solo, desciende en forma de substancia gelatinosa altamente coloide, que es difícil de filtrar y secar, secándose hasta formar un cristal denso, duro y quebradizo que es difícil de pulverizar, no produce una substancia bastante pulverulenta para emplearla en seco ni es fácil volverla a diluir para aplicarla después en húmedo. Sin embargo, cuando se incorpora al cobre del 5 al 20 por ciento atómico o más de cinc, se obtiene un precipitado muy distinto. Si bien

150

155

160

El silicato de amonio y cobre cuando se precipita solo, desciende en forma de substancia gelatinosa altamente coloide, que es difícil de filtrar y secar, secándose hasta formar un cristal denso, duro y quebradizo que es difícil de pulverizar, no produce una substancia bastante pulverulenta para emplearla en seco ni es fácil volverla a diluir para aplicarla después en húmedo. Sin embargo, cuando se incorpora al cobre del 5 al 20 por ciento atómico o más de cinc, se obtiene un precipitado muy distinto. Si bien

165

todavía muy hidrofílico, el compuesto de cobre y cinc es más floculento, más filtrable y se seca fácilmente hasta formar un sólido blando y semejante a la tiza que se puede moler con facilidad hasta producir un polvo suelto y ligero muy a propósito para aplicarlo en seco y que se dispersa fácilmente en el agua para aplicarlo en forma de rocío.

170

Se ha hallado que existen las mismas relaciones específicas entre un silicato de calcio y cobre y el silicato correspondiente de calcio y cinc y cobre, si bien en un grado ligeramente menor.

175



Con el fin de que se entienda mejor este invento y facilitar su puesta en práctica se darán ejemplos específicos de las diversas composiciones íntimamente relacionadas que se han discutido más arriba, junto con ciertos resultados que indican el orden de magnitud de las ventajas que pueden esperarse.

180

En la preparación de un silicato de cinc que se vaya a emplear mezclado con varios parasiticidas que convenga estabilizar contra el daño al follaje, se le agrega lentamente y con agitación una disolución diluida de silicato de un álcali a una disolución diluida de una sal soluble de cinc hasta obtener una precipitación substancialmente completa, lo que sucederá comúnmente al alcanzarse un valor pH de unos

185

6,8 a 7,5. El carácter del precipitado se puede determinar y mantener dentro de ciertos límites variando la relación o proporción del álcali a la sílice en la disolución precipitante. En general, una proporción elevada de álcali a sílice tenderá a dar al producto un carácter menos liofílico y también un poder equilibrador o estabilizante menor. Los mejores resulta-

190

195

dos generales, particularmente por lo que se refiere a la eficacia de utilización del cinc, se han obtenido cuando se efectúa la precipitación de disoluciones aproximadamente neutras.

200

Puede producirse un material muy activo añadiendo lentamente a 50 partes en peso de sulfato de cinc disuelto en unas 400 partes de agua, una disolución de 140 partes de silicato de sodio ($\text{Na}_2\text{O}:\text{SiO}_2 = 1:3,8$) en 400 partes de agua, manteniéndose todo el tiempo una agitación vigorosa. Si se desea se puede emplear el orden inverso de añadir una sustancia a la otra. Entonces se separa el precipitado en una forma conveniente, se le lava para librarlo de las sales solubles y se conserva en forma de pasta o se seca y se muele para usarlo en lo sucesivo en forma de polvo.

205



210

de emplear el orden inverso de añadir una sustancia a la otra. Entonces se separa el precipitado en una forma conveniente, se le lava para librarlo de las sales solubles y se conserva en forma de pasta o se seca y se muele para usarlo en lo sucesivo en forma de polvo.

215

Puede prepararse un silicato de amonio y cobre y cinc muy satisfactorio del modo siguiente: 175 partes en peso de sulfato de cinc, $\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, y 875 partes de sulfato de cobre, $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, se disuelven en 20.000 partes de agua; a esta disolución se le añade después lentamente 1400 partes de disolución de silicato sódico que contenga 37,6% de sólidos ($\text{Na}_2\text{O}:\text{SiO}_2 = 1:3,22$) y 280 partes de amoníaco de 26° Baumé disuelto en 16.000 partes de agua, continuándose se la agitación vigorosa durante todo el tiempo en que se efectúe la edición de la disolución. La precipitación terminará comúnmente al alcanzarse un valor pH entre 6,8 y 7,2. Después se puede recoger el precipitado y llevarlo de modo que quede libre de sales solubles y entonces se puede conservar bien sea en forma de pasta o secarlo y molerlo hasta formar polvo.

220

se la agitación vigorosa durante todo el tiempo en que se efectúe la edición de la disolución. La precipitación terminará comúnmente al alcanzarse un valor pH entre 6,8 y 7,2. Después se puede recoger el precipitado y llevarlo de modo que quede libre de sales solubles y entonces se puede conservar bien sea en forma de pasta o secarlo y molerlo hasta formar polvo.

225

de pasta o secarlo y molerlo hasta formar polvo.

Este polvo que contiene cobre y cinc posee una ventaja mayor sobre el que contenga cobre solo pues no se atterra ni se endurece durante su almacenaje.

230

Se ha hallado además que se puede preparar un silicato doble de cobre y calcio de buenas propiedades fungicidas que al parecer es muy análogo en muchos sentidos al silicato de amonio y cobre que se ha descrito previamente, pero que posee una marcada ventaja sobre este último, debido a su coste bastante más bajo.

235



Las propiedades de este material se pueden variar cambiando la alcalinidad del silicato que se utilice y la proporción entre el silicato y el calcio.

240

De la teoría que se acaba de presentar se deduce que se podrán mejorar las conocidas preparaciones de Burdeos que contienen cobre y calcio, incluyendo algún silicato. Esto se ha comprobado, encontrándose que el grado de mejora se halla substancialmente en proporción a la cantidad de silicato que se incluya. Se ha observado, sin embargo, que si se provoca la precipitación en cierta forma, resulta un material superior que al parecer es un verdadero compues-

245

to de silicato de cobre y calcio y no un precipitado mezclado solamente. Este resultado se efectúa precipitando primeramente el silicato de calcio y después añadiendo inmediatamente a la suspensión una disolución de una sal de cobre soluble y agitándolas hasta establecer el equilibrio. De este modo se observará cobre equivalente al silicato y a la cal, y se obtendrá un material con contenido de cobre relativamente muy elevado.

250

255

Este resultado se efectúa precipitando primeramente el silicato de calcio y después añadiendo inmediatamente a la suspensión una disolución de una sal de cobre soluble y agitándolas hasta establecer el equilibrio. De este modo se observará cobre equivalente al silicato y a la cal, y se obtendrá un material con contenido de cobre relativamente muy elevado.

260

Si bien este material es mucho menos apto a producir grave daño al follaje que ningún otro fungicida de cobre conocido excepto el de silicato de cobre y amonio descubierto recientemente, sin embargo, se le puede estabilizar aún más incorporando una proporción de cinc equivalente a entre el 5 y el 20 por ciento del cobre.

265

270



275

Puede prepararse una preparación típica que se ha encontrado muy deseable en todos sentidos, de la manera siguiente: Se mezclen, agitando vigorosamente, 74 partes en peso de cal y 1500 de disolución de silicato sódico que contenga 31,1% de materia sólida con una relación de $\text{Na}_2\text{O}:\text{SiO}_2$ igual a 1:3,86, en 2000 partes de agua. A la suspensión del silicato cálcico insoluble así formado se le puede añadir entonces una disolución de 415 partes de sulfato de cobre, $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, y 100 partes de sulfato de cinc, $\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, en 800 partes de agua. Después de agitarlo todo bien se recoge el precipitado por cualquier medio apropiado y se lava o no según convenga. Se observará que contiene cobre, cinc, calcio y silicato en combinación compleja, hallándose el cobre y el cinc en una relación atómica del 5:1 aproximadamente.

280

285

Es evidente que ciertos equivalentes de los materiales que se han expuesto aquí constituyen parte de este invento. Por ejemplo, se encontrará que el aluminio y el hierro son hasta cierto punto los equivalentes del cinc en estas preparaciones, mientras que como un radical estabilizante y equilibrador el aluminato (AlO_2) es materialmente un equivalente del silicato.

290

Puede tenerse una idea de las ventajas

inherentes a este invento haciendo referencia a los resultados de experimentos relacionados en las tablas o cuadros siguientes:

I. Habas de Lima

295

(Phaseolus lunatus)

Materiales Tanto por ciento y grado del
para daño ocasionado al folla-
rociar* je

Ninguno Ligero Grave

300

1. Arseniato de plomo,

suspensión 1:200

59

36

5

2. Emulsión al 1% de
"aceite de verano"

(Summer Oil)

95

5

0

305

3. 1 y 2 combinados

0

4

96

4. #3 + silicato de

Cu-NH₄ al 1:400

28

54

18

5. #3 + silicato de

Cu-Zn-NH₄ al 1:400

54

36

10

310

6. #5 + silicato de

cinc al 1:400

91

9

0

II. Fréjoles trepadores

Materiales

Tanto por ciento y grado

para

del daño ocasionado al

315

rociar*

follaje

NingunoLigeroGrave

1. Arseniato de plomo,

suspensión 1:200

21

40

39

2. #1 + Emulsión de

aceite al 1%

0

10

90

320

3. #2 + Silicato de

Cu-NH₄ al 1:400

10

13

77

4. #3 + Silicato de
cinc al 1:400 70 27 3

325

III. Melocotones

Materiales para rociar*	Quemadura relativa de las hojas
Caldo o mezcla bordelés 1-3-50	90
330 Silicato de Cu-Ca	35



* Los símbolos químicos se emplean aquí como abreviaturas y no para denotar determinadas fórmulas químicas.

335

De esto se destacan dos puntos claramente: el efecto pronunciado estabilizante y protector del radical de silicato en general y la aun mayor actividad específica del silicato de cinc en el mismo sentido. Una ventaja especial inherente a las composiciones de silicato de amonio y cobre y cinc, las de silicato de cobre y calcio y las de silicato de calcio y cobre y cinc que aquí se describen, consiste en su contenido relativamente elevado de cobre por unidad de volúmen. Esta característica es de especial utilidad en pulverizaciones en las que se desee combinar la actividad fungicida del cobre y las propiedades insecticidas de las emulsiones de aceites minerales o petróleo. Conforme es bien conocido en este arte, las preparaciones de cobre empleadas hasta ahora, como son el caldo o mezcla bordelesa, son tan voluminosas que cuando se emplean en cantidades eficaces absorben tanto aceite que afectan sensiblemente su activi-

340

345

350

355 dad. Este efecto indeseable queda reducido tan considerablemente con las composiciones que aqui se describen, las que contienen de 2 a 4 veces tanto cobre por unidad de masa como el caldo bordelés, que ya no tiene importancia.

360 El enorme número de variaciones en las combinaciones que se pueden efectuar con el fin de realizar estas ventajas podrán apreciarlo fácilmente los peritos en la materia por los pocos ejemplos específicos que se han dado. Todas estas combinaciones en las

365 que se emplea el silicato o su equivalente en forma insoluble en el agua para estabilizar substancias parasiticidas distintas de los compuestos de cobre, o en las que se emplee el silicato de cinc o su equivalente, bien sea precipitado o mezclado con algún material parasitocida, con el fin de impedir el daño a la vegetación en desarrollo, se han de considerar como parte de este invento y comprendidas en el alcance de las reivindicaciones siguientes:



---- N O T A ----

370 Los puntos de invención propia y nueva, que se presentan para que sean objeto de esta Patente de VEINTE años, son los siguientes:

375 1º. - Un procedimiento para hacer composiciones parasiticidas que contienen elementos de actividad parasitocida que son perjudiciales para el desarrollo de la vegetación cuando son de forma soluble en el agua, que comprende la etapa de incorporar un
380 producto estabilizador y equilibrador insoluble en el agua para los iones de hidrógeno, en un compuesto in-

soluble en agua del elemento activo.

385

2º. - Un procedimiento para hacer composiciones parasiticidas de acuerdo con lo reivindicado en el punto 1º, en el que el elemento de actividad parasiticida es el cobre.

390

3º. - Un procedimiento para hacer composiciones parasiticidas de acuerdo con lo reivindicado en el punto 1º, en el que el producto estabilizador y equilibrador para los iones de hidrógeno es un silicato metálico insoluble en el agua.

395

4º. - Un procedimiento para hacer composiciones parasiticidas de acuerdo con lo reivindicado en el punto 3º, en el que el producto estabilizador y equilibrador para los iones de hidrógeno es el silicato de cinc.



400

5º. - Un procedimiento para hacer composiciones parasiticidas de acuerdo con lo reivindicado en el punto 3º, en el que el producto estabilizador y equilibrador para los iones de hidrógeno es el silicato cálcico.

405

6º. - Un procedimiento para hacer composiciones parasiticidas de acuerdo con lo reivindicado en el punto 1º, en el que el producto estabilizador y equilibrador para los iones de hidrógeno es el silicato de cinc y en el que el elemento de actividad parasiticida es el cobre.

410

7º. - Un procedimiento para hacer composiciones parasiticidas de acuerdo con lo reivindicado en el punto 6º, que comprende la etapa de precipitar simultáneamente cinc y cobre como silicato en presencia de amoníaco.

415

8º. - Un procedimiento para hacer composiciones parasiticidas de acuerdo con lo reivindicado en el punto 6º, que comprende la etapa de precipitar silicato cálcico y de reaccionar con él una disolución de una sal de cobre.

420

9º. - Un procedimiento para hacer composiciones parasiticidas de acuerdo con lo reivindicado en el punto 1º, en el que el producto estabilizador y equilibrador para los iones de hidrógeno es el silicato de cinc y en el que el elemento de actividad parasiticida es el arsénico.

1935
425

430

10º. - Un procedimiento para hacer composiciones destructoras de parásitos.

Tal y como se ha descrito en la Memoria que antecede y con los fines que se han especificado.

Esta Memoria consta de quince hojas escritas por una sola cara.

Madrid, 4 de Febrero de 1935

P. A.

Alberto de Elzaburu

Por Poder

LM/