

228560



1956

P. 14.574.-

228560

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 FISON'S PEST CONTROL LIMITED, entidad británica, establecida en Bourn, Cambridgeshire, Inglaterra, por:

" UN PROCEDIMIENTO PARA LA PRODUCCION DE UNA PREPARACION FUNGICIDA "

=====

Esta invención se refiere a nuevas preparaciones fungicidas que contienen una sal de cobre básica y a la fabricación de dichas preparaciones.

La invención proporciona una nueva preparación fungicida que comprende partículas de carbonato de metal alcalino-térreo recubierta cada una con una película continua de una sal de cobre básica, fungicida.

El término "metal alcalino-térreo" tal como se emplea aquí quiere significar magnesio, calcio, estroncio o bario únicamente.

De acuerdo con la invención, las nuevas preparaciones fungicidas se obtienen tratando una solución acuosa de una sal cúprica soluble en el agua con una cantidad de carbonato de me-



228560

tal alcalino-térreo finamente dividido superior a la requeri-
da para transformar la sal cúprica en la correspondiente sal
básica, con el fin de formar una suspensión acuosa de partí-
culas de carbonato de metal alcalino-térreo revestida cada
5 una con una película continua de una sal de cobre básica, fun-
gicida.

El carbonato de metal alcalino-térreo durante
este tratamiento sirve tanto de agente alcalino precipitante o
como de soporte para el compuesto de cobre precipitado, el
10 exceso a usar se debe calcular de acuerdo con el contenido
de cobre deseado en el producto final, que es de 1% a 20%
de cobre en las clases comerciales usuales.

La suspensión acuosa de partículas recubiertas
se puede emplear como tal como líquido de pulverización, pre-
15 feriblemente después de la adición de un agente de pegajosi-
dad y/o un agente de suspensión y/o un agente humectante.
Preferiblemente, sin embargo, las partículas recubiertas se
separan de la suspensión acuosa y se lavan. Las partículas
lavadas se transforman luego con agua en una pasta o suspen-
20 sión concentrada, preferiblemente con adición de un agente
de pegajosidad y/o un agente de suspensión y/o un agente
humectante. Esta pasta o suspensión concentrada puede diluir
se fácilmente con agua cuando sea preciso para usarla como
líquido de pulverización.

25 En otra realización de la invención las partí-
culas de carbonato de metal alcalino-térreo recubiertas con
la sal de cobre básica se recuperan en forma seca de la sus-
pensión acuosa en la cual se forman primeramente y se usan



228560

como polvo para espolvorear. Este polvo fluye libremente sin obturar las toberas y no se separa en porciones de diferente contenido de cobre bajo la acción aventadora del espolvoreador o pulverizador.

5 Con polvos recubiertos de cobre como los que se acaban de describir, ha sido posible rebajar considerablemente la cantidad de Cu por unidad superficial necesaria para mantener a raya eficazmente un ataque de hongos. La aplicación de dosis bajísimas de Cu por unidad superficial se puede efectuar de dos maneras diferentes; bien rebajando el contenido de Cu del polvo recubierto de cobre o bien rebajando la cantidad de polvo recubierto extendido por unidad de superficie.

10

 El primer procedimiento es bastante factible pues no es difícil fabricar un polvo recubierto de muy bajo contenido de Cu (por ejemplo de 1 % contra el usual 4 %) utilizándolo, en el proceso, un exceso correspondiente mayor de carbonato alcalino-terreo, pero, con el fin de reducir la mezcla reaccionante a polvo seco, será necesario quitar una gran parte del agua por secado, lo que hace la fabricación onerosa y costosa.

15

20

 Si se escoge la otra alternativa, es decir, si se intenta usar un polvo recubierto de un contenido de Cu aproximadamente como el usual (p.ej. 4 %) y extenderlo sobre la tierra a una proporción por unidad de superficie muy inferior a la usual (es decir, de 0,45 kg. en lugar de 2,2kg.) se presenta otro obstáculo. En la mayoría de las máquinas de espolvoreado o pulverización de tipo conocido, el flujo

25



228560

de polvo no se puede regular a voluntad por bajo de un cierto límite que es aproximadamente de unos 2,2 kg. por 0,40 ha. Una nueva regulación o estrangulación, o interrumpiría del todo el flujo de polvo o conduciría a una salida de éste desigual y a menudo interrumpida.

Se ha visto que ambas dificultades se pueden superar preparando primero un polvo recubierto de contenido de cobre superior al destinado a ser aplicado al terreno, como se ha descrito antes, y diluyendo el polvo mecánicamente con un soporte sólido finamente dividido hasta alcanzar el bajo contenido de cobre deseado.

Según esto, esta realización de la presente invención proporciona un método mejorado de fabricación de un polvo fungicida que consiste en tratar la solución acuosa de una sal cúprica soluble en el agua con una cantidad de carbonato de metal alcalino-térreo finamente dividido superior de preferencia solo moderadamente, a la requerida para transformar la sal cúprica en la correspondiente sal básica con el fin de formar una suspensión acuosa de partículas de un carbonato de metal alcalino-térreo cada una de ellas revestida con una película continua de una sal de cobre básica, fungicida; recuperar las partículas revestidas en forma de polvo seco desde la solución y diluir el polvo mezclándole íntimamente con un diluyente sólido finamente dividido, y preferiblemente con una cantidad de un diluyente sólido inerte, finamente dividido, suficiente para producir un volumen de polvo bastante grande para ser extendido uniformemente por una máquina espolvoreadora o pulverizadora a una proporción deseado de cobre por unidad superficial.



228560

Esta realización de la invención proporciona también un polvo fungicida mejorado que comprende partículas de un carbonato de metal alcalino-terreo cada una de ellas recubierta con una película continua de una sal básica fungicida estando dichas partículas íntimamente mezcladas con las partículas de un diluyente sólido finamente dividido. El diluyente se muele preferiblemente a aproximadamente el mismo tamaño de partícula que el de las partículas revestidas y, preferiblemente también, tiene un peso específico y peso a granel comparable a los del material revestido. Se pueden usar diluyentes en polvo conocidos tales como carbonato cálcico, fosfato cálcico, sílice, talco, caolín, etc.

Se obtienen buenos resultados eligiendo como diluyente el mismo material usado en la reacción por la cual se ha formado el material revestido; por ejemplo, si se hace reaccionar carbonato cálcico precipitado en suspensión acuosa con cloruro de cobre, el material revestido resultante, después de lavado y secado, se puede diluir con la cantidad apropiada de igual clase de carbonato cálcico precipitado para obtener un polvo fungicida del contenido de cobre deseado.

Se pueden añadir pequeñas cantidades de materiales compatibles destinados a mejorar las propiedades de disseminación y de adherencia.

Las preparaciones de esta realización son superiores a las conocidas mezclas mecánicas de compuesto de cobre activo y soporte sólido porque en las primeras el compuesto de cobre activo se esparce en forma de una delgada película



228560

sobre la partícula de soporte y por ella presenta una grandísima superficie activa, en tanto que en las segundas el compuesto de cobre activo forma partículas propias y ofrece una superficie activa, mucho mas pequeña.

5 La ventaja de los polvos de cobre diluidos sobre el polvo revestido sin diluir de contenido de cobre muy bajo estriba en que las nuevas preparaciones hacen posible la aplicación a las cosechas de proporciones extremadamente bajas de cobre sin tener que manejar cantidades pesadas de diluyente en las fases húmedas del proceso. El mezclado en seco del polvo revestido original con el diluyente no es preciso que se haga en el lugar en que se vaya a extender la preparación terminada, lo cual puede tener la ventaja adicional de ahorrar los gastos de transporte del diluyente.

10

15 El polvo seco, particularmente el polvo sin diluir, no necesita forzosamente aplicarse por espolvoreado sino que puede igualmente agitarse con agua para formar una suspensión acuosa, preferiblemente con adición de un agente pegajoso y/o un agente de suspensión y/o un agente humectante. Los agentes humectantes que pueden mencionarse comprenden los sulfonatos de alcarilo y los productos de condensación de fenoles de alquilo con oxiglicoles de poli-etileno.

20

25 Son agentes de suspensión o desfloculantes apropiados el trifosfato sódico, los polifosfatos tales como el polimetafosfato sódico y los productos de condensación de formaldehído y naftaleno sulfonados tales como los que se venden bajo el nombre comercial "Belloid T.D." (marca registrada) por Geigy. Son agentes adecuados de pegajosidad



228560

que poseen por si mismos ciertas propiedades humectantes y suspensores, los residuos o desechos de celulosa al sulfito, los éteres de celulosa solubles en el agua tales como los que se venden bajo el nombre comercial de "Cellofas A" (marca registrada) por la Imperial Chemical Industries Limited, la sal sódica del ácido celulosa-glicólico, por ejemplo el material que se vende bajo el nombre comercial "Cellofas B" (marca registrada) por la Imperial Chemical Industries Limited, los caseinatos tales como el caseinato sódico, la dextrina, la gelatina, el almidón solubles y la cola animal.

Entre las sales de cobre solubles apropiadas para el proceso de la invención figuran el cloruro, el sulfato, el nitrato y el acetato cúpricos. El carbonato cálcico es el carbonato alcalino-térreo más barato y más fácil de conseguir. La caliza molida y la creta molida, por ejemplo la calidad conocida por "Creta Preparata", son adecuadas, como lo son tambien el carbonato precipitado de soluciones de cloruro cálcico con carbonato sódico, o el material obtenido en el ablandamiento del agua por el proceso de tratamiento del agua que contiene bicarbonato cálcico con cal; este material comprende el precipitado obtenido que consiste principalmente en carbonato cálcico con cantidades variables aunque pequeñas de carbonato magnésico y que, al secarse, da un material de tamaño de partícula uniforme que fluye y se dispersa fácilmente. Todos estos materiales deben, si es necesario, molerse previamente hasta una finura tal que el 90% atraviese un tamiz de 200 mallas I.M.M. Otros materiales adecuados son el carbonato magnesico precipitado, la magnesita molida, la dolomita y el carbonato bórico.



228560

El proceso no requiere ningún aparato químico complicado. Por ejemplo, cuando se usa cloruro de cobre y carbonato cálcico, la reacción se puede realizar en una tina abierta con un agitador eficaz, preferiblemente echando la solución de sal de cobre en un lodo de carbonato cálcico y agua. El anhídrido carbónico se desprende y no se necesita calentamiento exterior alguna; la mezcla se calienta por el calor que se desprende en la reacción. Puede que se precise una refrigeración temporal para controlar la reacción, cuyo final viene indicado por el cese del desprendimiento de anhídrido carbónico y por el cambio de color de la fase líquida.

Quando la sal de cobre soluble es el sulfato, se forma sulfato cálcico en la reacción el cual tiende a cubrir parcialmente la superficie del carbonato cálcico y con ello a retardar el proceso o incluso a pararlo. Esto se puede evitar manteniendo la temperatura durante la reacción en 60°C. o mas alta. El sulfato calcico formado sedimenta junto con el precipitado de cobre y actúa de soporte además del exceso de carbonato cálcico.

Algunas otras sales de cobre puede que tambien requieran un cierto calentamiento de la mezcla para dar comienzo a la reacción.

La suspensión resultante de la reacción se puede convertir de diversas maneras en un polvo seco. Las aguas madres se pueden separar, por ejemplo por decantación o por filtración, seguida, cuando se usa cloruro de cobre en la reacción, de lavado de la fase sólida hasta que quede libre de cloruro cálcico el cual haría higroscópico el producto final. El cloruro, en lugar de separarse por lavado, se puede transformar



228560

5 en sulfato inocuo por adición de un sulfato de metal alcalino a las aguas madres o a las aguas de lavado. La torta de filtración puede luego secarse por cualquiera de los métodos conocidos pero hay que tener cuidado en todos los casos de mantener la temperatura de secado por debajo de 110°C. a fin de impedir la deshidratación de la sal de cobre básica.

10 Otro modo de preparar la suspensión consiste en secarla en junto, es decir, sin separación previa del sedimento de las aguas madres. Este método, por supuesto, deja todos los constituyentes no volátiles del líquido en el producto final, siendo incluso más importante aquí que en el procedimiento descrito antes que todo el cloruro cálcico contenido en el líquido se transforme en sulfato antes del secado. Es preferible el secado en película porque proporciona un polvo muy fino sin molienda.

15 Los ejemplos siguientes se dan para ilustrar el proceso de la presente invención.

Ejemplo 1

20 Se mezclaron 440 kg. de creta precipitada con 909, litros de agua en unavasiija abierta para formar un lodo diluído y se agregaron a esto 227, litros de una solución acuosa que contenía 57,60 kg. de CuCl_2 rápidamente y con agitación mecánica. Se desprendió anhídrido carbónico y después de media hora la reacción era completa, a juzgar por la ausencia de cobre soluble. El lodo resultante se filtró en un filtro de vacío y la torta de filtración se lavó con agua hasta que el filtrado quedó libre de cloruro cálcico.

25 La torta de filtración se seco a 100°C. en un secador de bandeja y se molió en un molino de martillo para ob-



228560

tener 449 kg. de un polvo verde que flue libremente y que contiene 6,1 % de cobre en forma de sal básica.

Ejemplo 2

5 45 kg. de polvo revestido de cobre preparado como en el Ejemplo 1 se mezclaron con 226, kg. de creta precipitada de la misma calidad que la utilizada para hacer el polvo revestido de cobre. Resultó un polvo diluido que contenía aproximadamente 1 % de cobre en forma de sal básica, el cual podría extenderse uniformemente y sin dificultad por una máquina espolvoreadora sobre una cosecha a una proporción de solo 0,028 kg. de cobre por 0,4047 Ha.

10

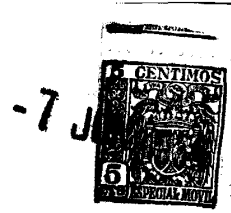
Esta solicitud que corresponde a la presentada en Gran Bretaña, el día 18 de mayo de 1955, bajo el número 14.302/55, se acoge a los beneficios del artículo 51 del vigente Estatuto sobre Propiedad Industrial.

15

- N O T A -

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

- 20 1. Una preparación fungicida que comprende partículas de carbonato de metal alcalino-terreo cada una de ellas recubierta con una película continua de una sal de cobre básica



228560

fungicida.

2. Una preparación fungicida tal como se reivindica en la reivindicación 1, en la que las partículas están presentes en forma de un polvo espolvoreado.

5 3. Una preparación fungicida tal como se reivindica en la reivindicación 1, en la que las partículas están presentes en forma de una pasta con agua.

10 4. Una preparación fungicida tal como se reivindica en la reivindicación 1, en la que las partículas están presentes en forma de una suspensión acuosa.

5. Una preparación fungicida tal como se reivindica en la reivindicación 1, que contiene un agente de suspensión y/o un agente humectante y/o un agente de pegajosidad.

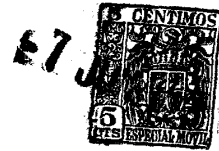
15 6. Una preparación fungicida que comprende partículas de carbonato de metal alcalino-térreo cada una de ellas recubierta con una película continua de una sal de cobre básica, fungicida, intimamente mezclada con las partículas de un diluyente sólido finamente dividido.

20 7. Una preparación fungicida tal como se reivindica en la reivindicación 6, en la que el diluyente es de un tamaño de partícula, de un peso específico y de un peso a granel comparables a los del material recubierto.

25 8. Una preparación fungicida tal como se reivindica en la reivindicación 6 o en la reivindicación 7, en la que el diluyente es carbonato cálcico, fosfato calcico, sílice, talco o caolin.

30 9. Una preparación fungicida tal como se reivindica en cualquiera de las reivindicaciones precedentes 6 a 8, en la que el diluyente es un carbonato de metal alcalino-térreo tal como el que se emplea para preparar las partículas recubiertas.

228560



- 5 10. Un proceso para la producción de la preparación fungicida reivindicada en la reivindicación 1 en el que una solución acuosa de una sal cúprica soluble en el agua se trata con unacantidad de carbonato de metal alcalino-térreo finamente dividido superior a la requerida para transformar la sal cúprica en la correspondiente sal básica, con el fin de formar una suspensión acuosa de partículas de carbonato de metal alcalino-terreo cada una de ellas recubierta con una película continua de una sal de cobre básica, fungicida.
- 10 11. Un proceso tal como se reivindica en la reivindicación 10, en el que las partículas recubiertas se recuperan en forma de un polvo seco de la suspensión acuosa.
- 15 12. Un proceso tal como se reivindica en la reivindicación 10, en el que las partículas recubiertas se separan de la suspensión acuosa y se lavan.
13. Un proceso tal como se reivindica en la reivindicación 12, en el que las partículas lavadas se transforman en una pasta con agua.
- 20 14. Un proceso tal como se reivindica en la reivindicación 12, en el que las partículas lavadas se vuelven a poner en suspensión en agua.
15. Un proceso tal como se reivindica en cualquiera de las reivindicaciones 10 a 14 en el que el carbonato de metal alcalino-térreo es carbonato cálcico o carbonato magnesico.
- 25 16. Un proceso tal como se reivindica en cualquiera de las reivindicaciones 10 a 15, en el que la sal cúprica soluble en el agua es cloruro, nitrato, acetato o sulfato cúprico.
17. Un proceso tal como se reivindica en cualquiera

228560



de las reivindicaciones precedentes 10 a 16, en el que las partículas recubiertas se obtienen en forma de un polvo seco de la suspensión y el polvo se diluye mezclándole íntimamente con un diluyente sólido finamente dividido.

5 18. Un proceso tal como se reivindica en la reivindicación 17, en el que el polvo se diluye con una cantidad de diluyente sólido finamente dividido suficiente para producir un volumen de polvo lo bastante grande para ser extendido uniformemente por una máquina espolvoreadora a una proporción deseada.

10 19. Un proceso tal como se reivindica en la reivindicación 17 o en la reivindicación 18, en el que el diluyente es un carbonato de metal alcalino-térreo igual al utilizado para preparar las partículas recubiertas.

15 20. Un proceso para la producción de la preparación fungicida reivindicada en la reivindicación I sustancialmente tal como se describe con referencia a cualquiera de los Ejemplos.

21. Las preparaciones fungicidas sustancialmente tales como se ha descrito con referencia a cualquiera de los Ejemplos.

20 22. Un procedimiento para la producción de una preparación fungicida.

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

25 Esta Memoria consta de trece hojas escritas por una sola cara.

Madrid, - 7 JUN. 1956

P.A.
Alberto de Echeburu
F. de E.