

20 FEB. 1965

303306



P-27.485

F-1221 B

Rehecha I

MEMORIA DESCRIPTIVA

que se presenta para unir a la solicitud
d e

PATENTE D E INVENCION

formulada el 20 de Agosto de 1964, con el núm. 303.306

e n

E S P A Ñ A

por VEINTE años

a nombre de TAKEDA CHEMICAL INDUSTRIES, LTD. entidad ja-
ponesa, establecida en 27, Doshomachi 2-chome, Higashi-
ku, Osaka, Japón, por:

"UN METODO PARA PREPARAR SULFATO DE COBRE BASICO"

=====

La presente invención se refiere a un nuevo sul-
fato de cobre básico representado por la fórmula
 $Cu_4(OH)_6SO_4 \cdot H_2O$, y a un método para preparar el mismo, el
cual comprende hacer reaccionar sulfato de cobre con un
5 hidróxido alcalino en presencia de un donador de anión
fosfórico, y a una nueva composición que contiene el sul-
fato de cobre básico y el fosfato de cobre básico.

Se han conocido sulfatos de cobre básicos pre-
sentes en la naturaleza, brocantita y langita, aunque las
10 cantidades son muy pequeñas. Otros sulfatos de cobre bá-



sicos que tienen la misma estructura cristalina que la de la brocantita han sido preparados por reacción entre sulfato de cobre e hidróxido alcalino.

5 Como resultado de una extensa investigación sobre los compuestos de cobre, los autores de la presente invención han conseguido preparar un nuevo sulfato de cobre básico que muestra una acción germicida más fuerte que los sulfatos de cobre básicos conocidos hasta ahora, frente a varias clases de microorganismos que provocan enfermedades en
10 las plantas. Por un estudio más avanzado, ha quedado claro que el sulfato de cobre básico está representado por la fórmula $Cu_4(OH)_6SO_4 \cdot H_2O$.

El primer objeto de la presente invención es proporcionar un nuevo sulfato de cobre básico representado por
15 la fórmula $Cu_4(OH)_6SO_4 \cdot H_2O$, y que tiene características distintas que lo diferencian de los sulfatos de cobre básicos conocidos hasta ahora. El segundo objeto de la presente invención es proporcionar una nueva composición consistente en dicho nuevo sulfato de cobre básico y fosfato de cobre
20 básico. Otro objeto es proporcionar un método para preparar un nuevo sulfato de cobre básico. Otro objeto es proporcionar una nueva composición germicida que contiene el nuevo sulfato de cobre básico. En lo sucesivo, el sulfato de cobre básico representado por la fórmula $Cu_4(OH)_6SO_4 \cdot H_2O$ se men-
25 ciona como el "sulfato de cobre básico de la presente invención".

La tabla siguiente muestra el resultado de las difracciones de rayos X respectivas del sulfato de cobre básico de la presente invención y de los sulfatos de cobre básicos tipo langita y brocantita.
30

30330



T a b l a

	Espaciamientos reticulares del sulfato de cobre básico de la presente invención (angstrom)	Espaciamientos reticulares del sulfato de cobre básico tipo brocantita (angstrom)	Espaciamientos reticulares de la langita (angstrom) (*)
5	6,95 (muy fuerte)	6,51 (medio)	7,21 (muy fuerte)
	3,47 (medio)	5,44 (medio)	3,56 (fuerte)
	2,70 (medio)	3,92 (fuerte)	2,80 (débil)
	2,62 (medio)	3,21 (medio)	2,60 (medio)
	2,42 (medio)	2,93 (débil)	2,49 (fuerte)
10	2,33 (medio)	2,70 (fuerte)	2,20 (medio)
	2,26 (medio)	2,52 (muy fuerte)	2,13 (medio)
	2,02 (medio)	2,47 (débil)	1,81 (débil)
	1,99 (medio)	2,19 (débil)	1,77 (medio)
	1,54 (débil)	1,75 (medio)	1,59 (débil)
15	(*) Bull. Soc. franç. Minér. Crist., <u>81</u> , 257 (1958)		

Tal como se muestra en la tabla, está claro que el sulfato de cobre básico de la presente invención tiene estructura cristalina diferente de la de cualquiera de las conocidas langita o brocantita (sulfato de cobre básico tipo brocantita).

El método de la presente invención comprende dejar reaccionar sulfato de cobre con hidróxido alcalino, en presencia de un donador de anión fosfórico.

Como hidróxido alcalino se puede emplear, por ejemplo, hidróxido sódico, hidróxido potásico e hidróxido amónico. Como donador de anión fosfórico se puede emplear ácido fosfórico o un compuesto en el que uno, dos o tres hidrógenos del ácido fosfórico estén reemplazados por álcali, por ejemplo sodio, potasio, amonio, etc. Generalmente, el uso de fosfato trialcalino puede ser más preferible, desde el punto



de vista de que se obtenga el producto en forma de cristal.

En el método de la presente invención, la relación del producto de partida tiene generalmente considerable influencia sobre el rendimiento o pureza del sulfato de cobre básico de la presente invención.

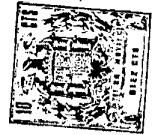
Esto es, cuando se emplean sal trialcalina de ácido fosfórico e hidróxido alcalino en cantidades molares iguales a 0,03 y 1,5, respectivamente, en relación a 1 mol de sulfato de cobre, el producto es solamente el sulfato de cobre básico objetivo de la presente invención. Sin embargo, cuando el sulfato de cobre e hidróxido alcalino se emplean en la misma relación molar anteriormente mencionada, pero la relación molar en que se usa el fosfato trialcalino es menor que 0,002, en relación a 1 mol de sulfato de cobre, el producto está contaminado con sulfato de cobre básico tipo brocantita, o el producto es solamente sulfato de cobre básico tipo brocantita; mientras que cuando la relación molar de fosfato trialcalino es mayor que 0,1 en relación a 1 mol de sulfato de cobre, se produce el sulfato de cobre básico en forma amorfa. Además, cuando se emplean sulfato de cobre y fosfato trialcalino en la misma relación molar anteriormente mencionada, es decir, 1:0,03, pero la relación molar de hidróxido alcalino es menor que 1,4 en relación con 1 mol de sulfato de cobre, se produce sulfato de cobre básico tipo brocantita junto con el sulfato de cobre básico objetivo de la presente invención. Sin embargo, en el caso de que se use menos hidróxido alcalino, se puede obtener sulfato de cobre básico objetivo de la presente invención en estado puro, aumentando la relación molar del fosfato trialcalino.

Por ejemplo, cuando se emplean fosfato trialcalino

303306



e hidróxido alcalino en relaciones molares iguales a 0,05-0,07 y 1,4, en relación a 1 mol de sulfato de cobre, el producto es casi exclusivamente el sulfato de cobre básico de la presente invención. Por el contrario, en el caso de que la relación molar de hidróxido alcalino sea grande (por ejemplo, que la relación molar entre sulfato de cobre, fosfato trialcalino e hidróxido alcalino sea 1 : 0,02 : 1,6), el producto pasa a tener color negro durante su secado a 100°C, y se supone que contiene hidróxido de cobre. En términos generales, lo más preferible es emplear entre 0,002 y 0,1 moles de fosfato trialcalino y entre 1,5 y 1,4 moles de hidróxido alcalino, en relación a 1 mol de sulfato de cobre. Cuando se emplea ácido fosfórico libre o su sal mono o dialcalina en lugar de la sal trialcalina del ácido fosfórico, es preferible aumentar la cantidad de hidróxido alcalino, en la relación anteriormente mencionada, en lo que corresponda a la cantidad necesaria para convertir el ácido fosfórico o su sal mono o dialcalina en fosfato trialcalino. La reacción se puede efectuar preferiblemente a una temperatura alrededor de la temperatura ambiente, con o sin agitación. En general, la presencia de un disolvente adecuado, por ejemplo agua, puede tener un efecto conveniente en la reacción. Generalmente, la reacción se puede efectuar preferiblemente añadiendo hidróxido alcalino y sulfato de cobre simultáneamente sobre ácido fosfórico o su sal. Más en concreto, la reacción se efectúa preferiblemente añadiendo simultáneamente una solución de sulfato de cobre y una solución de hidróxido alcalino sobre una solución de ácido fosfórico o su sal, en la misma cantidad y a una temperatura alrededor de la temperatura



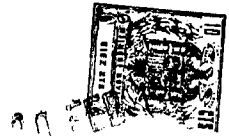
ambiente. Dado que el sulfato de cobre básico de la presente invención que se pretende obtener es insoluble en agua, se prefiere especialmente el uso de agua como disolvente, a la vista del método para recuperar el sulfato de cobre básico de la presente invención, etc.

Se cree que en la reacción anteriormente mencionada se forma en primer lugar fosfato de cobre básico, y que el fosfato de cobre básico así formado estimula la cristalización del sulfato de cobre básico representado por la fórmula $Cu_4(OH)_6SO_4 \cdot H_2O$, y que la cristalización del sulfato de cobre básico continúa independientemente de la presencia del fosfato de cobre básico. En otras palabras, la cristalización del sulfato de cobre básico representado por la fórmula $Cu_4(OH)_6SO_4 \cdot H_2O$ no se inicia sin la presencia de fosfato de cobre básico, pero no se requiere que necesariamente la presencia de fosfato de cobre básico después de que empieza la cristalización del sulfato de cobre básico.

Desde el punto de vista del uso práctico, puede no ser absolutamente necesario separar el sulfato de cobre básico representado por la fórmula $Cu_4(OH)_6SO_4 \cdot H_2O$ del fosfato de cobre básico. Una composición consistente en sulfato de cobre básico y fosfato de cobre básico se puede utilizar suficientemente como germicida de la presente invención. Las relaciones entre los componentes pueden variar con las relaciones de los materiales de partida empleados. Sin embargo, en general, la composición comprende las siguientes relaciones:

Cu : 51 - 57% en peso
SO₄ : 7 - 21% en peso

303306



PO₄ : 0,15 - 9% en peso

OH : 22 - 26% en peso

H₂O : 2 - 4% en peso

Es sabido que el sulfato de cobre básico tipo
5 brocantita tiene efecto germicida. Sin embargo, el efecto
germicida es más bien débil. Además, el sulfato de cobre
básico tipo brocantita muestra su efecto germicida solo
frente a un número limitado de microorganismos que provo-
can enfermedades en las plantas. Por ejemplo, el sulfato de
10 cobre básico tipo brocantita no tiene efecto sobre el mil-
diú pulverulento del pepino y vegetales; mientras que el
sulfato de cobre básico de la presente invención muestra su
excelente efecto germicida en un ámbito mayor, por ejemplo,
frente a la roya tardía del pepino, mildiú vellosa del pe-
15 pino, antracnosis del pepino, mildiú pulverulento de la alhe-
ña cercospora de la remolacha azucarera, moho de la hoja del
tomate, tizón de la rosa, putrefacción de los extremos de
las raíces, roña, etc., al tiempo que muestran poca fito-
toxicidad. El índice de Bardeaux del sulfato de cobre bási-
20 co de la presente invención es aproximadamente 0,272.

Lo que sigue son los experimentos sobre formas de
realización preferidas actualmente sobre el efecto germicida
del sulfato de cobre básico de la presente invención, En los
experimentos, (A) y (B) son composiciones consistentes en el
25 sulfato de cobre básico representado por la fórmula

$\text{Cu}_4(\text{OH})_6\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ como ingrediente activo, y fosfato de cobre
básico. Las relaciones entre componentes de (A) y (B) son
las siguientes:

(A) Cu : OH : SO₄ : PO₄ = 4 : 6 : 0,82 : 0,12 (relación molar)

30 (B) Cu : OH : SO₄ : PO₄ = 4 : 6 : 0,91 : 0,06 (relación molar)



En los experimentos, se aplican (A) y (B) a las plantas en forma de suspensión que tiene una concentración de 575 $\mu\text{g/ml}$, 383 $\mu\text{g/ml}$, y 288 $\mu\text{g/ml}$, calculado como cobre respectivamente.

5 Experimento 1 Efecto sobre la antracnosis del pepino

Método de ensayo:

Se incuba Colletotrichum lagenarium Ellis y Halsted en un medio de patata y agar, a 25°C, durante 3 días. Después se suspenden los conidios en agua, en una cantidad
10 comprendida entre $8 \times 10^5/\text{ml}$ y $10 \times 10^5/\text{ml}$.

Se emplea la variedad Su-yo de pepino criada en tiestos de 9 cm de diámetro. El ensayo se repite 2 veces, empleando 5 tiestos formando cada conjunto.

Se pulverizan sobre el pepino 10 ml por tiesto de
15 la suspensión (A) o (B). Después se inoculan 3ml por tiesto de la suspensión de conidios preparada anteriormente, sobre el pepino tratado con las suspensiones (A) o (B), después de haberse secado el pepino. Siete días después se mide el número de todas las lesiones que han sucedido en las hojas.

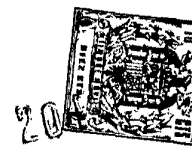
20 Como control, se mantienen en observación pepinos que se han tratado de la misma forma, excepto en que no se ha realizado el tratamiento con las suspensiones (A) o (B).

Resultados:

25

30

3032



	Suspensión	Concentración de la suspensión de (A) o (B) (calculado como Cu)	Número de hojas ensayadas	Número de lesiones en las hojas	Cantidad de morbilidad [¶]
5	Conjuntos tratados	(A) 575 µg/ml	10	285	29%
		(A) 383 "	10	374	38%
		(A) 288 "	10	423	43%
		(B) 575 "	10	305	31%
		(B) 383 "	10	482	49%
		(B) 288 "	10	482	49%
10	Conjuntos sin tratar	-	10	984	100%

$$\% \text{ Cantidad de morbilidad} = \frac{\text{N}^{\circ} \text{ de lesiones en el conjunto tratado}}{\text{N}^{\circ} \text{ de lesiones en el conjunto no tratado}} \times 100$$

15 Experimento 2 Efecto sobre el mildiú vellosa del pepino

Método de ensayo:

Se recolectó Pseudoperonospora Cubensis (Berkeley y Curtis) Rostow en lesiones que tuvieron lugar espontáneamente en hojas de pepino. Luego se preparó la suspensión de conidios (de 8×10^5 /ml a 10×10^5 /ml).

Para el ensayo se empleó la variedad Su-yo de pepino, criada en tiestos de 9 cm de diámetro. El ensayo se repitió 2 veces, empleando 5 tiestos formando cada conjunto.

Se pulveriza sobre el pepino la suspensión (A) o (B), en cantidad igual a 10 ml por tiesto. Luego se inoculan sobre el pepino así tratado de 2 a 3 ml de la suspensión de conidios preparada anteriormente, después de haberse secado el pepino. Siete días después de la inoculación se mide el número de todas las lesiones que han tenido lugar en las hojas.

30 Como control se emplean pepinos que se han tratado de la



misma forma anteriormente mencionada, pero que no se han tratado con la suspensión de (A) o (B).

Resultados:

	Suspensión	Concentración de la suspensión de (A) o (B) (calculado como Cu)	Número de la totalidad de lesiones en las hojas	Cantidad de morbilidad*
5	(A)	575 µg/ml	229	40%
	(A)	383 "	257	45%
10	(A)	288 "	257	45%
	(B)	575 "	229	40%
	(B)	383 "	292	51%
	(B)	288 "	292	51%
15	Conjuntos sin tratar	- -	572	100%

$$\ast \text{ Cantidad de morbilidad} = \frac{\text{N}^\circ \text{ de lesiones en el conjunto tratado}}{\text{N}^\circ \text{ de lesiones en el conjunto no tratado}} \times 100$$

Experimento 3 Efecto sobre el mildiú pulverulento del pepino

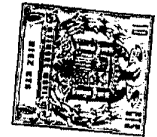
Método de ensayo:

20 Se recogió Erysiphe cichoracearum DC en lesiones que tuvieron lugar espontáneamente en hojas de pepino. Luego se preparó la suspensión de conidios (de 8×10^5 /ml a 10×10^5 /ml).

25 En el ensayo se emplea la variedad Su-yo de pepino, criada en tiestos de 9 cm de diámetro. El ensayo se repite 2 veces, empleando 5 tiestos formando cada conjunto.

30 Se pulveriza sobre el pepino la suspensión (A) o (B), en cantidad igual a 10 ml por tiesto. Luego se inoculan sobre el pepino así tratado de 2 a 3 ml de la suspensión de conidios, después de haberse secado el pepino. Siete días después se mide el grado de morbilidad en hojas.

31393



Resultados:

		Concentración de la suspensión de (A) o (B) (calculo como Cu)		Número de hojas ensayadas.	Grado de morbilidad*
5					
	Conjuntos tratados	(A)	575 µg/ml	10	0%
		(A)	383 "	10	0%
		(A)	288 "	10	0%
10		(B)	575 "	10	0%
		(B)	383 "	10	0%
		(B)	288 "	10	0%
	Conjuntos sin tratar	-	-	10	42%

15 * Grado de morbilidad = $\left\{ \sum \frac{(f) \times n^{\circ} \text{ de hojas}}{n^{\circ} \text{ de hojas ensayadas}} \right\} \times 100$

- (f) 0 : no hubo lesiones en una hoja
- (f) 1 : el área de lesión es de hasta el 20%
- 20 (f) 2 : El área de lesión es mayor del 20%, y de hasta 50% en relación con el área de una hoja.
- (f) 3 : el área de lesión es mayor del 50%, en relación con el área de una hoja.

Experimento 4 Efecto sobre la roya tardía del tomate

Método de ensayo:

25 Se incubó *Phytophthora infestans* (Mont.) de Bary en una rodaja esterilizada de patata, a 28°C durante 10 días. Luego se suspendieron los conidios en agua, en cantidad comprendida entre 8×10^5 /ml y 10×10^5 /ml.

30 Se pulverizan 50 ml por tiesto de la suspensión (A) o (B) sobre tomate de la variedad Ponderosa, que se crió en tiestos de 1/5000 áreas durante 2 meses. Después se inocularon



10 ml por tiesto de la suspensión de conidios sobre el tomate así tratado, después de haberse secado el tomate. Siete días después de la inoculación se midió el grado de morbilidad en las 5 hojas superiores.

5

Resultados:

	Suspensión	Concentración de la suspensión de (A) o (B)	Número de hojas ensayadas	Grado de morbilidad*
10	Conjuntos tratados	(A) 575 µg/ml	30	35%
		(A) 383 "	30	39%
		(A) 288 "	30	45%
		(B) 575 "	30	14%
		(B) 383 "	30	46%
		(B) 288 "	30	50%
15	Conjuntos sin tratar	- -	30	100%

$$\ast \text{ Grado de morbilidad} = \left\{ \frac{\sum (f) \times n^{\circ} \text{ de hojas}}{n^{\circ} \text{ de hojas ensayadas}} \right\} \times 100$$

20

(f) 0 : no hay lesión en una hoja

1 : el área de lesión es de hasta 20%, en relación con el área de una hoja.

2 : el área de lesión es mayor del 20%, y de hasta el 40%, en relación al área de una hoja.

3 : el área de lesión es mayor del 40%, y de hasta el 60%, en relación al área de una hoja

25

4 : el área de lesión es mayor del 60%, y de hasta el 80%, en relación al área de una hoja.

5 : el área de lesión es mayor del 80%, y de hasta el 100%, en relación con el área de una hoja.

Experimento 5 Efecto sobre el moho de la hoja del tomate

30

Método de ensayo:



Se incuba Cladosporium fulvum en un medio de patata, a 28°C durante 20 días. Luego se suspenden los conidios en agua, en cantidad comprendida entre 8×10^5 /ml y 10×10^5 /ml.

5 Para el ensayo se emplea la variedad Ponderosa de tomate criada en tiestos de 12 cm. de diámetro durante aproximadamente 1 mes. Se repite dos veces en ensayo, empleando 5 tiestos por cada conjunto.

10 Se pulveriza sobre el tomate 10 ml por tiesto de la suspensión (A) o (B). Luego, después de haberse secado el tomate, se inoculan sobre el tomate así tratado 3 ml por tiesto de la suspensión de conidios.

Catorce días después de la inoculación, se mide el grado de morbilidad en las hojas.

15 Resultados:

	Suspensión	Concentración de la suspensión (A) o (B) (calculado como Cu)	Número de hojas ensayadas.	Grado de morbilidad*
20 Conjuntos tratados	(A)	575 μ g/ml	30	9%
	(A)	383 "	30	11%
	(A)	288 "	30	12%
	(B)	575 "	30	5%
	(B)	383 "	30	10%
	(B)	288 "	30	12%
25 Conjuntos sin tratar	-	-	30	45%

30 * Grado de morbilidad = $\left\{ \frac{\sum (f) \times n^{\circ} \text{ de hojas}}{n^{\circ} \text{ de hojas ensayadas}} \right\} \times 100$



- (f) 0 : ninguna lesión en una hoja
- 1 : el área de lesión es de hasta el 20% del área de una hoja.
- 2 : el área de lesión es mayor del 20%, y de hasta el 40% del área de una hoja.
- 5 3 : el área de lesión es mayor del 40%, y de hasta el 60% del área de una hoja.
- 4 : el área de lesión es mayor del 60%, y de hasta el 80% del área de una hoja.
- 5 : el área de lesión es mayor del 80%, y de hasta el 100% del área de una hoja.

10 Experimento 6 Efecto frente al tizón de la pera

Método de ensayo:

Se incuba previamente Alternaria kikuchiana Tanaka en un medio de patata y agar, a 28°C, durante 14 días.

15 Para el ensayo se emplean hojas recientemente arrancadas (5 hojas/rama) de la variedad Nijisseiki de pera (plantas de 3 a 5 años de edad), que se ponen en frascos de 200 ml llenos de agua. El ensayo se efectúa empleando 4 ramas para cada conjunto.

20 Se pulveriza sobre las ramas la suspensión (A) o (B), en cantidad igual a 10 ml por rama. Luego, después de haberse secado, se disponen en posición intermedia en las ramas bloques de 0,5 cm de diámetro del medio de cultivo de Alternaria Kikuchiana Tanaka. Siete días después de la inoculación se mide la cantidad de expansión de la Alternaria
25 Kikuchiana Tanaka.

Resultados:

30

300000



		Concentración de la Suspensión de (A) o (B) (calculando como Cu)	Area media de lesiones (cm)	Cantidad de expansión*
5	Conjuntos tratados	(A) 577 µg/ml	0,1	11%
		(A) 383 "	0,5	56%
		(A) 288 "	0,5	56%
		(B) 575 "	0,3	33%
		(B) 383 "	0,4	44%
10		(B) 288 "	0,5	56%
	Conjuntos sin tratar	-	0,9	100%

* Cantidad de expansión = $\frac{\text{Area media de lesiones en el conjunto tratado}}{\text{Area media de lesiones en el conjunto sin tratar.}} \times 100$

Experimento 7 Efecto frente a la melanosis del limón, en el limón unshin.

Método de ensayo:

Se inocula Phonopsis Citri Fawcet en ramas de 5 cm de diámetro y 10 cm de longitud de limón unshin, y se inoculan a 28°C durante aproximadamente 1 mes.

Para el ensayo se emplean plantas jóvenes de limon unshin (de 3 años de edad). El ensayo se efectúa empleando 5 ramas por cada conjunto.

La suspensión de (A) o (B) se pulveriza sobre el limon unshin en cantidad igual a 50 ml por rama. Luego, después de haberse secado la rama que se había atacado con Phonopsis Citri Fawcet, se colgó en una rama de plantas jóvenes de limón unshin, con el fin de inocular la Phonopsis Citri Fawcet en la planta joven de limón unshin.



Veinticinco días después de la inoculación se observó el número total de lesiones.

Resultados:

5		Suspensión	Concentración de la suspensión de (A) o (B) (calculado como Cu)	Número de hojas ensayadas	Numero de la totalidad de lesiones	Cantidad de morbilidad*
	10	Conjuntos tratados	(A) 575 μ g/ml	10	82	7%
			(A) 383 "	10	148	12%
			(A) 288 "	10	308	25%
			(B) 575 "	10	136	11%
			(B) 383 "	10	309	25%
			(B) 288 "	10	370	30%
	15	Conjuntos sin tratar	-	10	1232	100%

$$* \text{ Cantidad de morbilidad} = \frac{\text{n}^\circ \text{ de lesiones en el conjunto tratado}}{\text{n}^\circ \text{ de lesiones en el conjunto sin tratar}} \times 100$$

En la práctica, el sulfato de cobre básico de la presente invención se puede aplicar a las plantas tal como es, o en forma de composiciones tales como polvo, emulsión, suspensión o solución.

Las composiciones se pueden preparar fácilmente, desde un principio, o, por ejemplo, pueden estar en forma de concentrados que comprenden el sulfato de cobre básico de la presente invención con solamente una cantidad pequeña de un coadyuvante, por ejemplo, un agente tensoactivo, extensor, etc. Tal concentrado es económico en lo que se refiere a transporte, almacenamiento y similares, y se puede mezclar fácilmente antes de su uso con coadyuvante adicional, para obtener la concentra-



ción deseada de sulfato de cobre de la presente invención cuando se aplica. El coadyuvante se puede seleccionar dependiendo de las plantas que se vayan a tratar, otro coadyuvante que se haya de usar conjuntamente y condiciones de utilización, etc..

Cuando se usan las composiciones en forma de polvo, el adyuvante, (o diluyente) puede ser, por ejemplo, talco, arcilla, tierra de diatomeas, caliza, sulfato cálcico, caolín, polvo de soja, alúmina, carbón activo y similar.

Cuando las composiciones se usan en forma de líquido, el adyuvante (diluyente), es, por ejemplo, agua.

Las composiciones pueden contener, además, agentes humectantes, agentes dispersantes, y emulsificantes, tales como agentes tensoactivos adecuados, por ejemplo, éteres polioxietilén glicólicos, ésteres polioxietilén glicólicos, derivados con polioxietileno de monolaurato (monoestearato) de sorbitan, éter polioxietilén alcohilarílico, sulfonato de alcohol, sulfonato de alcoholarilo, sulfosuccinato de alcohol, etc. Si es necesario, se puede emplear caseína, gelatina, almidón, ácido algílico, agar, carboximetil-celulosa, polialcohol vinílico, aceite de salvado de arroz, bentonita, etc. También pueden contener agentes adherentes o de adhesión, y también otros productos químicos agrícolas, por ejemplo pesticidas, fungicidas, estiercol o abono, agentes controladores del crecimiento, hormonas de plantas, etc., considerándose todos estos materiales como "coadyuvantes".

Está dentro del ámbito de la presente invención el uso de otros coadyuvantes distintos de los anteriormente mencionados - por ejemplo, diluyentes, emulsificantes, dis-



persantes, agentes tensoactivos sólidos o líquidos, u otras sustancias-, siendo simplemente ilustrativos aquellos que se han mencionado anteriormente.

5 La cantidad eficaz del sulfato de cobre básico de la presente invención, puede variar con la clase, etapa o estado de las plantas, clase de enfermedad de las plantas, tiempo en el que se aplican el sulfato de cobre básico de la presente invención, etc. Sin embargo, por lo general, será suficiente emplear de 10 a 500 g., calculado como cobre, por cada 10 áreas.

Ejemplo 1

A una solución acuosa de 50 g. de fosfato trisódico ($\text{Na}_3\text{PO}_4 \cdot 12 \text{H}_2\text{O}$) en 880 ml de agua se añaden simultáneamente una solución acuosa de 1,1 kg de sulfato de cobre ($\text{CuSO}_4 \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$) en 4,95 litros de agua, y 4,95 litro de hidróxido sódico 1,5 N, con agitación, durante 25 minutos. Luego se mantiene en agitación la mezcla durante 30 minutos. Los precipitados así formados se recogen por filtración, se lavan con agua y luego se secan a 100°C , produciendo 508 g de polvo fino pálido.

20 Análisis: Cu : 54,93%; SO_4 :16,15%; PO_4 :2,61%; H_2O :3,10%.

En toda la Memoria descriptiva, las abreviaturas "mm", "ml", "cm", "µg", "g", "kg" y "l" representan, respectivamente, "milímetro(s)", "mililitro(s)", "centímetro(s)" "microgramo(s)", "gramo(s)", "kilogramo(s)" y "litro(s)".

Las figs. 1, 2 y 3 muestran, respectivamente, el espectro infrarrojo de absorción del sulfato de cobre básico preparado en el Ejemplo 1, del sulfato de cobre básico tipo borcantita, y del tipo langita. El espectro del sulfato de cobre básico preparado en el Ejemplo 1 o del



20 FEB

sulfato de cobre básico tipo brocantita, se obtiene por la técnica de tratamiento con parafina líquida, mientras que el de langita se obtiene por la técnica del bromuro potásico. Tal como se muestra en estas figuras, el sulfato de cobre básico preparado en el Ejemplo 1, tiene un modelo de absorción diferente que el sulfato de cobre básico tipo brocantita o langita en aproximadamente 3μ , $9-9,5\mu$ y $10-14\mu$, que se debe, respectivamente a la vibración de estiramiento del OH, la vibración de estiramiento del SO_4 y a la vibración de curvatura del OH. Además, mientras que el sulfato de cobre básico preparado en el Ejemplo 1 muestra una banda de absorción en $6,05\mu$, debida al H_2O , el sulfato de cobre básico tipo brocantita no tiene tal banda de absorción.

La fig. 4 muestra un termograma del sulfato de cobre básico preparado en el Ejemplo 1 y del sulfato de cobre básico tipo brocantita, en el que la línea de trazo continuo, muestra el termograma del sulfato de cobre básico preparado en el Ejemplo 1 y la línea de puntos muestra el del sulfato de cobre básico tipo brocantita. Como se muestra claramente en la figura, mientras que el sulfato de cobre básico tipo brocantita, es muy estable frente al calor, la descomposición (deshidratación) tiene lugar a una temperatura relativamente baja en el sulfato de cobre básico preparado en el Ejemplo 1.

Las figs. 5 y 6, muestran los modelos de difracción de rayos X del sulfato de cobre básico preparado en el ejemplo 1 y del sulfato de cobre básico tipo brocantita, respectivamente.

30

Ejemplo 2

33303



Un polvo que comprende 0,3% de estearato de aluminio, 88,7 partes de talco y 11% (correspondiente a 6%, calculado como cobre) del producto en polvo fino pálido preparado en el Ejemplo 1.

5 Ejemplo 3

Un polvo humectante que comprende 4% de dimetil sulfonato de sodio, 11% de arcilla y 85% (correspondiente a 44%, calculado como cobre) del polvo pálido fino preparado en el Ejemplo 1.

10 La presente solicitud que corresponde a la presentada en Japón, con fecha 20 de Agosto de 1963, bajo el nº 44402/63, 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 la presente solicitud de Patente de Invención en España, por VEINTE años, son los siguientes:

20 1.- Un método para preparar sulfato de cobre básico, caracterizado porque este sulfato de cobre básico está representado por la fórmula $Cu_4(OH)_6SO_4 \cdot H_2O$ y tiene los siguientes espaciamientos reticulares:

- | | | |
|----|----------------|--------------|
| 25 | 6,95 angstroms | (muy fuerte) |
| | 3,47 angstroms | (medio) |
| | 2,70 angstroms | (medio) |
| | 2,62 angstroms | (medio) |
| | 2,42 angstroms | (medio) |
| 30 | 2,33 angstroms | (medio) |

303306



2,26 angstroms (medio)

2,02 angstroms (medio)

1,99 angstroms (medio)

1,54 angstroms (débil)

5 y porque dicho método comprende hacer reaccionar sulfato de cobre con hidróxido alcalino en presencia de un donador de aniones fosfóricos seleccionado del grupo consistente en ácido fosfórico y sus sales alcalinas.

10 2.- El método según el punto 1 en el cual el hidróxido alcalino y el donador de aniones fosfóricos se emplean respectivamente en las relaciones molares de 1,5-1,4 y 0,002-0,1, calculadas como sal trialcalina de ácido fosfórico con relación a 1 mol de sulfato de cobre.

15 3.- Mejoras introducidas en la preparación de composiciones que consisten en el sulfato de cobre básico reivindicado en el punto 1 y fosfato básico de cobre, caracterizadas porque las composiciones contienen:

20 Cu: 51 - 57 % en peso
SO₄: 7 - 21 % en peso
PO₄: 0,15 - 9 % en peso
OH: 22 - 26 % en peso
H₂O: 2 - 4 % en peso

25 4.- Mejoras introducidas en la preparación de composiciones germicidas caracterizadas porque las mismas consisten en el sulfato de cobre básico reivindicado en el punto 1 y una o más sustancias auxiliares.

30 5.- Mejoras introducidas en la preparación de composiciones germicidas caracterizadas porque las mismas consisten en la composición reivindicada en el punto 3 y una o más sustancias auxiliares.

303306



20 FEB

6.- Un método para preparar sulfato de cobre bá-
sico.

Tal y como se ha descrito en la Memoria que ante-
cede, representado en los dibujos que se acompañan y para
5 los fines que se han especificado.

La presente Memoria consta de 22 hojas escritas
a máquina por una sola cara.

Madrid,

20 FEB 1935

P.A.

Alfonso de Ezaburu
Por Poder.

RM

303306

M. Bar

303306

Fig-1 ~

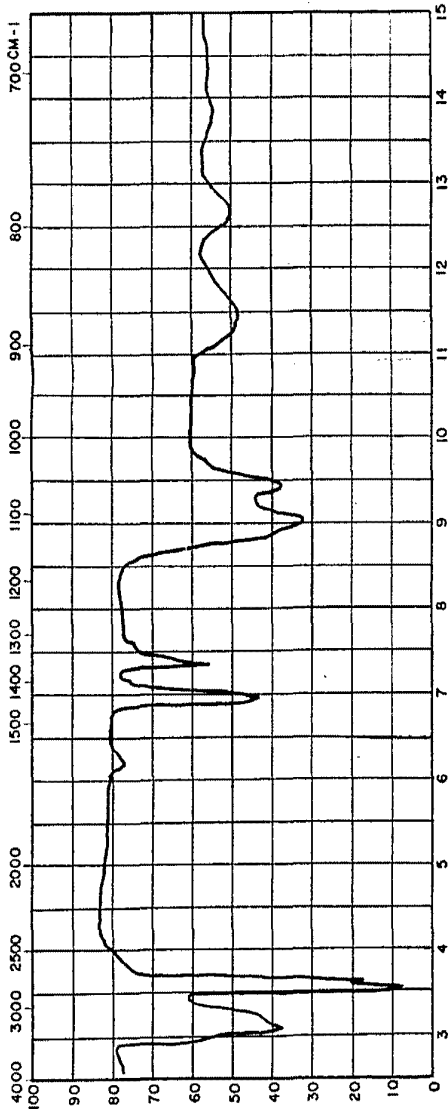
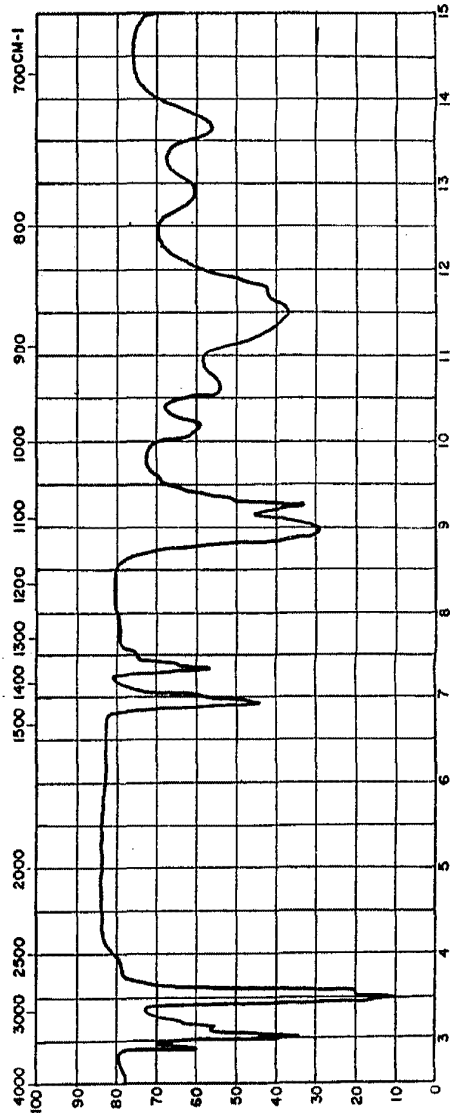


Fig-2 ~



303306

Handwritten signature

3033 06

Fig. 1 ~

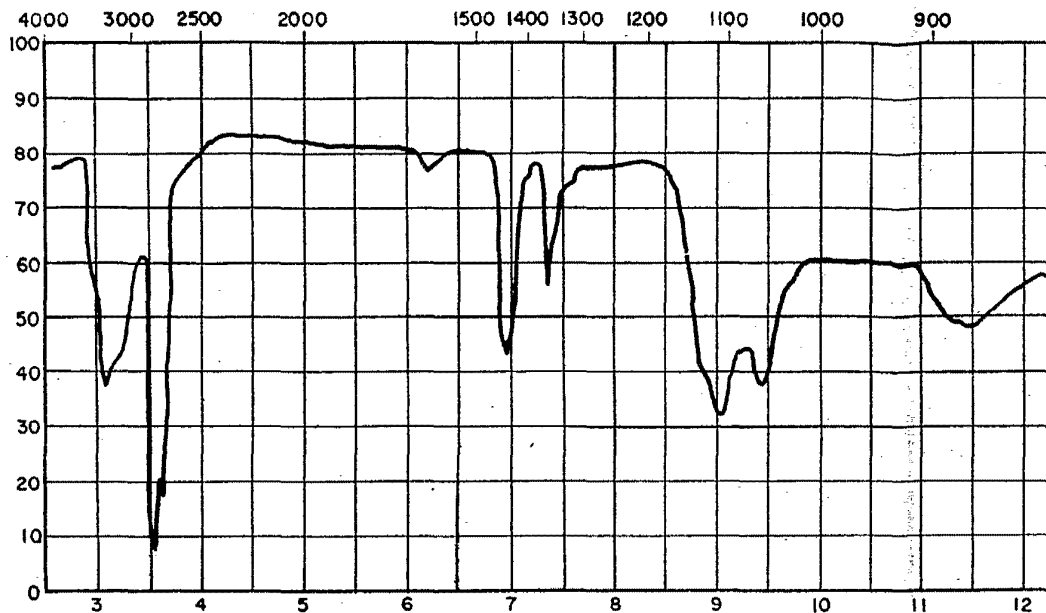
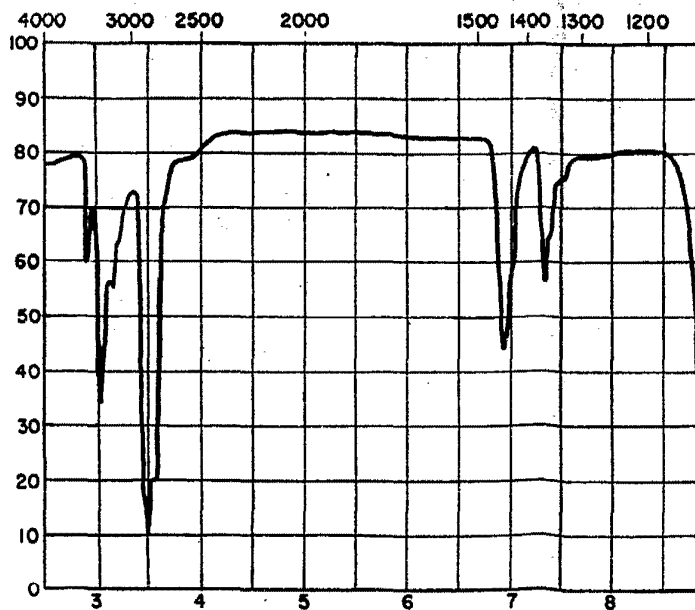


Fig.



1 -

1 -

1 -

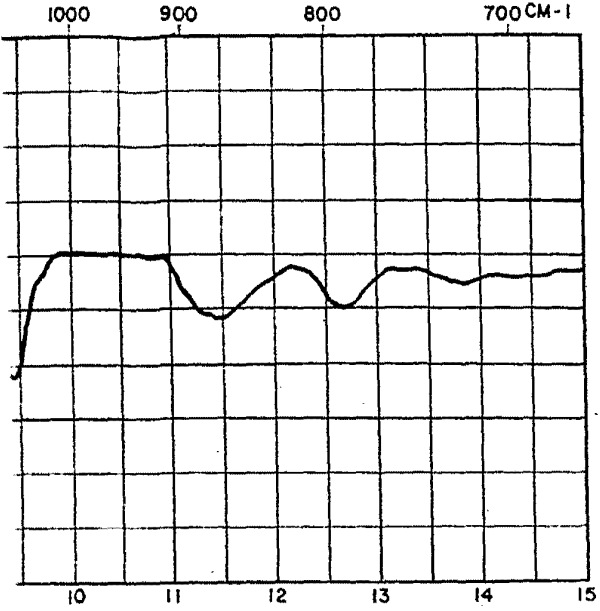
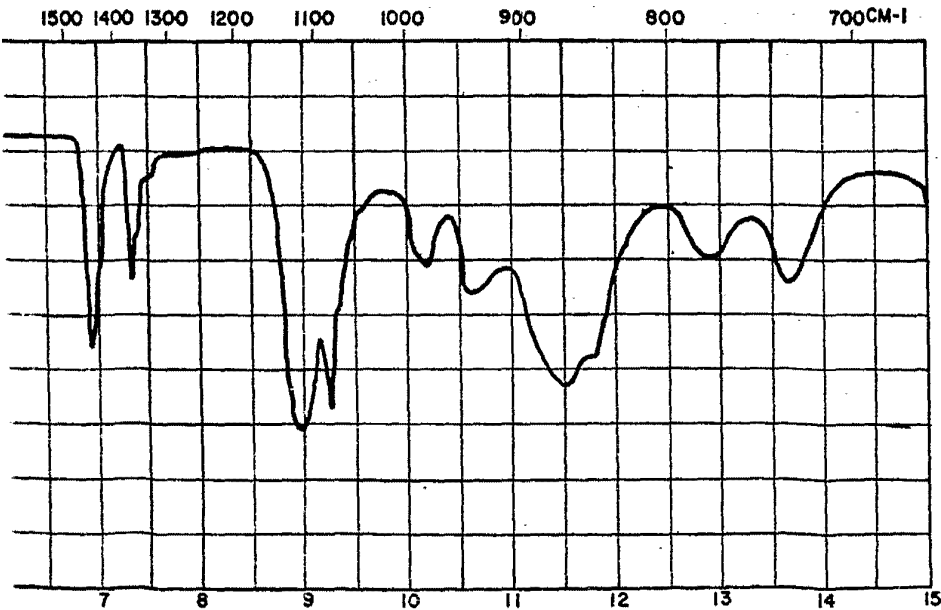


Fig-2 -



303306

[Handwritten signature]

303306

Fig-3 ~

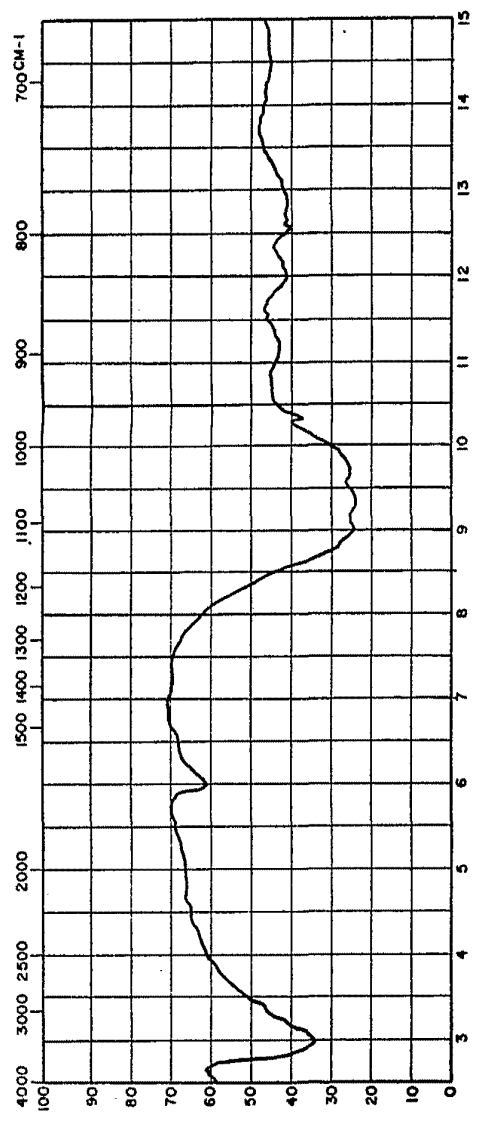
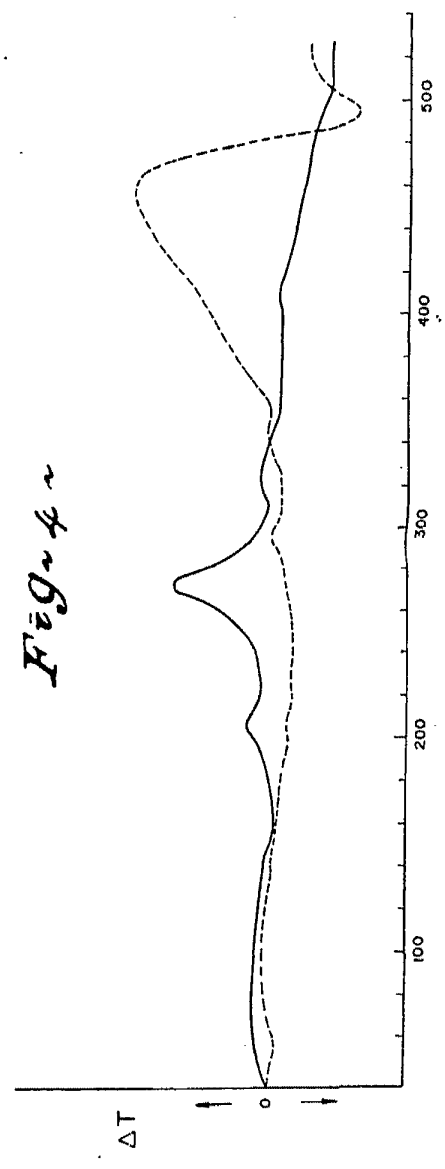


Fig-4 ~



303306

Handwritten signature

ESCALA VARIABLE

TAKEDA CHEMICAL INDUSTRIES, LTD II/III

303306

Fig. 3 ~

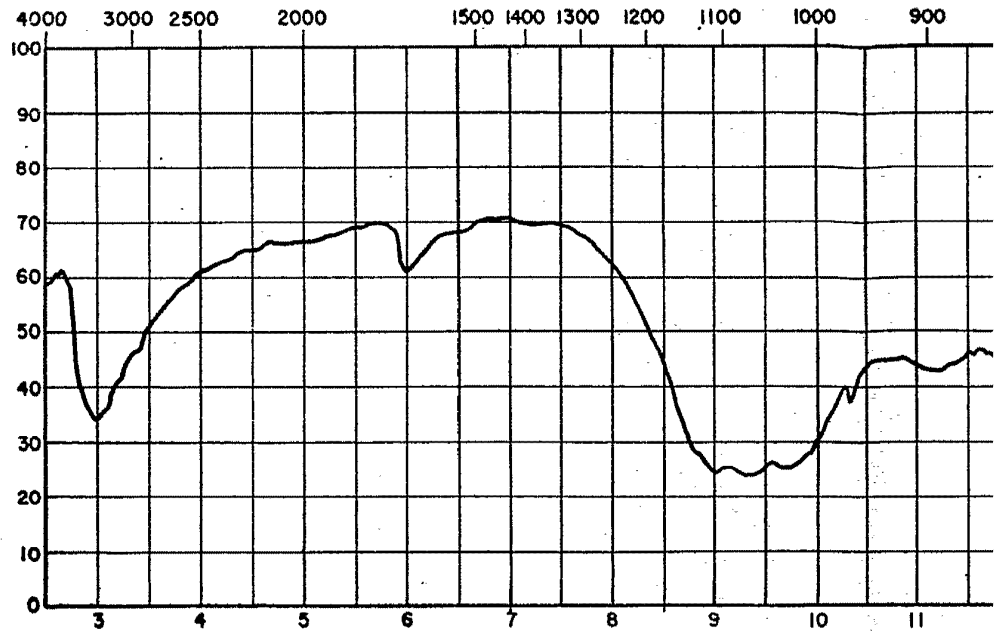
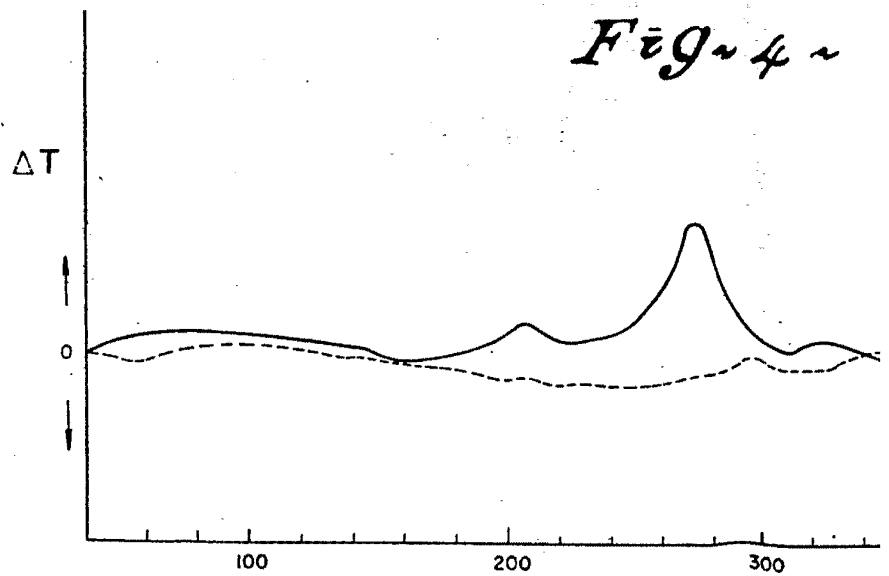


Fig. 4 ~



3 ~

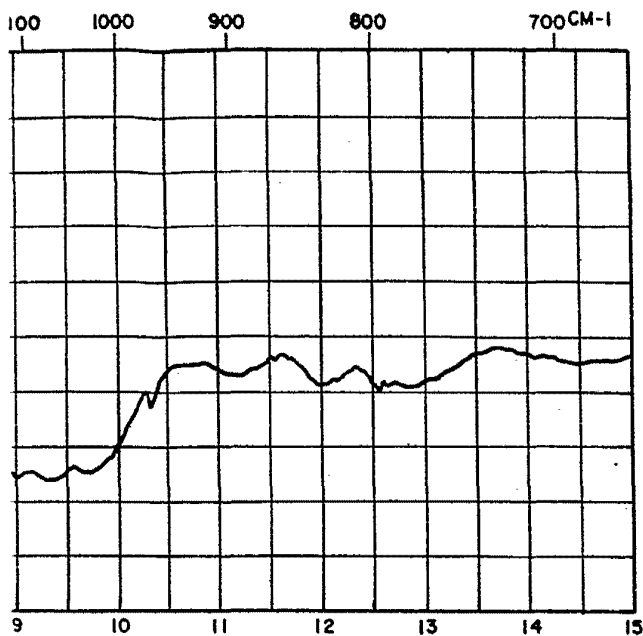
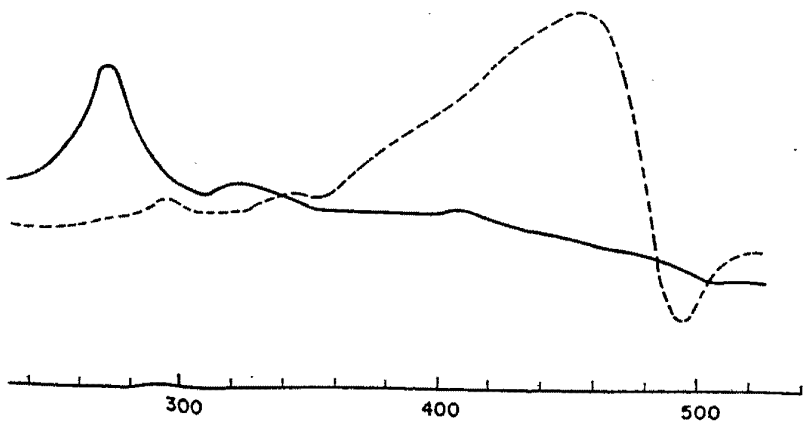


Fig. 4 ~



303306

[Handwritten signature]

303306

Fig-5~

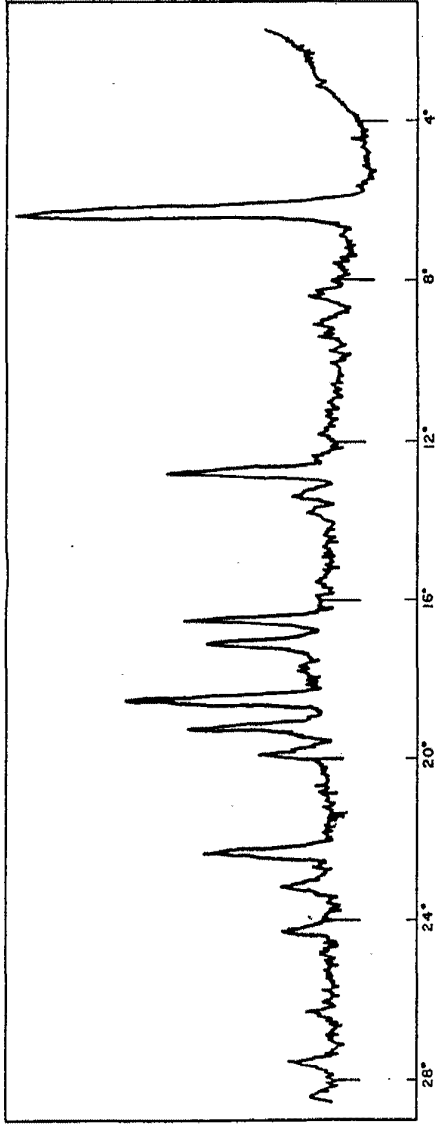
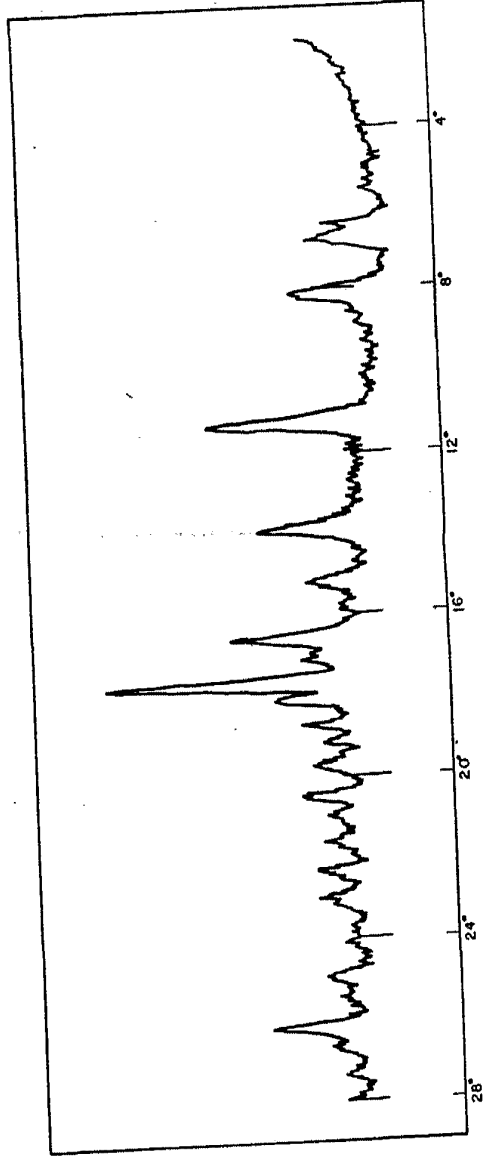


Fig-6~



303306

ANALYST
Takeda

3033 06

Fig-5~

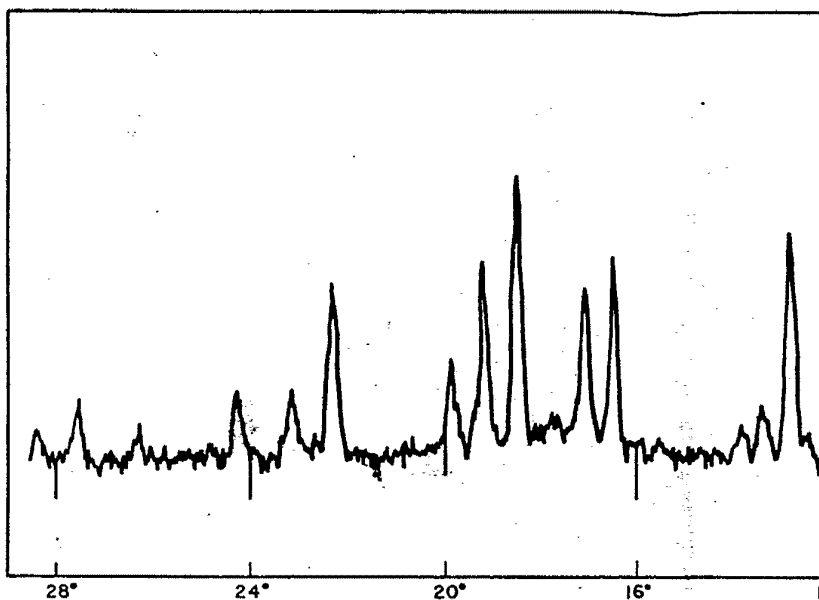


Fig-6~

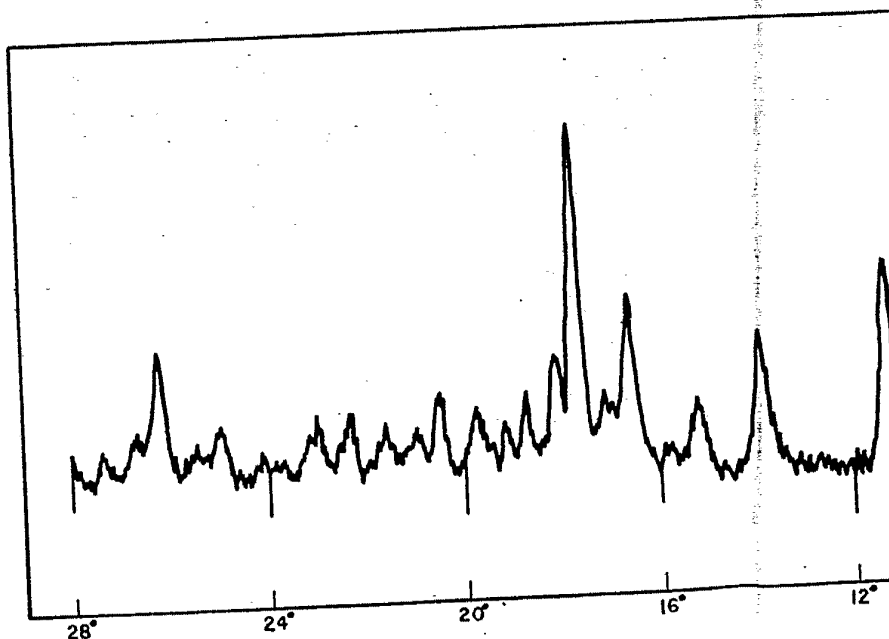


Fig-5~

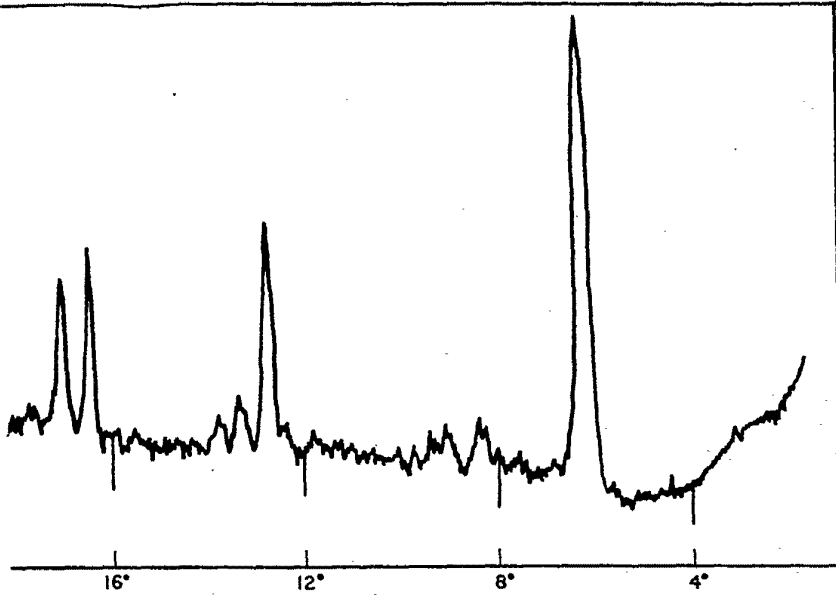
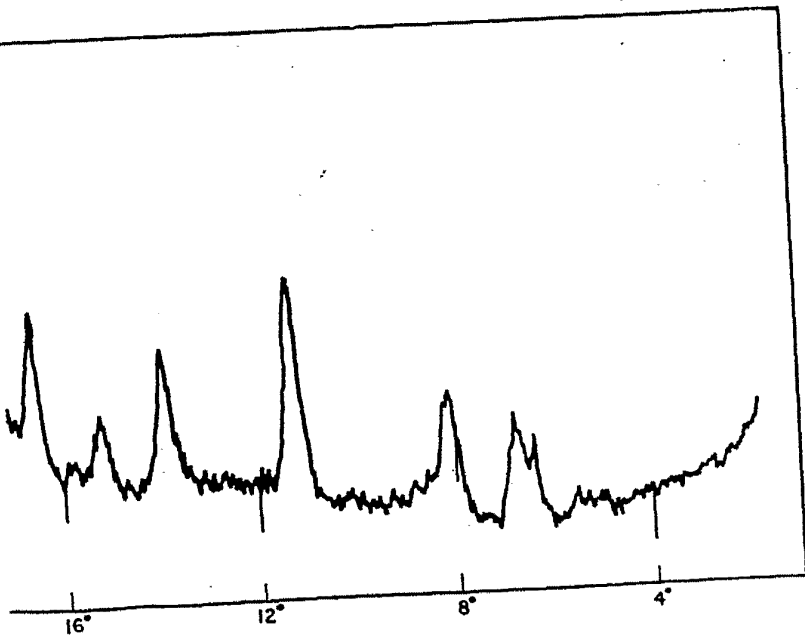


Fig-6~



303306

Handwritten signature
Alberto de Siqueira