

184085

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



184085

por "PROCEDIMIENTO PARA LA PREPARACION DE COMPUESTOS DE COBRE BASICOS EN FORMA ACUOSA, ALTAMENTE DISPERSA", a favor de la firma suiza CIBA Société Anonyme, domiciliada en Basilea (Suiza).

MEMORIA DESCRIPTIVA

- Es conocida la transformación en forma altamente dispersa del oxiclорuro cúprico peptizable, preparado por mezcla de hidróxido cúprico recién precipitado con la suficiente cantidad de ácido clorhídrico, mediante mezcla con más de la misma cantidad de substancia seca a base de lejía residual de celulosa de sulfito,
5. referida al cobre existente en el oxiclорuro cúprico . (Compárese la patente británica N  392.556) . La preparación así obtenida es calificada, debido a su buena aptitud de dispersión, o respectivamente, a causa de su elevado grado de dispersidad, como muy
10. adecuada para la preparación de caldos de pulverización fungicidos, altamente eficaces. No obstante, presenta el inconveniente transcedental de suministrar depósitos de pulverización que resultan en alto grado inestables a la acción de la lluvia.
- Ahora bien se ha encontrado que se pueden preparar compuestos
15. de cobre básicos en forma hidratada, altamente dispersa, que



12

resultan eminentemente adecuados para la preparación de caldos de pulverización que proporcionan depósitos muy sólidos a la lluvia, si se mezclan íntimamente compuestos de cobre básicos, insolubles en el agua que estén presentes en forma finisimamente dispersada y, desde la fabricación en estado todavía húmedo, con

5. a lo sumo la cantidad media de medios de peptización, referida al cobre existente en el compuesto de cobre.

Los compuestos de cobre básicos, insolubles en el agua, a emplear como productos de partida, pueden obtenerse, en general, de modo que se transforman soluciones acuosas de sales de cobre inorgánicas con agentes de precipitación adecuados que fijan ácidos, bajo tales condiciones que los compuestos de cobre básicos se precipitan en forma finisimamente dispersada. Las condiciones de precipitación, como se desprende de los Ejemplos que se facilitan, a continuación, pueden variar ampliamente según la solución de sales de cobre empleada y el agente de precipitación aplicado.

10. En general, resulta favorable introducir el agente de precipitación en la solución de sales de cobre a precipitar, llevar a cabo las precipitaciones a temperaturas por debajo de 40° C., filtrando los

15. compuestos de cobre básicos que se han formado lo más pronto posible después de terminada la precipitación, y separar las sales por lavado a fondo que se han originado en la transformación, puesto que las precipitaciones libres de, o respectivamente pobres en, sales resultan mejor peptizables que las que acusan un marcado contenido de sales. Hay que evitar el secado de los compuestos de

20. cobre obtenidos, ya que de lo contrario apenas son transformables en la forma altamente dispersa. Por esta razón, han de separarse los compuestos de cobre precipitados, cuidadosamente, por soplo o absorción, después de la filtración; si hace falta un almacenamien-

25. to, antes de la mezcla con los medios de peptización, entonces debe

30.

184085



efectuarse de modo que no pueda producirse un secado.

Con arreglo a este método operatorio, se originan los compuestos de cobre básicos, directamente de las sales de cobres solubles, lo cual representa, en comparación con el procedimiento de dos fases hasta el presente conocido para el oxiclорuro cúprico según la patente británica mencionada al principio, una simplificación importante y una esencial economía en productos químicos.

Como sales de cobre inorgánicas, solubles en el agua, pueden emplearse las sales de cobre usualmente conocidas, como el nitrato cúprico, sulfato cúprico y, especialmente, el cloruro de cobre. Asimismo, se pueden emplear sales de cobre, difícilmente/hasta insolubles en el agua, cuya hidrosolubilidad es intensamente aumentada en presencia de otras sales más, como vg. el cloruro cuproso, en presencia de cloruro sódico.

Como medios de precipitación adecuados que fijan ácidos, pueden utilizarse tanto los compuestos hidrosolubles, de reacción alcalina, como los hidróxidos y carbonatos alcalinos, ante todo el hidróxido sódico, hidróxido potásico, carbonato sódico, carbonato potásico, como también combinaciones difícilmente o insolubles en el agua, de reacción alcalina, como el hidróxido cálcico, carbonato cálcico, óxido magnésico, o carbonato magnésico. Al efecto ha de elegirse el agente de precipitación de modo que en la transformación no se formen, aparte de las combinaciones de cobre básicas, las sales insolubles en el agua.

La peptización de los compuestos de cobre básicos es lograda por mezcla íntima con el medio de peptización. Para este efecto, resulta apropiado un molino de bolas; pero se pueden utilizar asimismo los aparatos de funcionamiento continuo, como molinos de martillo. Como medios de peptización, se han mostrado adecuadas las materias que comunican a los compuestos de cobre a dispersar,

184085



o una carga negativa, o positiva. Las materias de la indole reseñada en primer lugar, son los medios de peptización anionac-
tivos como vg. productos de transformación de elevado peso molecu-
lar que se forman por condensación de ácidos naftalinsulfónicos
5. con formaldehído y, de una manera particular, la lejía residual
de celulosa de sulfito, convenientemente en forma fermentada. De
emplearse compuestos anionactivos resulta ventajosa la adición de
combinaciones de reacción alcalina, por ejemplo de lejía de sosa.
A los medios de peptización que comunican a los compuestos de

10. cobre a dispersar una carga positiva, pertenecen los ácidos mono-
valentes, adecuados como vg. el ácido clorhídrico, o ácido acético,
o las sales de reacción ácida de tales ácidos como vg. el cloruro
cúprico, cloruro de aluminio, cloruro férrico, y similares.

15. La cantidad de los medios de peptización puede variar dentro
de amplios límites, según el medio empleado, si bien debe importar,
referida al cobre existente en el compuesto de cobre, a lo sumo
la cantidad media. La proporción del cobre existente en el compues-
to de cobre básico, con el medio de peptización puede variar, por
ejemplo entre 1 : 0,01 y 1 : 0,475. Indudablemente, resulta
20. sorprendente que sea posible, contrariamente a los datos que hasta
el presente se ha venido conociendo en la literatura, llegar a
preparaciones de cobre altamente dispersas, con cantidades tan
reducidas de medio de peptización.

25. A las nuevas preparaciones se pueden mezclar, asimismo, antes
o después, pero de preferencia durante la peptización, aún materias
adicionales. Entran en consideración como tales, las substancias
de acción fungicida, o insecticida, como azufre, 2,4-dinitrotiocia-
nógenobenzol, 4,4'-dicloro-difenil- ω -triclorometilmetano, y simi-
lares, además, medios de humectación, derivados de la celulosa,
30. cargas, o medios de marcar como caolín y creta. Como sea que cier-

184085



12

184085

tas substancias adicionales son aptas para coagular particulas altamente dispersas, cargadas positiva o negativamente, tiene que tenerse en cuenta en la eleccion de las mismas la carga de particulas de los compuestos de cobre. Por ejemplo, resultan bien adecuados, los medios de humectacion del tipo de los sulfonatos de naftalina alquilizados, para ser mezclados a dispersiones que contienen compuestos de cobre cargados negativamente; la mezcla a dispersiones que contienen compuestos de cobre cargados positivamente, no resulta indicada, ya que por ello puede ser facilmente causada una coagulacion. Por otra parte, resultan bien adecuados como adiciones a dispersiones cargadas positivamente, los compuestos cationactivos como vg. el sulfometilato metilamonico de la monooleil-dietil-etilendiamina, si bien entran menos en cuenta para las dispersiones cargadas negativamente. La metilcelulosa puede ser mezclada tanto a las dispersiones cargadas positivamente como, asimismo, negativamente, sin influir en el grado de dispersidad, siempre que las preparaciones contengan lo menos posible sales, como cloruro sodico, o cloruro calcico.

Las nuevas preparaciones resultan eminentemente apropiadas para la proteccion de las plantas; por su dilucion con agua, se forman unos caldos de pulverizacion que contienen el cobre, a consecuencia de la dispersion extraordinariamente fina en una forma fungicida altamente eficaz. Los depositos que se originan en las plantas en la pulverizacion, resultan de un modo sorprendente estables a la lluvia, teniendo, a consecuencia de ello, una extraordinaria accion duradera.

El grado de dispersidad de las nuevas preparaciones puede verificarse por analisis de sedimentacion en la centrifugadora, del modo siguiente:

La prueba a analizar es diluida con agua destilada a un conte-



184085

nido de un 0,8 % de cobre. De é llo se centrifugan aproximadamente 50 cm³, durante 10 minutos, a 1000-2500 revoluciones por minuto (en la centrifugadora en rotación, importa la distancia entre el eje y el nivel superior de la dispersión a analizar 6 cm., entre el eje y el nivel inferior 14 cm.), después de lo cual se separa mediante pipeta 25 cm³ de la solución coloidal sobresaliente, determinándose el cobre que contiene, vg., por titulación volumétrica. Por determinación del contenido de cobre de 25 cm³ de una prueba sacada antes del centrifugado, se puede calcular el porcentaje del cobre dispersado coloidalmente.

Las nuevas preparaciones, elaboradas según los datos de los Ejemplos siguientes, han sido analizadas con arreglo a este procedimiento, dando los valores detallados a continuación.

Ejemplo Nº	Contenido de Cu en por cientos en peso	Grado de dispersidad, expresado en por cientos del Cu quedado en suspensión después del centrifugado (100 % = conte- nido total de Cu). Durante 10 minutos Centrifugado a	
		1000 Rev./min.	2500 Rev./min.
1	20,7	89	62
2	23,5	98	88
3	24,5	96	86
4	15,0	-	65
5	21,2	84	50
6	18,2	84	50
7	34,5	60	31

EJEMPLO 1.

En un recipiente esmaltado, equipado de agitador y termómetro interior, se amasan 1290 partes en peso de una solución acuosa que contiene 127,2 partes en peso de Cu (2 moles) en forma de cloruro de cobre. La temperatura es mantenida mediante baño maría a 35-40°. Por adición a gotas de 410 partes en peso de lejía de sosa al 30 %, es precipitado todo el cobre en el espacio de 5 horas. La precipitación de oxiclорuro de cobre es filtrado en el

embudo de succión y lavado cuidadosamente 5 veces, cada vez con 200 par-



tes en peso de agua, debiéndose en ello evitar un secado de la precipitación. Se obtiene un residuo de filtración pegajoso, verde intenso, que contiene un 40 % de Cu.

5. 230 partes en peso de este oxiclорuro cúprico hidratado son íntimamente mezcladas con 25 partes en peso de polvo seco de lejía residual de celulosa de sulfito, 180 partes de agua, y 8 partes en peso de lejía de sosa al 30 %, durante 20 horas, en un molino de bolas de porcelana. Se forma una pasta verde, bastante fluida, que contiene oxiclорuro de cobre altamente disperso. Las partículas altamente dispersas son o están cargadas negativamente, lo cual se desprende del detalle de que en la electroforesis de una solución diluida se trasladan al ánodo. La proporción de Cu: medio de peptización importa 1:0,272.

EJEMPLO 2.

15. 69 partes en peso de solución de cloruro cúprico conteniendo 10 partes en peso de Cu son amasadas en un mezclador de madera y mezcladas, en el espacio de 7 horas, con 32 partes en peso de lejía de sosa al 30 %, a cuyo efecto la temperatura es mantenida, por adición de hielo triturado, a 0-5°. En total se consumen 65 partes en peso de hielo. La suspensión verde ya no contiene Cu soluble, y enrojece ligeramente el papel amarillo brillante. Por filtración en una prensa de filtro y lavado a fondo con agua fría, se obtiene una masa verde que contiene un 32 % de Cu. De emplearse en lugar de lejía de sosa, solución de carbonato sódico, se obtiene un residuo de filtración algo más diluido, si bien por lo demás presenta propiedades muy similares.

20. 100 partes en peso de este oxiclорuro de cobre hidratado son íntimamente mezcladas, en un molino de bolas de porcelana, con 35 partes en peso de agua que contiene 0,75 partes en peso de cloruro cúprico cristalizado. Se origina una pasta verde, tixótrona, que

30.

184085



12 JUN 1956

contiene oxiclорuro de cobre muy altamente coloidal; las partículas coloidales están cargadas positivamente, lo cual resulta del sentido de translación en la electroforesis de una prueba diluida con agua destilada.

5. Una preparación semejante se obtiene si se adicionan, en vez de 0,75 partes en peso de cloruro cúprico cristalizado, 1 parte en peso de ácido clorhídrico al 32 %, a las 35 partes en peso de agua.

La proporción de Cu : medio de peptización importa 1:0,01.

EJEMPLO 3.

10. 100 partes en peso del residuo de filtración de la prensa de filtro, descrito en el Ejemplo 2, conteniendo un 32 % de Cu, son homogéneamente dispersadas con 30 partes en peso de agua y 0,5 partes en peso de ácido acético glacial, en un molino de bolas de porcelana. Se va originando una pasta de color verde intenso, que
15. contiene partículas de oxiclорuro cúprico cargadas positivamente en dispersión altamente dispersa. Por dilución con agua destilada se obtienen dispersiones de notable dispersidad.

La proporción de Cu : medio de peptización importa 1:0,0156.

EJEMPLO 4.

20. En un mezclador de madera son amasadas 100 partes en peso de solución de cloruro de cobre, conteniendo 20 partes en peso de Cu, con 100 partes en peso de hielo triturado. Se introducen, en el espacio de veinte minutos, 73 partes en peso de lechada de cal, conteniendo 17,5 partes en peso de hidróxido cálcico, adicionando
25. simultáneamente aún el hielo suficiente para mantener la temperatura por debajo de 0°. Se forma una suspensión verde que no enrojece el papel de fenolftaleína. El producto de filtración de una prueba filtrada, no se vuelve azul con amoníaco, habiendo quedado por consiguiente separado por precipitación todo el cobre.

30. La suspensión del oxiclорuro de cobre así precipitado, es amasa-

184085



da aún durante tres horas, y seguidamente filtrada en una prensa de filtro, lo cual requiere aproximadamente 5 horas. El precipitado es lavado durante 15 horas, y seguidamente separado durante 2 horas por soplo. Se obtienen 105 partes en peso de una masa blanda, verde, que contiene un 19 % de Cu.

36,8 partes en peso de este oxiclورو de cobre hidratado correspondientes a 7 partes en peso de Cu, son molidas con 3,3 partes en peso de lejía residual de celulosa de sulfito conteniendo un 50 % de residuo seco, y 6,5 partes en peso de agua que contiene 0,1 parte en peso de hidróxido sódico, en un molino de grés durante 8 horas. Se forma una pasta verde, viscosa, que contiene oxiclورو de cobre altamente disperso.

La mezcla íntima puede asimismo lograrse de manera que se amasa en una caldera amasadora, llevando a cabo posteriormente una homogeneización en un molino de martillo de paso.

La proporción de Cu : residuo seco de lejía residual de celulosa de sulfito importa 1:0,235.

EJEMPLO 5.

En un recipiente cilíndrico, esmaltado, son amasadas 636 partes en peso de solución de cloruro cúprico conteniendo un 20 % en peso de Cu y 954 partes en peso de agua. Por enfriamiento, mediante baño de hielo, es mantenida la temperatura interior a 0-5°. Después de la adición de 152 partes en peso de creta molida se agita, durante 16 horas. Después de este lapso queda separado por precipitación todo el cobre en forma de oxiclورو de cobre. La suspensión verde, bastante espesa, es filtrada en un embudo de succión, y lavada, según se describe en el Ejemplo 1. Se obtienen 480 partes en peso de un residuo que contiene un 26,5 % de Cu.

377 partes en peso del mismo son íntimamente mezcladas con 95 partes en peso de lejía residual de celulosa de sulfito conteniendo

184085



do un 50 % de residuo seco, en un molino de bolas de porcelana. Se origina una pasta verde claro, bastante fluida, que contiene partículas de oxiclóruo de cobre, cargadas negativamente, altamente dispersas.

5. La proporción de Cu : residuo seco de lejía residual de celulosa de sulfito importa 1:0,475.

La precipitación con creta puede asimismo efectuarse a temperatura ambiente, es decir, a alrededor de 20°C.; en este caso ya queda separado por precipitación todo el cobre al cabo de 2 a 3 horas, como oxiclóruo de cobre.

En lugar de la creta puede asimismo utilizarse el carbonato de magnesio como medio de precipitación.

EJEMPLO 6.-

15. En un cubilete esmaltado, equipado de agitador y termómetro interior, son calentadas a ebullición 900 partes en peso de agua. Después de adicionadas 400 partes en peso de sulfato de cobre cristalizado, se agita hasta que todo quede disuelto. Seguidamente se gradúa la temperatura interior por enfriamiento exterior con un baño de hielo, a 0-5°. Se introducen, dentro de 5 horas, a gotas, 20. 310 partes en peso de lejía de sosa al 30 % en peso. Como sea que la masa se va haciendo bastante viscosa, se adicionan durante la precipitación 200 partes en peso de hielo y 200 partes en peso de agua. Se forma una suspensión verde; un filtrado de prueba aún se 25. tiñe intensamente azul con amoníaco. Se adicionan todavía, a gotas, 14 partes en peso de lejía de sosa al 30 %, agitando durante la noche, y se vuelve a verificar un filtrado de prueba con respecto al Cu: el filtrado se vuelve sólo ligeramente azul con amoníaco. El precipitado es separado por filtración en un embudo de succión, y cuidadosamente lavado con agua. Se obtiene un residuo de filtra- 30. ción pastoso, verde, que consiste de sulfato de cobre básico, húmedo,

184085



con un contenido de un 24,2 % de Cu.

186 partes en peso de este sulfato de cobre básico, precipitado, son convertidas en un molino de bolas de porcelana con 12 partes en peso de residuo seco de lejía residual de celulosa de sulfito, 45 partes en peso de agua, y 4 partes en peso de lejía de sosa al 30 %, en una pasta homogénea. Se obtiene una preparación que contiene sulfato de cobre básico, cargado negativamente, altamente disperso. La proporción de Cu: medio de peptización importa 1:0,27.

10. EJEMPLO 7.-

En un matraz con tubo de entrada de gas y refrigerante de reflujo, son agitadas durante media hora, por introducción de nitrógeno, 52 partes en peso de limaduras de cobre, 300 partes en peso de sal común y 700 partes en peso de agua, y liberadas del oxígeno del aire. Después de la adición de 347 partes en peso de solución de cloruro de cobre que contiene un 14,5 % de Cu, se calienta bajo nitrógeno el tiempo suficiente a 90-100° hasta que se forme una solución de un color ligeramente parduzco, que contiene aún sólo cobre monovalente en forma de cloruro cuproso. Después de acidificar con ácido clorhídrico, se decanta, siempre en atmósfera de nitrógeno, de poco metal de cobre remanente en un matraz agitador. Se añade, a gotas, bajo enfriamiento con un baño de hielo, en el espacio de 4 horas, la suficiente cantidad de lejía de sosa al 30 % para que la masa reaccional se vuelva alcalina a la fenolftaleína. El óxido cuproso amarillo parduzco precipitado, seguidamente es absorbido en embudo de succión y lavado cuidadosamente seis veces, con cada vez 100 partes en peso de agua, teniéndose cuidado de que el precipitado no pueda secarse. Se obtienen 216 partes en peso de óxido cuproso húmedo, que es molido durante 16 horas en un molino de bolas con 60 partes en peso de lejía residual de celulosa de sulfito conteniendo

184085



un 50 % de residuo seco, y con 3 partes en peso de lejía de sosa con un peso específico de 1,33.

Se obtiene una pasta amarilla parduzca, fluída, que contiene óxido cuproso altamente disperso.

5. Como es natural, queda sobreentendido que la protección que se recaba para la invención, no queda limitada a los ejemplos de ejecución práctica indicados en la descripción, pues la protección se extiende a todas aquellas formas equivalentes de ejecución basadas en la solución lograda por el invento.

N O T A

10. Hecha la descripción del presente invento, se hace constar que esta solicitud se acoge a los derechos de prioridad de la patente Nº 23.789, depositada en SUIZA en fecha 13 de Junio de 1947, y se declaran como nuevas y de propia invención, las siguientes reivindicaciones:
15. 1ª.- Procedimiento para la preparación de compuestos de cobre básicos en forma acuosa, altamente dispersa, caracterizado esencialmente por el hecho de mezclar íntimamente compuestos de cobre básicos, insolubles en el agua, que están presentes en forma finísimamente dispersada y, desde la fabricación en estado todavía húmedo,
20. con a lo sumo la media cantidad de los medios de peptización, referida al cobre existente en el compuesto de cobre.
- 2ª.- Procedimiento según la reivindicación 1ª, caracterizado por el hecho de emplear como compuesto de cobre el ~~oxígeno~~ óxido de cobre.
25. 3ª.- Procedimiento según las reivindicaciones 1ª y 2ª, carac-

184085



terizado por el hecho de emplear como medios de peptización tales materias que comunican a los compuestos de cobre a dispersar, una carga negativa.

5. 4ª.- Procedimiento según las reivindicaciones 1ª-3ª, caracterizado por el hecho de emplear como medio de peptización, la leña residual de celulosa de sulfito.

10. 5ª.- Procedimiento según las reivindicaciones 1ª y 2ª, caracterizado por el hecho de emplear, como medios de peptización, las materias que comunican, a los compuestos de cobre a dispersar, una carga positiva.

15. 6ª.- Procedimiento según las reivindicaciones 1ª, 2ª y 5ª, caracterizado por el hecho de utilizar, como medios de peptización, adecuados ácidos monovalentes, o las sales de reacción ácida de tales ácidos.

20. 7ª.- Procedimiento para la preparación de compuestos de cobre básicos en forma acuosa, altamente dispersa, caracterizado esencialmente porque para su utilización como medios para combatir parásitos, se emplean preparaciones que consisten de compuestos de cobre básicos, altamente dispersos, agua, y medios de peptización, a cuyo efecto el contenido en medios de peptización tiene, a lo sumo, la mitad del contenido en cobre.

25. 8ª.- Procedimiento para la preparación de compuestos de cobre básicos en forma acuosa, altamente dispersa, caracterizado por el hecho de que para la preparación de compuestos de cobre básicos, insolubles en el agua, hidratados, peptizables, se transforman soluciones acuosas de sales de cobre inorgánicas con agentes de precipitación adecuados que fijan ácidos, bajo tales condiciones que las precipitaciones segregadas, lavadas y existentes en estado todavía húmedo, puedan convertirse, por mezcla íntima con medios de peptización, en forma altamente dispersa.

30.

184085



9ª.- Procedimiento según la reivindicación 8ª, caracterizado por el hecho de utilizar, como sal de cobre, el cloruro de cobre.

10ª.- Procedimiento según las reivindicaciones 8ª y 9ª, caracterizado por el hecho de utilizar como medios que fijan ácidos, los hidróxidos alcalinos, o alcalinotérreos.

5.

11ª.- Procedimiento según las reivindicaciones 8ª y 9ª, caracterizado por el hecho de emplear, como medios que fijan ácidos, los carbonatos alcalinos, o alcalinotérreos.

12ª.- Procedimiento para la preparación de compuestos de cobre básicos en forma acuosa, altamente dispersa.

10.

Según se describe y reivindica en la presente memoria descriptiva, que consta de catorce hojas, foliadas y escritas a máquina por una sola cara.

Madrid, a 12 de Junio de 1948.-

CIBA Sociéte Anonyme.-

15.

p.a. JAIME ISERN

D. D.

184085