

PATENTE DE INVENCION.

DK.111.



**308376**

*Memoria Descriptiva*

*sobre*

"Procedimiento para la obtención de complejos  
de cobre"

*Solicitante:* DUISBURGER KUPFERHUTTE, entidad alemana, residente -  
en Duisburg, Alemania.

Es conocido que los compuestos de cobre -  
de difícil solubilidad tienen buenas propiedades fun-  
gicidas y son adecuados para combatir la Peronospo -  
ra, Phytophthora, Cercospora y otras enfermedades -  
5. producidas por hongos. En la práctica han encontrado



21 DE 1968

aplicación ante todo el oxiclорuro de cobre, el óxido de cobre (I) (oxidulo de cobre), el carbonato de cobre y una mezcla de distintos sulfatos de cobre básicos.

5. De los compuestos mencionados se necesitan cantidades relativamente grandes para lograr una protección suficiente contra la infección, que por campaña corresponde a un gasto aprox. de 1,0 a 2,5 kg. de cobre/ha. Por lo tanto, no han faltado ensayos para
10. reducir esta cantidad de gasto mediante activización de la eficacia fungicida del cobre. Por ejemplo se conoce el mezclar a los compuestos de cobre pequeñas cantidades de sales solubles, tal como por ejemplo cloruros o sulfatos de cinc, cadmio, estaño, hierro, manganeso o cobalto. Asimismo es conocido el mezclar
15. a los compuestos cúpricos pequeñas cantidades de compuestos insolubles en agua de los metales cinc, manganeso, níquel, cobalto, cadmio, hierro, aluminio, magnesio, cromo y otros, tales como óxido de cinc, sulfuro de cinc, fosfato de cinc, sulfocianato de cinc, cromato de níquel, cromato de bario, sulfuro de manganeso, sulfuro de níquel, sulfuro de cadmio, treninato de cobalto y otros. Los aditivos mencionados ejercen
20. sobre la eficacia fungicida del compuesto cúprico, que forma la parte principal de la mezcla, un efecto sinérgico, de manera que se reducen las cantidades de aplicación del cobre y con ello se pueden evitar con mayor seguridad daños en las hojas y perturbaciones del crecimiento de las plantas.
- 25.
30. Los fungicidas mencionados se obtienen todos

308376



mediante mezcla mecánica de los componentes que, por lo tanto, no están en proporción estequiométrica entre sí.

5. Se ha descubierto ahora que se obtienen preparados de fungicididad especialmente elevada, es decir, de efecto sinérgico incrementado, si el cobre y metal de adición se reúnen a una sal compleja de composición química unitaria y definida.

10. Se ha descubierto que tales sales complejas a base de oxiclорuro de cobre, adecuadas para su empleo como fungicidas, se pueden obtener si el oxiclорuro se descloriza con alcali a una temperatura entre 0°C. y temperatura ambiente y el hidróxido de Cu (II) se reacciona con la cantidad estequiométrica de un cloruro de un metal pesado bivalente a temperatura ambiente o temperatura reducidamente elevada, -  
15. preferentemente a 25-30°C. da una sal compleja de la fórmula  $4 \text{Cu}(\text{OH})_2 \cdot \text{MeCl}_2$ .

20. Como metales pesados bivalentes se pueden emplear cinc, hierro(II), manganeso(II), cadmio, cobalto o níquel.

25. Un compuesto correspondiente a la fórmula indicada se ha indicado hasta ahora simplemente con Me=Cu, que sin embargo no muestra ningún efecto sinérgico. Los compuestos de complejo de metal pesado mencionados, hasta ahora no han sido descritos. Es conocido el reaccionar el óxido de cobre(II) o una mezcla de óxido de cobre(II) y cloruro de cobre(II), que se forma al calcinar oxiclорuro de cobre a 400-  
30. 450°C, con soluciones acuosas de HCl,  $\text{FeCl}_3$ ,  $\text{AlCl}_3$ , -

308376



$MnCl_2$  ó  $ZnCl_2$ , pero con este procedimiento se forma siempre oxiclорuro de cobre o mezclas de oxiclорuro de cobre y hidróxido de metal pesado. Los compuestos complejos de metal pesado obtenidos según el presente procedimiento se caracterizan por el contrario según su composición analítica, color y diagrama de rayos X como individuos químicos unitarios.

Las siguientes ejecuciones describen en forma ejemplar la esencia de la presente invención.

10. Ejemplo 1.

4,2 kg de oxiclорuro de cobre verde con 59,5% de Cu se suspensionan en una caldera de 50 l provista de mecanismo agitador en 20 l de agua. La suspensión se enfría a 5°C. y en el plazo de 10 minutos se mezcla con 4 l de sosa cáustica al 20 %. Después de seguir agitando brevemente se lava el  $Cu(OH)_2$  obtenido de color azul celeste, en un filtro al vacío. El  $Cu(OH)_2$  lavado se suspensiona nuevamente en 20 l de agua y a 25°C. se introduce una solución de 1,34 kg de cloruro de cinc anhidro en 6 l de agua en el plazo de 20 minutos y agitando. Después de algunos minutos ha terminado la reacción. La sal compleja de Cu/Zn, azul celeste, formada se filtra y se puede secar en la forma usual, por ejemplo mediante secado en vacío, secado infrarrojo o secado por rociado.

El producto terminado es un polvo azul celeste y muestra el siguiente análisis: Cu 47,90 %, Zn 11,85 %, Cl 14,25 %.

30. Proporción estequiométrica Cu : Zn = 4:1

308376



Ejemplo 2.

- 10 kg de  $\text{Cu}(\text{OH})_2$ , obtenidos como se ha descrito en el ejemplo 1, se suspensionan en una caldera de agitación en 50 l de agua. A la suspensión se introduce agitando a 30°C. una solución de 3,22 kg de cloruro de manganeso anhidro en 15 l de agua en el plazo de 20 minutos. Después de otros 30 minutos ha terminado la reacción. La ulterior elaboración de la sal compleja de  $\text{Cu}/\text{Mn}$  formada se efectua como se ha descrito en el ejemplo 1.

El producto terminado representa un polvo verde tilo tirando ligeramente a marrón y tiene el análisis siguiente:

Cu 49,15 %, Mn 9,90 %, Cl 13,95 %

15. Proporción estequiométrica Cu : Mn = 4;1

Las sales complejas obtenidas según la presente invención son de particula muy fina y muestran buena suspensión en agua y una elevada adherencia.

20. Mediante la aplicación de los conocimientos físico-químicos relativos al tiempo y la temperatura de la precipitación en la reacción del  $\text{Cu}(\text{OH})_2$  con el cloruro de metal a la sal compleja se tiene además en la mano el variar el espectro del tamaño del grano del producto final dentro de ciertos límites.

25. Las sales complejas, que sirven como materiales fungicidas, se pueden mezclar en proporción arbitraria con el oxiclорuro de cobre u otros fungicidas cupríferos. Además se pueden emplear en lugar, o en mezcla, con oxiclорuro de cobre en todos aque -



21 ENE 1964

- llos lugares en los cuales hasta ahora se aplican -  
fungicidas mixtos de oxiclورو de cobre con fungici  
das inorgánicas (por ejemplo azufre reticulado) u  
orgánicas (por ejemplo zineb). Su formulación a pul-  
5. verizadores o rociadores terminados, mediante la ela  
boración de medios de dispersión y de adhesión, así  
como colloides protectores, se efectúa según las re-  
cetas y procedimientos usuales.

N O T A

10. Descrita suficientemente la naturaleza del  
invento, así como la manera de realizarlo en la prác  
tica, debe hacerse constar que las disposiciones an-  
teriormente indicadas son susceptibles de modifica -  
ciones de detalle, en cuanto no alteren su principio  
15. fundamental. También se hace constar que el invento  
corresponde a una solicitud de patente presentada en  
Alemania con fecha 4 de febrero de 1.964 bajo el nú-  
mero D 43.532 acogándose, por lo tanto, a los bene  
ficios que conceden los Convenios Internacionales -  
20. en vigor y siendo lo que constituye la esencia del  
referido invento y por lo que se solicita Patente de  
Invención por 20 años, en España "Procedimiento para  
la obtención de complejos de cobre", caracterizándo-  
se por lo siguiente:
25. 1ª.- "Procedimiento para la obtención de -  
complejos de cobre" a base de oxiclورو de cobre, -  
que sirven como fungicidas, caracterizado, porque el  
oxiclورو de cobre se descloriza con alcali a una  
temperatura entre 0°C. y temperatura ambiente, y el  
30. hidróxido de Cu(II) se reacciona con la cantidad -

- 7 - 308376



estoyquiométrica de un cloruro de un metal pesado bi  
valente a temperatura ambiente o ligeramente aumen-  
tada, preferentemente a 25-30°C. a una sal compleja  
de la fórmula  $4 \text{Cu}(\text{OH})_2 \cdot \text{MeCl}_2$ .

5. 2ª.- Procedimiento, según la reivindica-  
ción 1ª, caracterizado porque como metales pesados  
bivalentes se emplea cinc, hierro, manganeso, cad -  
mio, cobalto y níquel.

10. 3ª.- "Procedimiento para la obtención de  
complejos de cobre"; tal y como queda substancial -  
mente descrito en la presente Memoria.

Esta memoria consta de siete hojas escri-  
tas a máquina por una sola cara. 21 ENE 1965

Madrid,

DUISBURGER KUPFERHUTTE,

J. GOMEZ ACEBO Y MODEJ