

363319

P.- 40.768

M 1468-GTP-54

SECRETARIA
DE ECONOMIA
INDUSTRIAL Y
COMERCIO
AOL
CLASE N

Memoria descriptiva

20 MAR 1969



para solicitar Patente de Invención en España por 20 años

a nombre de INTERNATIONAL COPPER RESEARCH ASSOCIATION, INC.

entidad / ~~de~~ nacionalidad: norteamericana

con domicilio en 1271 Avenue of the Americas, Nueva York,
N.Y., Estados Unidos de América

por: "UN PROCEDIMIENTO PARA PRODUCIR UN FUNGICIDA A BASE
DE COBRE" (Clase Internacional AOLn)

10.3.1969

**POOR
QUALITY**



Esta invención se refiere a fungicidas de cobre y, más particularmente, a una nueva clase de fungicidas estables a base de cobre en forma de polvo que se pueden mezclar fácilmente con agua para formar una mezcla acuosa para pulverizaciones que posee una alta actividad como fungicida, resistencia satisfactoria a la intemperie y una fitotoxicidad extremadamente baja y en algunos casos nula incluso a una concentración de cobre sustancialmente mayor que la requerida para su empleo como fungicida. La invención se refiere también al procedimiento para preparar esta nueva clase de fungicidas de cobre.

Las actividades fungicidas de ciertas sales de cobre, principalmente del sulfato de cobre, se han conocido desde hace largo tiempo. Su aplicación como fungicidas foliales, no obstante, es limitada debido a su alta fitotoxicidad y escasa resistencia a la intemperie. A fines del siglo 19, Millardet descubrió que la fitotoxicidad del sulfato de cobre se puede reducir en gran manera y mejorarse su resistencia a la intemperie por adición de hidróxido cálcico a una solución acuosa de CuSO_4 y aplicación rápida de la suspensión de hidrogel resultante a la planta. Este descubrimiento condujo al desarrollo de un fungicida folial práctico que se conoce como caldo bordelés.

Desde el descubrimiento del caldo bordelés se prepararon también con éxito cierto número de fungicidas afines a base de cobre mezclando una solución acuosa de una sal de cobre con un álcali para formar una suspensión de precipitados. Los mejores fungicidas de cobre que se conocen son el caldo de Borgoña, un precipitado



de sulfato de cobre y carbonato sódico; el Agua Celeste, un precipitado de sulfato de cobre e hidróxido amónico; y el oxiclорuro de cobre, precipitado de cloruro de cobre y una base alcalina. Si bien estos fungicidas de cobre "fijos" son satisfactorios en muchas aplicaciones como fungicidas, todos ellos presentan algunas desventajas inherentes que hacen molesta su aplicación como fungicidas foliares, e impracticable en algunos casos.

El caldo bordelés, por ejemplo, posee propiedades fitocidas indeseables. Por otra parte, sus precipitados no son estables. Se descomponen poco después de la mezcla, esto es, alrededor de media a una hora, en cierto número de productos cristalinos que poseen una actividad como fungicida notablemente menor que el caldo bordelés recientemente preparada. La inestabilidad de los precipitados requiere la preparación del caldo bordelés poco antes de su aplicación, usualmente en el campo, donde la dosificación, disolución y mezclado de componentes en polvo separados son inconvenientes y engorrosos. Esta desventaja los hace también inadecuados para muchas técnicas modernas de pulverización mecanizada.

Se han efectuado cierto número de intentos para desarrollar preparaciones bordelesas deshidratadas que se puedan reconstituir fácilmente con agua para producir un hidrogel eficaz como fungicida. Un fungicida bordelés deshidratado práctico posee la ventaja evidente de que la preparación de la mezcla de pulverización en el campo resulta simplificada y de que se puede adaptar con facilidad a una diversidad de dispositivos de



pulverización mecanizados. Efectivamente, se pueden adquirir en el comercio fungicidas del tipo bordelés seco en diversas formas, muchas de las cuales son simplemente mezclas pulverizadas de una sal de cobre y un álcali. Otras formas comerciales de fungicidas del tipo bordelés seco son esencialmente precipitados deshidratados que se han secado por uno cualquiera de entre varios procedimientos convencionales, tales como el secado a la estufa. Estos fungicidas bordeleses secos exhiben menor actividad fungicida y una adhesión apreciablemente menor a las hojas de las plantas que los hidrogeles recientemente preparados. La propiedad de escasa adhesión de estos fungicidas conduce a una débil resistencia a la intemperie.

La razón exacta por la que tales preparaciones son menos efectivas que las mezclas de tipo bordelés recientemente preparadas no se conoce. La naturaleza compleja de los precipitados preparados recientemente hace extremadamente difícil el estudio analítico. Procedimientos analíticos aceptados no han logrado definir sus estructuras químicas. La propiedad fungicida de los precipitados del tipo bordelés parece estar estrechamente relacionada con sus estructuras física y química. Cuando se someten los precipitados a un procedimiento de deshidratación o se deja que la sal de cobre y el álcali que no han reaccionado permanezcan durante un cierto período de tiempo, la estructura de la suspensión reconstituida resulta notablemente alterada. El cambio de estructura, y por tanto de su propiedad fungicida, es particularmente apreciable cuando los pre-

20 MA



cipitados se secan lentamente, o se dejan en reposo de cualquier otro modo durante un largo período de tiempo que conduce a la cristalización y descomposición de los mismos.

5

Los intentos para reducir la fitotoxicidad de las preparaciones fungicidas secas y conservar el mismo tiempo su actividad fungicida no han tenido éxito. Los tratamientos asociados con estos intentos anteriores reducen invariablemente las actividades fungicidas de los productos empleados como tales.

10

La presente invención proporciona un fungicida estable a base de cobre en forma pulverizada. Comprende precipitados deshidratados de una mezcla acuosa de una sal de cobre y un álcali. Es capaz de redispersarse en agua para formar una mezcla para pulverizaciones acuosas que tiene una actividad fungicida al menos equivalente y una apreciablemente menor fitotoxicidad que una mezcla correspondiente para pulverizaciones acuosas recientemente preparada de la sal de cobre y el álcali sin que se altere de manera importante su resistencia a la intemperie.

15

20

25

Preferiblemente, el fungicida de cobre de esta invención es un precipitado deshidratado de una mezcla acuosa recientemente preparada de sulfato de cobre e hidróxido cálcico. La mezcla acuosa puede contener de 5 a aproximadamente 10 partes en peso de sulfato de cobre, de 3 a aproximadamente 10 partes en peso de hidróxido cálcico y 100 partes en peso de agua.

30

Otras combinaciones de sal de cobre y álcali que se han encontrado eminentemente adecuadas inclu-

10.3.1969



20 MAR 1969

5 yen: (a) sulfato de cobre e hidróxido sódico; (b) sulfato
de cobre e hidróxido amónico; (c) sulfato de cobre y car-
bonato sódico; (d) cloruro de cobre e hidróxido sódico;
(e) cloruro de cobre e hidróxido amónico; (f) cloruro
de cobre e hidróxido cálcico; (g) acetato de cobre e
hidróxido cálcico; (h) acetato de cobre e hidróxido
amónico; e (i) acetato de cobre e hidróxido sódico. En
estas combinaciones, las sales de cobre se pueden sus-
tituir por cierto número de sales solubles en agua ta-
10 les como fosfato de cobre, silicato de cobre y arsenia-
to de cobre.

 Ventajosamente, el fungicida a base de co-
bre de esta invención se prepara mezclando una sal de
cobre soluble en agua con un álcali en solución acuosa
15 para producir una suspensión de precipitados a base de
cobre. La suspensión acuosa se atomiza después en una
corriente de gas caliente que tiene una temperatura com-
prendida en el intervalo que va desde aproximadamente
65°C hasta aproximadamente 315°C, y preferiblemente des-
de 79°C a 177°C, en una cámara para evaporar el agua
de la misma. El producto deshidratado se recupera des-
pués de la cámara. Se encuentra que la técnica de seca-
do por pulverización utilizada de acuerdo con la pre-
sente invención produce un fungicida estable a base de
25 cobre en forma pulverizada, cuya parte principal es un
sólido amorfo y el resto es una sustancia cristalina.
El fungicida en polvo es fácilmente redispersable en
agua para formar una suspensión semejante a un hidrogel
con actividad fungicida equivalente cuando se compara
30 con una mezcla correspondiente semejante al bordelés

20 MA



recientemente preparada, pero con una fitotoxicidad notablemente menor.

5 Alternativamente, el fungicida a base de cobre de esta invención se puede preparar mezclando inicialmente una sal de cobre con un álcali en solución acuosa para formar una suspensión de precipitados a base de cobre. A continuación se rebaja la temperatura de la suspensión acuosa y subsiguientemente la suspensión a baja temperatura se introduce en una cámara de vacío para eliminar el agua contenida en la misma por vaporización o preferiblemente por sublimación cuando se congela la suspensión. El producto deshidratado recuperado obtenido por la técnica de secado a baja temperatura y alto vacío exhibe también una elevada actividad como fungicida, con extremadamente baja o nula fitotoxicidad.

10

15

Para ilustrar ulteriormente esta invención, se describen a continuación ejemplos específicos con referencia a la hoja única de dibujo que se acompaña, que ilustra un aparato convencional de secado por pulverización para la preparación de los fungicidas a base de cobre de esta invención. En el empleo del aparato de secado por pulverización se prefiere que la solución acuosa de sal de cobre y la suspensión o la solución del álcali de concentraciones predeterminadas se preparen por separado. Las dos soluciones se mezclan luego en un mezclador 11 que se equipa con un agitador mecánico 12. Para mejorar la capacidad de suspensión se puede añadir a la mezcla una solución emulsificadora-dispersante tal como una mezcla de Tamol N-Micro y Tritón X.

20

25

30

10.3.1969



Sin embargo, no es esencial el uso de emulsificador dispersante para preparar el caldo bordelés fresco. Su adición al caldo bordelés antes del secado por pulverización no tiene efecto alguno sobre la actividad fungicida y la fitotoxicidad del producto secado por pulverización de esta invención que se reconstituye posteriormente.

Dependiendo del volumen total a mezclar, el mezclado y consiguientemente la interacción de la sal de cobre y el álcali pueden llevarse a cabo en unos pocos minutos. Generalmente, se forma un precipitado fino en forma de una suspensión de hidrogel. No es deseable prolongar el mezclado durante más de una hora. El mezclado durante un período de tiempo muy superior a éste puede conducir a descomposición y cristalización, fenómenos indeseables. La concentración de sólidos de la suspensión resultante puede modificarse dentro de un amplio intervalo sin afectar apreciablemente a las actividades biológicas de los productos secados por pulverización, como se deducirá de los ejemplos que se describen más adelante. El límite superior está definido por la naturaleza física de la suspensión que tiende a formar un gel no bombeable cuando la concentración de sólidos es demasiado alta. En el caso de caldos bordelés tal límite se alcanza cuando se mezclan 12 partes de sulfato de cobre y 12 partes de cal con 100 partes de agua. Generalmente no es deseable utilizar una suspensión con un contenido de sólidos muy bajo a causa del aumento de energía que debe utilizarse para evaporar el agua. Por lo demás, a baja concentración de sólidos



lidos, la mezcla recientemente preparada tiende a formar precipitados cristalinos indeseables a mayor velocidad que la correspondiente mezcla con mayor contenido de sólidos. Para la mezcla con bajo contenido de sólidos, el plazo entre preparación y secado por pulverización que puede tolerarse es, por tanto, correspondiente más corto. Se prefiere un intervalo de 5 partes a 20 partes de sólidos por 100 partes de agua.

La suspensión con concentración adecuada de sólidos se lleva a una boquilla atomizadora 13 mediante la bomba 14. La boquilla atomizadora 13 puede ser una boquilla convencional de presión en la cual el líquido se impulsa a alta presión y con un rápido movimiento circular a través de un pequeño orificio. En la presente invención, la boquilla es preferiblemente una boquilla de dos flúidos en la cual un gas tal como aire a presión relativamente baja se utiliza para romper el líquido en pequeñas gotas.

La suspensión atomizada se introduce en una gran cámara de secado en la que gotitas se dispersan en una corriente de aire caliente que procede de un difusor de aire 16. El gas de secado, que se calienta en un calentador 22, puede entrar a la temperatura práctica máxima, es decir, de 79°C a 288°C. Se ha encontrado que es particularmente adecuada una temperatura de entrada comprendida en el intervalo que va desde 93°C a 177°C.

La velocidad de impulsión de la suspensión al atomizador depende del tamaño de la boquilla, de la temperatura de secado, de la concentración de la



suspensión, del tamaño de la cámara y de otras variables. Es conveniente que se ajuste dicha velocidad de acuerdo con la temperatura del gas, a fin de que las partículas del líquido se evaporen rápidamente y se consiga el secado antes de que aquéllas lleguen a la pared de la cámara. La mayor parte del polvo seco que resulta cae al fondo cónico de la cámara y se extrae mediante una corriente de aire que lo lleva a un ciclón. El producto se recupera en un colector de producto 18. La porción principal del gas de salida se lleva también a un ciclón o a un colector de polvo 19 para separar el producto arrastrado. El gas de escape del ciclón 17 se lleva a la corriente de gas de salida mediante la bomba 20 para recuperar los polvos finos no precipitados por el ciclón. El gas de escape del ciclón 19 se expulsa a la atmósfera por la bomba 21.

El secado a baja temperatura y alto vacío se lleva a cabo ventajosamente en un liofilizador convencional. El sólido se introduce, con la humedad que contiene después de la congelación, en la cámara de vacío del secadero, la cual puede tener una presión comprendida en el intervalo que va desde 0,1 hasta aproximadamente 0,4 mm. de Hg. El calor necesario se puede proporcionar mediante una exposición cuidadosamente controlada a radiación infrarroja o por otros dispositivos convenientes de calentamiento indirecto. Cuando la suspensión no se congela, su temperatura debe mantenerse lo más baja posible, preferiblemente a una temperatura inferior a 7°C.

En los ejemplos que siguen se utilizaron las técnicas de secado arriba descritas para preparar di-



versos fungicidas a base de cobre de esta invención. Para fines de comparación, se deshidrataron algunas muestras en una estufa de tiro forzado de laboratorio a 110°C. Estas muestras se identifican como fungicidas secados a la estufa.

A no ser que no se indique otra cosa, las dos formas de designaciones numéricas para las formulaciones específicas utilizadas en los ejemplos que siguen deben interpretarse como sigue:

- 10 (1) dos números separados por un (-), designa una mezcla preparada para el secado por pulverización, siendo el primer número el peso del sólido y el segundo número el peso de agua (así por ejemplo, una formulación 10-100 designa una mezcla que contiene 15 10 partes de sólidos y 100 partes de agua en peso);
y
- (2) tres números separados por guiones (-) designan
(a) una mezcla reconstituída a partir del fungicida seco, en la que los dos primeros números son los pesos equivalentes del compuesto de cobre y del álcali respectivamente comparados con mezclas correspondientes recientemente preparadas, expresados en Kg y el tercer número es la cantidad de agua en litros, o (b) la mezcla recientemente preparada (por ejemplo, la formulación 4,54-4,54-378 se refiere a una mezcla reconstituída de una mezcla recientemente preparada que contiene 4,54 kilogramos de un compuesto de cobre y 4,54 kilogramos de un álcali en 378 litros de agua)



Ejemplo 1

5 Se preparó un fungicida de cobre "fijo" de tipo bordelés mezclando una solución acuosa de sulfato de cobre que contenía 15 partes de sulfato cúprico pentahidratado en 2250 partes de agua y una suspensión
10 de hidróxido cálcico que contenía 150 partes de álcali y 750 partes de agua. Se mezclaron en una las dos soluciones utilizando un agitador mecánico durante un periodo de 7 a 9 minutos para formar una formulación 10-100. La suspensión resultante se secó por tres técnicas diferentes descritas arriba. La muestra 1-0 se secó a la
15 estufa, la muestra 1-F se secó por liofilización, y las muestras 1-SV, 1-SI, 1-SM y 1-SL se secaron por pulverización con temperaturas de secado diferentes.

15 La muestra 1-F se preparó tomando 400 ml del caldo bordelés 10-100 y eliminando el agua manteniéndola bajo una presión de 0,3 mm. durante 14 horas en un aparato de liofilización con el separador frío
20 mantenido aproximadamente a 40°C. El rendimiento fué el 96% del teórico.

20 La muestra 1-SV se secó por pulverización utilizando una temperatura del gas de entrada de 260°C y una temperatura de salida de 149°C. La muestra 1-SI se secó análogamente, con la excepción de que la temperatura de salida se redujo a 121°C. Las muestras 1-SM
25 y 1-SL se secaron a temperaturas moderada y baja respectivamente, utilizando una temperatura de entrada de 149°C y una temperatura de salida de 104°C para 1-SM, y una temperatura de entrada de 93°C y una temperatura de sa-



lida de 66°C para la última.

5 Se preparó un segundo precipitado de hidrogel utilizando las mismas cantidades de sulfato de cobre e hidróxido cálcico que en el primero pero con la mitad de la cantidad de agua para formar un caldo bordelés 10-100. La mitad de este segundo precipitado (muestra 1A-SM) se secó por pulverización a temperatura de entrada de 149°C y temperatura de salida de 104°C, y la otra mitad (muestra 1A-O) se secó a la estufa. Se hizo 10 una tercera preparación mezclando 75 partes de cal hidratada con 750 partes de agua corriente fría en un mezclador y añadiendo posteriormente 75 partes de sulfato de cobre disueltas en 2250 partes de agua. La suspensión resultante se mezcló durante 30 segundos para formar un 15 caldo bordelés 5-100. El caldo se utilizó para preparar la muestra 1B-SM mediante secado por pulverización a temperaturas de entrada y de salida de 149°C y 104°C, respectivamente.

20 Para comparación, se prepararon dos muestras adicionales. La muestra 1-D era un caldo bordelés recientemente preparado de la misma concentración de cobre. La muestra DB era un caldo bordelés seco, preparado por mezclado de partes iguales de $\text{CuSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ seco y CaO.

25 Se analizaron las muestras y los datos se tabulan y presentan en la Tabla I.

10.3.1969

- 13 -

**POOR
QUALITY**

Tabla I Datos Analíticos

Designación de la muestra	% Cu	% SO ₄	% Ca como Ca(OH) ₂ #	% de humedad #		Moles de H ₂ O Hidratación por mol de Cu	pH	
				O.D.	Calc. por dif.		inicial	después del secado
1-SL	13,1	20,5	53,1	4,3	13,4	3,60	12,2	12,1
1-SM	14,5	21,8	53,6	2,3	10,2	2,48	12,2	11,9
1-SH	14,4	20,2	54,0	1,1	11,2	2,76	12,2	12,0
1-SV	13,0	21,5	50,9	2,5	14,6	3,95	12,2	12,0
1B-SM	12,5	19,2	55,1	3,0	13,2	3,72	12,2	12,2
1A-SM	13,5	22,1	53,8	3,4	10,6	2,76	12,2	12,3
1-O	14,0	22,0	49,4	---	14,6	3,67	12,2	12,1
1A-O	13,5	22,5	51,6	---	12,4	3,23	12,2	12,2
1-F	13,5	21,0	44,8	---	20,7	5,40	12,2	11,9
DB	20,8	32,3	41,3 (como CaC)---	---	5,4	0,91	---	12,2

Ca (OH)₂, calculado como tal, basado en el análisis de Ca.

O.D. - Pérdida de peso después de 2 horas a 110°C en estufa de tiro forzado. El valor calculado por diferencia es la porción de la muestra que no corresponde a CuSO₄ ni a Ca(OH)₂. Puede incluir agua de hidratación no liberada en la estufa.





Los porcentajes en peso de cobre, sulfatos y calcio se determinaron por métodos normalizados de análisis químico. El cobre se determinó por valoración yodométrica clásica utilizando yoduro potásico, tiosulfato sódico, e indicador de almidón. El análisis de los sulfatos se realizó por precipitación con cloruro bórico y determinación gravimétrica. El contenido de calcio se determinó por valoración complexométrica utilizando etilendiamintetraacetato sódico, después de la separación del cobre por medio de sulfuro de hidrógeno.

Todas las muestras deshidratadas se suspendieron nuevamente en agua para formar suspensiones acuosas diluídas, cada una de las cuales contenía aproximadamente 0,24% de cobre en peso. Las actividades biológicas de estas preparaciones así como la de la mezcla Burdeos recientemente preparada con la misma concentración de cobre se evaluaron con arreglo a un ensayo de control normalizado aplicando las suspensiones acuosas mediante un atomizador a plantas de tomate de tamaño uniforme cultivadas en macetas, las cuales estaban dispuestas sobre una plataforma giratoria. Cada una de las plantas de tomate recibió una dosis de 20 mililitros. Una vez que se secaron los depósitos de la pulverización, las plantas se expusieron a una lluvia artificial de una intensidad equivalente a 25,4 mm de lluvia por hora. Todas las plantas se inocularon entonces con el organismo productor de la roya temprana del tomate (*Alternaria Solani*) y se incubaron durante 24 horas, después de lo cual se efectuaron recuentos de las lesiones y se determinaron valores porcentuales de enfermedad para cada grupo.

10.3.1969



po experimental basados en una comparación con plantas de tomate sin tratar inoculadas también con el organismo productor de la roya temprana. Los valores que se consignan representan medias de grupos de tres plantas.

5

Los resultados de estos ensayos se resumen en la Tabla II a continuación:

Tabla II

Clave de Muestra	Datos Biológicos		
	Sin lluvia % enfermedad	Evaluación del depó- sito de pulveri-ación #	Con lluvia % enfermedad
1-SL	2	1	8
1-SM	4	1	14
1-SH	1	1	17
1-SV	3	1	7
1B-SM	4	1	13
1A-SM	2	1	12
1-O	7	2	50
1A-O	4	1	40
1-F	2	1	27
DB	7	2	ligeramente calcinada
1-D	calcinada	1	calcinada

* Evaluaciones del depósito de pulverización sobre las hojas:

- 1 = depósito intenso
- 2 = depósito moderado
- 3 = depósito ligero
- 4 = no se aprecia depósito visible

10.3.1969





20 M

Los datos tabulados en la Tabla II, ilustran que los precipitados secados por pulverización y por liofilización tienen mayor efectividad como fungicidas, menor fitotoxicidad, y mejor resistencia a la intemperie que los precipitados secados a la estufa y los caldos bordeleses secos, así como el caldo bordelés recientemente preparado.

Ejemplo 2

Se prepararon cuatro precipitados de sulfato de cobre-hidrogel de cal de una manera similar a la descrita en el ejemplo I, con la excepción de que se modificó la relación de cal a cobre.

El caldo bordelés más común se compone de pesos iguales de sulfato de cobre e hidróxido cálcico disueltos en un volumen conocido de agua. Para expresar la relación estequiométricamente, la mezcla 1:1 contiene 3,38 equivalentes de cal por equivalente de sulfato de cobre. En el ejemplo, las muestras 2-3A, 2-3B, 2-3C, y 2-3D se prepararon empleando 2,50, 1,75, 1,00 y 0,925 equivalentes de hidróxido cálcico por equivalente de sulfato de cobre, respectivamente. Se preparó un caldo bordelés 10-100 para cada una de estas muestras, y todas las muestras se secaron por pulverización a temperaturas moderadas (temperatura de entrada 149°C y temperatura de salida 104°C). Los productos deshidratados se analizaron químicamente y los resultados se tabulan en la Tabla III con la composición de 1-3M.

Tabla III

Datos Analíticos

Designación de la Muestra	% Cu	% SC ₄	% Ca como Ca(OH) ₂	% Humedad		Moles de H ₂ O de hidratación calculados por mol de Cu	pH inicial	pH después del secado
				C.D.	Calc. per dif.			
2-S1	17,1	27,4	44,2	5,8	11,3	2,33	12,2	12,3
2-S3	13,1	29,3	41,8	6,3	10,8	2,10	12,2	12,0
2-S0	23,4	35,4	23,7	10,0	17,5	2,65	10,6	10,3
2-SD	23,5	36,8	24,6	8,5	15,1	2,26	4,6	10,5
1-SM	14,5	21,8	53,6	2,3	10,2	2,43	12,2	11,9

10.3.1969





Los hidrogeles y sus correspondientes productos secados por pulverización se compararon biológicamente como en el Ejemplo I, resumiéndose los resultados de ello en la Tabla IV. Se presentan abajo para comparación los datos correspondientes a las muestras 1-SM y 1-D del Ejemplo I, así como los de caldos bordeleses recientemente preparados. Los caldos bordeleses recientemente preparados se designan 2-DA, 2-DB, 2-DC, y 2-DD, cada uno de los cuales tiene la misma relación de CuSO_4 a $\text{Ca}(\text{OH})_2$ que el correspondiente producto secado por pulverización de la misma designación alfabética final, esto es, 2-DA tiene la misma relación estequiométrica que 2-SA, etc.

5

10

15



Tabla IV

Datos Biológicos

Clave de Muestra	Sin lluvia % en fermedad	Evaluación del depósito de pulverización*	Con lluvia % en fermedad	Evaluación del depósito de pulverización*
1-SM	4	1	14	2
1-SA	2	1	10	3
2-GB	2	1	10	2
2-SC	2	1	10	3
2-SD	2	1	9	4
1-D	Calcinada	1	Calcinada	1
2-DA	Calcinada	1	Calcinada	2
2-DB	5	2	Calcinada	3
2-DC	4	1	18 Ligeramente calcinada	3
2-DD	Calcinada	1	Calcinada	4
Control	100	-	100	-

* Evaluaciones del depósito de pulverización sobre las hojas:
1 = depósito intenso
2 = depósito moderado
3 = depósito ligero
4 = no se aprecia depósito visible.



5 El ejemplo anterior ilustra que los fungicidas secados por pulverización producidos por esta invención poseen superior actividad fungicida y menor fitotoxicidad que los hidrogeles fungicidas a partir de los cuales se producen. Además, el ejemplo anterior ilustra que se pueden producir fungicidas bordeleses efectivos secados por pulverización con un contenido de cal notablemente reducido, obteniéndose así fungicidas efectivos a un coste menor.

10

Ejemplo III

15 En este ejemplo se prepararon diferentes precipitados fungicidas de una manera similar a los procedimientos descritos en el ejemplo I, pero utilizando cierto número de diferentes sales de cobre y álcalis. Las sales de cobre empleadas fueron sulfato de cobre pentahidratado, cloruro de cobre dihidratado y acetato de cobre monohidratado, mientras que los álcalis utilizados fueron hidróxido cálcico, carbonato sódico, hidróxido sódico e hidróxido amónico.

20

25

Las diversas mezclas se secaron bien por pulverización utilizando condiciones de calentamiento moderadas (temperatura de entrada 149°C y temperatura de salida de 104°C, bien por liofilización, o a la estufa. Las muestras se caracterizaron químicamente y se tabularon en la Tabla V. Incluidas en la Tabla V se hicieron aparecer una muestra de oxiclорuro de cobre y una muestra de sulfato de cobre básico comercial de producción regular.

30



Tabla V

Datos analíticos, Muestras de Cobre Fino

Designación de la muestra	% Cu	% SO ₄	% CuCl ₂ ó Cu(OAc) ₂	% NaOH ó Na ₂ CO ₃	% NH ₄ OH	% Ca(OH) ₂	% Humedad O.D. por difer.	Moles H ₂ O mol Cu	pH antes del secado	pH después del secado
1-2AS-2,36	15,4	21,8	---	56,1	---	---	5,2	6,7	12/4	9,3
2-2AS-1,00	25,3	37,2	---	36,1	---	---	3,6	1,4	11,1	6,0
3-3AS-0,95	26,6	34,3	---	28,9	---	---	3,6	10,2	10,2	8,6
4-4AS-1,00	29,9	41,0	---	---	25,8	---	6,0	3,3	8,0	7,0
5-3BS-0,85	30,9	---	65,5	29,9	---	---	2,5	4,6	11,2	9,3
6-4BS-1,00	36,3	---	77,0	---	32,2	---	4,3	-9	8,2	7,3
7-1BS-1,50	24,2	---	51,3	---	---	35,4	7,5	13,3	11,9	11,8
8-5OS-0,85	25,5	---	49,2	24,9	---	---	4,8	25,2	7,5	6,9
9-1CS-2,00	20,3	---	39,2	---	---	36,0	3,0	24,8	12,0	12,0
10-4CS-1,00	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---
11-BSIS #	52,7	19,8	---	---	---	---	1,1	---	6,4	4,7
12-2AO-2,36	16,2	23,4	---	58,6	---	---	---	1,8	12,4	---
13-2AF-2,36	14,2	20,2	---	40,9	---	---	---	24,7	---	9,8
14-3BO-0,85	31,8	---	67,4	33,4	---	---	---	0,8	11,2	8,4
15-3BF-0,85	30,6	---	64,9	29,2	---	---	---	5,9	---	---
16-4CO-1,00	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---
17-ESRP ##	53,5	---	---	---	---	---	---	---	5,8	5,8
18-3BRF ##	56,6	---	---	---	---	---	---	---	6,2	6,2

Sulfato de cobre básico comercial, síntesis en laboratorio

Sulfato de cobre básico comercial, producción regular

Oxiduro de cobre, producción regular

Explicación del código:
- primer # - número en la secuencia

Tabla V

Datos Analíticos, Muestras de Cobre Fijo

Designación de la mues- tra	% Cu	% SO ₄	% CuCl ₂ ó Cu(OAc) ₂	% NaOH ó Na ₂ CO ₃	% NH ₄ OH	% Ca(OH) ₂	% Hume O.D. p
1-2AS-2,36	15,4	21,3	---	56,1	---	---	5,2
2-2AS-1,00	25,3	37,2	---	36,1	---	---	3,6
3-3AS-0,95	26,6	34,3	---	28,9	---	---	3,6
4-4AS-1,00	29,9	41,0	---	---	25,8	---	6,0
5-3BS-0,85	30,9	---	65,5	29,9	---	---	2,5
6-4BS-1,00	36,3	---	77,0	---	32,2	---	4,3
7-1BS-1,50	24,2	---	51,3	---	---	35,4	7,5
8-3CS-0,85	25,5	---	49,2	24,9	---	---	4,8
9-1CS-2,00	20,3	---	39,2	---	---	36,0	3,0
10-4CS-1,00	---	---	---	---	---	---	---
11-BLS #	52,7	19,8	---	---	---	---	1,1
12-2AO-2,36	16,2	23,4	---	58,6	---	---	---
13-2AF-2,36	14,2	20,2	---	40,9	---	---	---
14-3BO-0,85	31,8	---	67,4	33,4	---	---	---
15-3BF-0,85	30,6	---	64,9	29,2	---	---	---
16-4CO-1,00	---	---	---	---	---	---	---
17-BSRP ##	53,5	---	---	---	---	---	---
18-3BRP ###	56,6	---	---	---	---	---	---

Sulfato de cobre básico comercial, síntesis en labora-
torio

Sulfato de cobre básico comercial, producción regular

Oxidocloruro de cobre, producción regular

Aplicación del código:

Primer # - número en la secuencia



7

ras de Jibre Fijo

<u>H</u>	<u>%</u> <u>Ca(OH)₂</u>	<u>%</u> <u>Humedad</u>	<u>O.D. per</u> <u>difer.</u>	<u>Moles</u> <u>H₂O</u>	<u>pH</u> <u>antes</u>	<u>pH</u> <u>des-</u>
				<u>mol</u> <u>Cu</u>	<u>del</u> <u>secado</u>	<u>pués</u> <u>del</u> <u>secado</u>
	---	5,2	6,7	1,5	12/4	9,3
	---	3,6	1,4	0,2	11,1	6,0
	---	3,6	10,2	1,3	10,2	8,6
3	---	6,0	3,3	0,4	8,0	7,0
	---	2,5	4,6	0,5	11,2	9,3
2	---	4,3	-9	0,0	8,2	7,3
	35,4	7,5	13,3	1,9	11,9	11,8
	---	4,8	25,2	3,5	7,5	6,9
	36,0	3,0	24,8	4,3	12,0	12,0
	---	---	---	---	---	---
	---	1,1	---	---	6,4	4,7
	---	---	1,8	0,4	12,4	---
	---	---	24,7	6,0	---	9,3
	---	---	0,8	0,0	11,2	8,4
	---	---	5,9	0,7	---	---
	---	---	---	---	---	---
	---	---	---	---	5,8	5,8
	---	---	---	---	6,2	6,2

De-

lan



20

Segundo # - base utilizada para fijar el cobre:

1-Ca(OH)₂, 2-Na₂CO₃, 3-NaOH, 4 NH₄OH.

Primera letra - Sal de cobre utilizada :

A-CuSO₄.5H₂O, B-CuCl₂.2H₂O, C-Cu(OAc)₂.H₂O.

5

Segunda letra - Método de preparación : S-secado por pulverización, D-preparación directa, O-secado a la estufa, F-secado por liofilización.

Tercer # - Equivalentes de base utilizados por equivalente de sal de cobre.

10

Quarta letra (F) - Solubles eliminados por filtración antes del secado.

Esta serie de productos se comparó sobre una base de equivalencia de cobre (0,24%) con hidrogeles preparados directamente a fin de determinar su fitotoxicidad y efectividad contra la roya temprana del tomate. Es importante que se interpreten estos datos en relación con el comportamiento de las dos muestras Burdeos procedentes de un ensayo anterior. Los datos de dicho ensayo anterior se incluyen también en la Tabla VI.

15

20



MASMA VI

Datos biológicos

	<u>Sin lluvia</u>		<u>Con lluvia</u>		
	Clave de muestra	Enfermedad	Evaluación del depósito de pulverización	Enfermedad	Evaluación del depósito de pulverización
5	1-2AS-2,36	3	1	22	2
	2-2AS-1,00	2	1	28	3
	3-3AS-0,95	5	2	26	3
10	4-4AS-1,00	2 ^{##}	2	24	4
	19-2AD-2,36	2	2	30	1
	20-2AD-1,00	3	3	22	2
	21-3AD-0,95	1 ^{####}	2	###	2
	22-4AD-1,00	1	2	20	3
15	12-2AO-1,00	1	3	24	4
	15-2AF-2,36	6	1	27	4
	8-3CS-0,85	18 ^{###}	4	24	4
	9-1CS-2,0	27	1	24	2
	26-3CD-0,85	12 ^{##}	2	24 ^{##}	3
20	27-1CD-2,00	11	1	20	2
	5-3BS-0,85	7	4	19	4
	6-4BS-1,00	2 ^{###}	2	13	4
	7-1BS-1,5	4	1	16	3
	23-3BD-0,85	####	2	###	3
25	24-4BD-1,00	###	2	###	3
	25-1BD-1,50	5	1	##	2
	12-3BS-0,85	10	4	19	4
	14-3BO-0,85	18	1	39	4
	15-3BF-0,85	7	3	31	4
30	18-3BRP	7	1	30	3

10.3.1969

20



TABLA VI (Cont.)

Datos biológicos

	<u>Sin lluvia</u>		<u>Con lluvia</u>	
	<u>Clave de Muestra</u>	<u>% Enfermedad</u>	<u>Evaluación del depósito de pulverización</u>	<u>Evaluación del depósito de pulverización</u>
5	1-SM	2	1	24
	2-SC	2	1	19
	11-BSLA	7	1	33
10	17-BSRP	20	3	40

(1) Evaluación del depósito de pulverización: 1 = depósito intenso; 2 = depósito moderado; 3 = depósito ligero; 4 = no se aprecia depósito visible.

(2) D hace referencia a preparación directa de muestras experimentales utilizadas como controles para las muestras secadas.

x Ligeramente calcinada, con pequeñas manchas
 xx Moderadamente calcinada
 xxx Intensamente calcinada



Ejemplo IV

5

10

15

20

25

30

La singular actividad biológica de los fungicidas a base de cobre de esta invención tal como se ilustra en los ejemplos anteriores, puede ser aportada por los productos químicos complejos en forma de un polvo amorfo. Las estructuras exactas de estas sustancias químicas, no obstante, no se pueden determinar por procedimientos analíticos establecidos existentes. La pequeña cantidad de sustancia cristalina en los fungicidas se puede identificar por la técnica de difracción de rayos X. Como se deducirá claramente de los datos de difracción de rayos X que se enumeran a continuación, la sustancia cristalina en el fungicida de esta invención es sustancialmente diferente de un caldo bordelés convencional secado a la estufa y de los datos publicados de las anteriores preparaciones bordeleses deshidratadas. En este ejemplo, se prepararon dos muestras de caldos bordeleses deshidratadas a partir de una solución normalizada 20-100 de sulfato de cobre e hidróxido cálcico empleando las técnicas de secado por pulverización y secado a la estufa anteriormente mencionadas, respectivamente.

Los diagramas de difracción de rayos X se prepararon utilizando la cámara de polvo Debye-Scherrer con un radio de 57,6 mm. Se empleó radiación de cobre filtrada a través de níquel, con una corriente de 30 KV y 15 MA. Las dos muestras se expusieron durante tres horas cada una y se revelaron las películas resultantes midiéndose la separación "d" para las líneas encontradas, la cual se tabula en la tabla VI.



Tabla VI

Caldo bordelés 4,54-4,54-378 secada a la estufa

<u>Intensidad</u>	<u>Separaciones "d" encontradas</u>	<u>NBS CaSO₄·2H₂O</u>
mf	9,07	-
mf	7,69	7,56
mf	6,61	-
d	4,96	-
(2 bandas)	4,59	-
f	4,30	4,27
md	3,83	-
md	3,40	-
mf	3,31	-
mf	3,08	3,06
mf	2,89	2,87
d	2,80	-
d	2,70	-
d	2,65	2,65
f	2,46	-
d	2,36	-
d	2,27	-
d	2,24	2,24
d	2,10	-

Caldo bordelés 4,54-4,54-378 secado por pulverización

<u>Intensidad</u>	<u>Separaciones "d" encontradas</u>	<u>NBS Ca(OH)₂</u>
f	4,90	4,90
d	4,31	-
d	3,49	-
mf	3,11	3,11
f	2,63	2,63
mf	1,93	1,93
mf	1,80	1,80
d	1,70	1,69



La intensidad de los diagramas de difracción obtenidos en ambas muestras indica que sólo una pequeña proporción del material es cristalina. El material cristalino secado por pulverización parece ser esencialmente hidróxido cálcico con dos líneas débiles que no se pudieron identificar.

El material secado a la estufa parece ser más cristalino, constituyendo el sulfato cálcico dehidratado una proporción principal del material cristalino. No obstante, parecen existir uno o más de otros compuestos, cuya identidad no se ha podido establecer. El diagrama de difracción del material desconocido parece ser tan intenso como el del sulfato cálcico. Utilizando el equipo y la técnica normalizados de Behman, el polvo tiene un tamaño de partícula comprendido en el intervalo que va de 5 a 15 micras, existiendo unas pocas partículas con tamaños que llegan hasta 75 micras.

Ejemplo V

Para ilustrar más aún la extremadamente baja fitotoxicidad de los presentes fungicidas, se preparó un caldo bordelés 40-50 deshidratado, secado por pulverización de acuerdo con el procedimiento descrito en el Ejemplo I, y se utilizó para constituir una suspensión fungicida con una concentración de cobre igual a diez veces la requerida para un control fungicida efectivo. Se aplicaron dosis de 10 ml a plantas de tomate en macetas normalizadas y se dejó secar. Después



del secado, las plantas se sometieron a una lluvia equivalente a 50,8 mm. No se observó reacción fitotóxica alguna en las hojas de las plantas.

5 Ejemplo VI

10 A menores concentraciones, las actividades como fungicidas de los presentes fungicidas a base de cobre son al menos equivalentes, y en la mayoría de los casos mejores que las de un caldo bordelés recientemente preparado con una concentración equivalente de cobre. A modo de ilustración, se utilizaron tres series diferentes de caldos bordeleses. En cada serie, se emplearon dos pulverizaciones acuosas reconstituídas utilizando el fungicida deshidratado a base de cobre de 15 esta invención, para compararlas con un caldo bordelés equivalente recientemente preparado.

Para este ejemplo, se prepararon inicialmente las siguientes soluciones madre:

20 Solución (1): Solución de sulfato de cobre - 1664 g de sulfato de cobre pentahidratado disueltos en 8 litros de agua corriente ablandada.

25 Solución (2): Suspensión de hidróxido cálcico - 1664 g de hidróxido cálcico añadidos lentamente con agitación a 8 litros de agua corriente ablandada.

Solución (3): Solución emulsificadora-dispersante - 800 g de Tamol N, Micro, y 2380 ml de Tritón K-152 se añaden con agitación a aproximadamente 10 litros de agua corriente ablandada. Una vez que se ha com-



pletado la disolución, se diluye a un volumen de 16 litros.

5 Estas soluciones madre se utilizaron para
preparar dos tipos de fungicidas a base de cobre. El
grupo designado "A" se preparó secando por pulveriza-
ción una mezcla de volúmenes iguales de las soluciones
(1) y (2), y el grupo designado "B" se preparó secando
10 por pulverización una mezcla que contenía, en volumen,
45% de solución (1), 45% de solución (2) y 10% de solu-
ción (3). Los fungicidas deshidratados se reconstituye-
ron posteriormente a tres concentraciones diferentes,
y su efectividad fungicida se comparó con la de mezclas
Burdeos equivalentes recientemente preparadas utilizando
15 las soluciones (1) y (2). Se utilizaron los mismos pro-
cedimientos de ensayo que se han descrito anteriormente
en esta Memoria. Los resultados de estos ensayos se ta-
bulan en la Tabla VII.



TABLA VII

Control de la Roya Membrana del Tomate por medio de caldos bordeleses recientes y Secos después de la Exposición a Lluvia Artificial.

Material	Cantidad Aplicada (ml.)	% de Enfermedad después de Diversas Cantidades de Lluvia # (Media de 3 Ensayos Repetidos)					
		0 mm	12,7 mm	50,8 mm	101,6 mm		
Bordelés Patrón	30	A	B	C	D		
2,27-2,27-189	20	A	B	C	D		
	10	A	A	B	B		
A,2,27-2,27-189	30	0	1	1	9		
	20	0	3	7	7		
	10	1	14	6	14		
B,2,27-2,27-189	30	0	1	1	8		
	20	0	1	2	11		
	10	0	2	7	12		
Bordelés Patrón							
1,81-1,81-189	30	9(A)	15(B)	D	D		

10.3.1969

TABLA VII (Cont.)

Control de la Roya Temprana del Tomate por medio de caldos bordeleses Recientes y Secos después de la Exposición a Lluvia Artificial

	Cantidad Aplicada	% de Enfermedad después de Diversas Cantidades de Lluvia #			
		(Media de 3 Ensayos Repetidos)			
		6(A)	8(A)	0	D
A, 1, 81-1, 81-189	20				
	10	6(A)	9(B)	3	D
	30	3	6	22	17
B, 1, 81-1, 81-189	20	7	13	13	30
	10	7	13	27	30
	30	1	6	23	23
Bordelés Patrón	20	5	7	20	30
	10	6	12	20	50
	30	6	7	11	19
O, 91-0, 91-189	20	6	8	10	15
	10	9	9	13	12





TABLA VII (cont.)

Control de la Roya Temprana del Tomate por medio de caldos bordeleses
 Recientes y Secos después de la Exposición a Lluvia Artificial

	Cantidad Aplicada	% de Enfermedad después de Diversas	
		Cantidades de Lluvia #	(Media de 3 Ensayos Repetidos)
A, O, 91-C, 91-189	30	3	8
			19
	20	3	13
			17
	10	8	12
			34
B, O, 91-C, 91-189	30	1	6
			9
	20	2	8
			9
	10	3	8
			9
			16

A-Ligeramente calcinada; B-Moderadamente calcinada; C-Intensamente calcinada;
 D-Muy intensamente calcinada.

26 MAR.



Estos datos no sólo demuestran que el fungicida a base de cobre de esta invención posee una actividad fungicida comparable al caldo bordelés reciente, sino que presenta también una ventaja apreciable en lo que se refiere a la fitotoxidad. Se debe observar también que los fungicidas de esta invención guardados en un recipiente cerrado herméticamente han demostrado igual actividad a la de muestras recientemente preparadas al cabo de un año de almacenamiento.

Ejemplo VII

Capacidad de Extracción en Sacarosa de caldos bordeleses de Esta Invención Secados por Pulverización

H.P. Burchfield y J. Schechtman en "contributions of Boyce Thompson Institute", 18 (4), págs. 215-223, julio-septiembre, 1955, publicaron una técnica de capacidad de extracción en sacarosa con la cual pudieron determinar la cantidad de cobre soluble en sacarosa presente en diversos caldos bordeleses. Sus experimentos demostraron que el caldo bordelés 10-10-100 recientemente preparado que se adhiere a las hojas con toda facilidad, contiene una cantidad de cobre extraíble apreciablemente mayor que un caldo bordelés 4,54-4,54-378 envejecido, el cual no se adhiere a las hojas con tanta facilidad. Se ha aceptado desde hace tiempo, de acuerdo con Burchfield, que al cabo de unas cuantas horas contadas a partir del momento de su preparación, el caldo bordelés 4,54-4,54-378 se transforma de un hi-

20 MAR



drogel amorfo en un cristaloides compuesto fundamental-
mente de esferocristales de gran tamaño. No es de es-
perar que estos grandes cristales se adhieran al fol-
llaje de la planta cuando se somete al viento y a la
5 lluvia, debido a su naturaleza granular. Parece eviden-
te por tanto, que Burchfield, mediante su técnica de
capacidad de extracción en sacarosa, ha desarrollado
un método para la determinación de la pérdida de re-
sistencia a la intemperie de los caldos bordeleses con-
10 vencionales como función del crecimiento cristalino.

Como en los ejemplos anteriores arriba des-
critos diversos caldos bordeleses de esta invención se-
cados por pulverización poseen una actividad fungicida
comparable totalmente a la encontrada en sus duplicados
15 recientemente preparados, este ejemplo compara la ca-
pacidad de extracción en sacarosa de caldos bordeleses
recientemente preparados con caldos bordeleses corres-
pondientemente secados por pulverización y secados a
la estufa para establecer un grado de correlación entre
20 la capacidad de extracción en sacarosa y la actividad
fungicida. En este ejemplo se llevaron a cabo experimen-
tos utilizando caldos bordeleses recientemente prepa-
rados 4,54-4,54-378 y 4,54-1,63-378, así como materiales
secados por pulverización y secados a la estufa (prepa-
25 rados de acuerdo con los procedimientos indicados
en el Ejemplo I utilizando las condiciones moderadas
de secado por pulverización para la preparación de
los materiales secados por pulverización) inmediatamente
después de su reconstitución.

30 Los experimentos de capacidad de extracción



5 en sacarosa para caldos bordeleses 4,54-4,54-378 recientemente preparados se llevaron a cabo añadiendo 12 g de sulfato de cobre disueltos en 1 litro de agua destilada a una suspensión de 12 g de cal dispersada en 1 litro de agua destilada al mismo tiempo que se mezcló durante dos minutos con un mezclador Lightnin. Se tomaron partes alícuotas de 10 ml de la mezcla anterior, y se pusieron en tubos de ensayo en los que se agitaron con cantidades de 5 ml de una solución de sacarosa al 10% durante 4 minutos. Se filtraron después la soluciones bordelés-sacarosa por medio de embudos de vidrio sinterizado de porosidad media con ayuda de vacío, y se determinaron las densidades ópticas a 650 m μ . En el caso del caldo bordelés reciente 10 4,54-1,68-378 (preparado de una manera similar a la descrita arriba con la excepción de que la cantidad de cal se reduce a la relación indicada), el pH de la mezcla se ajustó por adición de hidróxido sódico en forma de una solución al 20% hasta alcanzar valores de pH 15 de 12,3 y 13,0 en dos ensayos separados. 20

Los caldos bordeleses, tanto el secado por pulverización como el secado a la estufa, se prepararon añadiendo cantidades pesadas del caldo bordelés 4,54-4,54-378 ó 4,54-1,68-378 en forma de polvo 25 equivalente en contenido de cobre a la cantidad de cobre contenida en 1 litro de caldo bordelés reciente, a 1 litro de agua destilada contenido en vasos de 1 litro. Los ensayos de extracción en sacarosa fueron similares al descrito arriba para el caldo bordelés 4,54-4,54-378 fresco. 30

20 MA



Los resultados de determinaciones representativas de la capacidad de extracción en sacarosa son como sigue:

	Extracto de Sacarosa	En Unidades O.D.
5	<u>pH 12,3</u>	<u>pH 13,0</u>
	<u>Formulación de bordelés</u>	
	Reciente 4,54-4,54-378	0,90 1,00
	Reciente 4,54-1,68-378	0,36 0,32
	Secada por Pulverización 4,54-4,54-378 (PT-2)	0,80 1,00
10	Secada por Pulverización 4,54-1,68-378 (PT-4)	0,14 0,58
	Secada a la estufa 4,54-4,54-378	0,07 0,17
	Secada a la Estufa 4,54-1,68-378	0,06 0,18

15

Si bien la reproducibilidad de las determinaciones de la capacidad de extracción en sacarosa no tiene gran precisión, el bordelés de esta invención secado por pulverización después de la reconstitución posee generalmente una capacidad de extracción en sacarosa comparable a la de su duplicado preparado recientemente. Contrastando acabadamente con lo anterior, los caldos bordeleses que se han secado a la estufa y reconstituido después, presentan una capacidad de extracción en sacarosa muy pequeña. Así pues, este ejemplo ilustra un grado de correlación entre la capacidad de extracción en sacarosa y la actividad fungicida real de los caldos bordeles.

20

25



Ejemplo VIII

5

10

15

20

25

30

Como se ha indicado previamente, no es esencial el empleo de un emulsificador y/o dispersante en el bordelés recientemente separado antes del secado por pulverización para preparar los fungicidas a base de cobre de esta invención. Se ha encontrado que fungicidas preparados a partir de una mezcla de una sal soluble en agua y un álcali, desprovistos de todo emulsificador y dispersante, poseen generalmente una capacidad de suspensión aceptable para su empleo en la mayoría de los equipos convencionales de pulverización. No obstante, si se requiere una mayor capacidad de suspensión, es preferible utilizar un aditivo gelificador durante la reconstitución de los fungicidas a base de cobre de esta invención secados por pulverización. Los aditivos gelificadores que, según se ha encontrado, mejoran las capacidades de resuspensión de los productos de esta invención secados por pulverización incluyen varios silicatos de magnesio beneficiados comercialmente asequibles tales como Ben-A-Gel, Macsloid, Ben Aqua, Propaloid-T, Hectorita de Boro y Hectorita de Litio. A continuación se describen varias técnicas que se han encontrado adecuadas para reconstituir fungicidas en polvo de esta invención.

Dos gramos de Propaloid-T se vertieron sobre 50 ml de agua corriente fría (acf) y se mezclaron durante 5 minutos con un agitador Lightnin. Se añadieron después 100 ml. de acf en la que se había disuelto 0,50 de Marasperse CB, y la solución se mezcló durante unos

20 M



cuantos minutos más. A continuación se diluyó la formulación con acf mientras se continuó agitando, hasta alcanzar un volumen total de 800 ml. Finalmente, se mezclaron a mano 2,93 g. de FT-4, un caldo bordelés 4,54-1,68-378 secado por pulverización (una cantidad de material igual en contenido de cobre a la contenida en 200 ml de bordelés fresco) con una porción de 200 ml del gelificador-dispersante y se tomaron 100 ml para un ensayo de sedimentación. El ensayo de sedimentación se realizó llenando un cilindro graduado de 100 ml y efectuando observaciones del nivel de sedimentos a lo largo de un período de 24 horas.

Ensayos de Sedimentación Cobre Fijo-Propaloid-T

15

<u>Tiempo</u> <u>(horas)</u>	<u>FT-4 *</u>	<u>FT-4 **</u>	<u>FT-4</u>	<u>FT-2 (Bordelés</u> <u>4,54-4,54-378</u>
0	100	100	100	100
1/2	97	91	97	96
1	92	84	96	94
2	85	77	91	85
5	68	68	77	72
24	42	58	47	46

20

25

* Sin adición de Marasperse CB

** Mezclado en mezclador Waring, sin adición de Marasperse

20M



Técnicas de mezclado con bajo Cizallamiento

Se obtuvieron dos silicatos experimentales (Hectorita de Boro y Hectorita de Litio) de la National Lead Company para su evaluación como agentes de suspensión para el cobre fijo. Experimentos de capacidad de suspensión realizados exactamente como se ha resumido en la sección anterior indicaron que la Hectorita de Litio poseía propiedades de sedimentación idénticas a las del Iropaloid-T. Cuando se condujeron los mismos experimentos con un nivel de mezclado mucho más bajo (por ejemplo, mezclado mediante un agitador magnético) se obtuvo una capacidad de suspensión aceptable. Se consiguió también una capacidad de suspensión satisfactoria utilizando agua corriente calentada y agitación a mano con una varilla agitadora de vidrio. Se encontró que es esencial emplear agua que posea un bajo pH y una escasa dureza si se quiere obtener una capacidad de suspensión aceptable con formulaciones gelificadoras Hectorita de Litio-Cobre fijo. A continuación se da un breve resumen del procedimiento utilizado para preparar las formulaciones gelificador-cobre fijo y un sumario de los datos pertinentes obtenidos.

Varias cantidades de 2 gramos de Hectorita de Litio se pusieron porciones separadas de 50 ml de las diversas aguas, y se mezclaron durante 5 minutos con un dispositivo de agitación magnético. Seguidamente se añadieron 0,50 g de Karasperse CB disueltos en 100 ml del agua apropiada. Cada una de las formulaciones se mezcló durante algunos minutos y se diluyó después con

10.3.1959



5 agitación constante hasta un volumen total de 800 ml.
 Por último, 2,95 g de FT-4 se mezclaron a mano con partes alícuotas de 200 ml de las formulaciones y se tomaron porciones de 100 ml para ensayos de sedimentación.

Ensayos de Sedimentación de Hectorita de Litio--FT-4

10	Agua des	Agua Co	Agua co	Agua co	Agua co
	tilada	rriente	rriente	rriente	rriente
	(pH 5,6)	(pH 7,7)	(pH 7,7)	(pH 5,6)	(pH 5,6)
0	100	100	100	100	100
1/2	99	34	31	96	18
1	98	26	24	89	15
2	96	23	22	77	14
15	5	88	21	20	50
24	60	20	20	36	14

Técnicas de Concentrado Gelificador

20 Se prepararon concentrados gelificadores espesos de Propaloid-T y Ben Aqua mezclando los polvos secos con agua corriente fría y moliendo en un molino de bolas durante 20 horas. Se efectuaron después ensayos de sedimentación utilizando estos concentrados

25 molidos en molino de bolas. Los resultados de estos ensayos de sedimentación (los cuales se reprodujeron muchas veces) indican que se puede conseguir una capacidad de suspensión satisfactoria mediante el empleo de concentrados gelificadores de Propaloid-T ó de Ben Aqua. A continuación se da una descripción de los procedimientos de formulación así como la presentación de

30

datos típicos.

5 Una cantidad de concentrado gelificador molido en molino de bolas equivalente a 0,50 g del polvo seco se dispersó en 50 ml de acf mediante mediante mez-
 10 clado con agitador magnético durante 5 minutos. Se añadieron luego con agitación a mano 100 ml de solución de Paraspere CB preparada resolviendo 0,50 g de Paraspere CB en 400 ml de acf. Se diluyó luego la solución a un volumen final de 200 ml con acf. Por último, 2,93
 15 de PI-4 se mezclaron a mano en la papilla y se tomó una porción de 100 ml de esta mezcla para un ensayo de sedimentación.

Ensayos de Sedimentación PI-4--Gelificador Molido en Molino de Bolas

15

tiempo (horas)	<u>Propaloid-t[®]</u>	<u>Ben Agua[®]</u>	<u>Propaloid-t</u>	<u>Ben Agua</u>
0	100	100	100	100
1/2	83	96	97	99
1	65	97	93	97
2	53	77	90	95
5	38	63	77	87
24	33	33	41	57

20

25

* No existe Paraspere en la formación

30

Se observó que los experimentos que, especialmente en el caso del gelificador Ben Agua, podría ser factible utilizar una cantidad de concentrado geli-



20
ficador apreciablemente menor que la descrita y obtener todavía una capacidad de suspensión aceptable.

5 Además, se ha encontrado también que se pueden emplear la agitación a mano y agitadores magnéticos para reconstituir los caldos bordeleses con una capacidad de suspensión aceptable.

10 Se evaluaron varias formulaciones de gelificador arriba mencionadas desde el punto de vista de su fitotoxicidad y su resistencia al envejecimiento. Por razones de economía y sencillez de preparación, la totalidad de las formulaciones de pulverización se prepararon en cantidades de 200 ml con mezclado de alto cizallamiento (Mezclador Waring, etc.). Los gelificadores que se evaluaron en este ensayo fueron Macaloid, Propaloid-t y Ben Aqua solos, y en combinación con Marasperse. Ninguna de las formulaciones exhibió indicio alguno de fitotoxicidad y una de ellas (Ben Aqua) dió lugar a una apreciable mejora de la actividad biológica del cobre fijo.

20
Ejemplo IX

25 En la preparación de los fungicidas estables a base de cobre de esta invención utilizando tanto la técnica de secado por pulverización como la de secado por liofilización, la mezcla acuosa de la sal soluble de cobre y un álcali debe tratarse lo más pronto posible a fin de conservar la actividad fungicida de los productos secos resultantes. En la producción comer-

20M



5 cial, es inevitable un cierto lapso de tiempo entre el
mezclado y el secado, no obstante. Para producir los
fungicidas de esta invención, el tiempo transcurrido o
el factor de envejecimiento han de controlarse cuidado-
samente en orden a evitar pérdidas apreciables de la ac-
tividad fungicida del producto.

10 El límite de tiempo tolerable entre el mez-
clado y el secado en el procedimiento de esta invención
varía de acuerdo con factores de concentración este-
quimétricos. En la publicación de Burchfield y otros
anteriormente indicada, los autores encontraron (1) que
cuando se elevaba la temperatura, el crecimiento de los
cristales tenía lugar con mayor rapidez; (2) los caldos
bordeleses concentrados (por ejemplo, 9,08-9,08-378)
15 demostraron ser más estables cuando las cantidades de
sulfato de cobre y cal eran iguales, y (3) se apreció
un aumento de estabilidad cuando se redujo el contenido
de cal por debajo de la mitad del contenido en sulfato
de cobre.

20 En este ejemplo se investigaron los facto-
res de envejecimiento empleando cierto número de caldos
bordeleses secados por pulverización preparadas de la
misma manera que se ha descrito en el Ejemplo I. A con-
tinuación se tabulan los resultados de los experimentos:

Tabla VIII

Datos Analíticos, Muestras Burdeos Envejecidas y Secadas por Pulverización

Designación de la Muestra	% Cu	% SO ₄	% Ca como		% Humedad O.D. por difer.	Moles de H ₂ O de Hidratación calculados por mol de Cu		pH después del secado
			Ca(OH) ₂	Ca				
1-20-100-24	15,7	23,5	48,2	5,3	12,6	2,8	12,2	
2-20-100-24-1,25	20,9	35,1	30,4	8,8	13,6	2,3	10,5	
3-20-100	13,7	21,7	49,8	4,6	14,8	3,8	12,2	
4-20-100-2	13,4	22,8	50,9	3,8	12,9	3,4	12,2	
5-20-100-2-1,25	21,4	33,3	30,5	8,9	14,8	2,5	10,9	
6-20-100-1,25	21,9	33,2	31,0	6,3	13,9	2,2	11,8	
7-20-100-8-1,25	21,0	34,3	28,6	8,2	16,1	2,8	12,1	
8-20-100-8	14,1	23,4	49,3	3,7	13,1	3,3	12,1	

10.3.1969

20 MA





Primer # - número en la secuencia

Segundo # - partes totales de sulfato de cobre y cal
por cien partes de agua

Tercer # - partes de agua por formulación

5 Cuarto # - horas de envejecimiento antes del secado
por pulverización

1,25 - número de equivalentes de cal por equivalente
de sulfato de cobre; si no se indica número alguno,
el valor es 3,38.

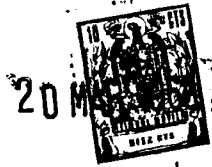


Tabla IX

Efecto del Envejecimiento Antes del Secado por pulverización con caldos bordeleses 20-100, con 1,25 equivalentes de cal por equivalente de sulfato de cobre.

<u>Material Pulverizado</u>	<u>Dosis, ppm Cu</u>	<u>Sin lluvia % Enfermedad</u>	<u>Con lluvia % Enfermedad</u>
6-20-100-1,25 *	2400	8	8
	1000	23	12
	200	24	24
	40	48	36
	8	44	77
5-20-100-2-1.25	2400	7	14
	1000	10	16
	200	21	34
	40	32	66
	8	62	100
7-20-100-8-1,25	2400	5	7
	1000	5	7
	200	8	13
	40	20	21
	8	34	75

* - véase Tabla VIII para el código de identificación.

20


Tabla X

Efecto del Envejecimiento Antes del Secado por Pulverización con Caldo Bordelés 20-100

<u>Material Pulverizado</u>	<u>Dosis, ppm Cu</u>	<u>Sin Lluvia % Enfermedad</u>	<u>Con Lluvia % Enfermedad</u>
3-20-100 *	2400	7	6
	1000	11	14
	200	15	22
	40	34	29
	8	47	39
4-20-100-2	2400	5	15
	1000	8	19
	200	15	22
	40	17	30
	8	36	30
8-30-100-8	2400	5	8
	1000	10	11
	200	16	47
	40	35	41
	8	50	73
1-20-100-24	2400	3	15
	1000	10	22
	200	22	27
	40	28	71
	8	39	72

10.3.1969



Si se deja que el caldo bordelés permanezca a la temperatura ambiente durante más de 24 horas antes del secado por pulverización, el producto resultante acusa una notable disminución en la actividad biológica.

5 La tabla XI muestra el efecto del envejecimiento durante siete días antes del secado por pulverización con un caldo bordelés 20-100.



Tabla XI

<u>Material Pulverizado</u>	<u>Dosis, ppm Cu</u>	<u>Sin Lluvia % Enfermedad</u>	<u>Con Lluvia % Enfermedad</u>
20-100-168-1,25	1000	0	8
	200	1	10
	40	9	48
	8	17	80
20-100-168	1000	3	82
	200	5	100
	40	24	100
	8	63	100

10.3.1969



1968

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

5 1.- Un procedimiento para producir un fungicida a base de cobre prácticamente estable en forma de polvo, capaz de ser redispersado en agua para formar una mezcla para pulverización acuosa que posee una actividad fungicida al menos equivalente a, y una fitotoxicidad apreciablemente menor que una mezcla correspondiente para pulverización acuosa recientemente preparada de una sal de cobre y un álcali, caracterizado porque dicha sal de cobre soluble en agua se mezcla con un álcali en una solución acuosa para producir un precipitado a base de cobre, caracterizado, por el hecho de que
10 la mezcla resultante se deshidrata a una temperatura suficientemente baja para mantener la estructura del precipitado a base de cobre, y el producto deshidratado se recupera luego sin una alteración estructural importante.
15 20

25 2.- Un procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1, en el que la sal de cobre es sulfato de cobre, cloruro de cobre, o acetato de cobre, y el álcali es carbonato sódico, hidróxido sódico o hidróxido amónico.

3.- Un procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1, caracterizado por el hecho de que el pol-



vo es un precipitado de caldo bordelés deshidratado procedente de una papilla acuosa recientemente preparada de sulfato de cobre e hidróxido cálcico.

5

4.- Un procedimiento de acuerdo con la reivindicación 3, en el que la papilla acuosa recientemente preparada se produce a partir de 5 a 10 partes en peso de sulfato de cobre, 3 a 10 partes en peso de hidróxido cálcico, y 100 partes en peso de agua.

10

5.- Un procedimiento de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 3 ó 4, en el que la porción principal de la mezcla es un sólido amorfo y el resto es una sustancia cristalina que posee una capacidad de extracción en sacarosa comparable a la de una muestra idéntica recientemente preparada.

15

6.- Un procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1, caracterizado por el hecho de la mezcla se deshidrata atomizándola en una corriente de gas caliente que tiene una temperatura comprendida en el intervalo que va desde aproximadamente 80°C hasta aproximadamente 315°C.

20

7.- Un procedimiento de acuerdo con la reivindicación 6, en el que la temperatura de entrada de la corriente de gas está comprendida entre 80°C y 177°C.

25

8.- Un procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1, caracterizado por el hecho de que la mezcla acuosa se enfría por debajo de unos 7°C y la mezcla enfriada se vaporiza en una cámara de vacío para eliminar el agua.

30

9.- Un procedimiento de acuerdo con la reivindicación 8, caracterizado por el hecho de que la mez-

29



cla acuosa se deshidrata por congelación de la misma y sublimación posterior de la mezcla congelada en una cámara de vacío para eliminar el agua.

5

10.- Un procedimiento para producir un fungicida a base de cobre.

Tal y como se ha descrito en la memoria que antecede, representado en el dibujo que se acompaña y para los fines que se han especificado.

10

La presente memoria consta de cincuenta y cuatro hojas escritas a máquina por una sola cara.

Madrid,

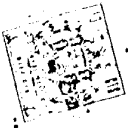
29 ABR. 1969

P.A.

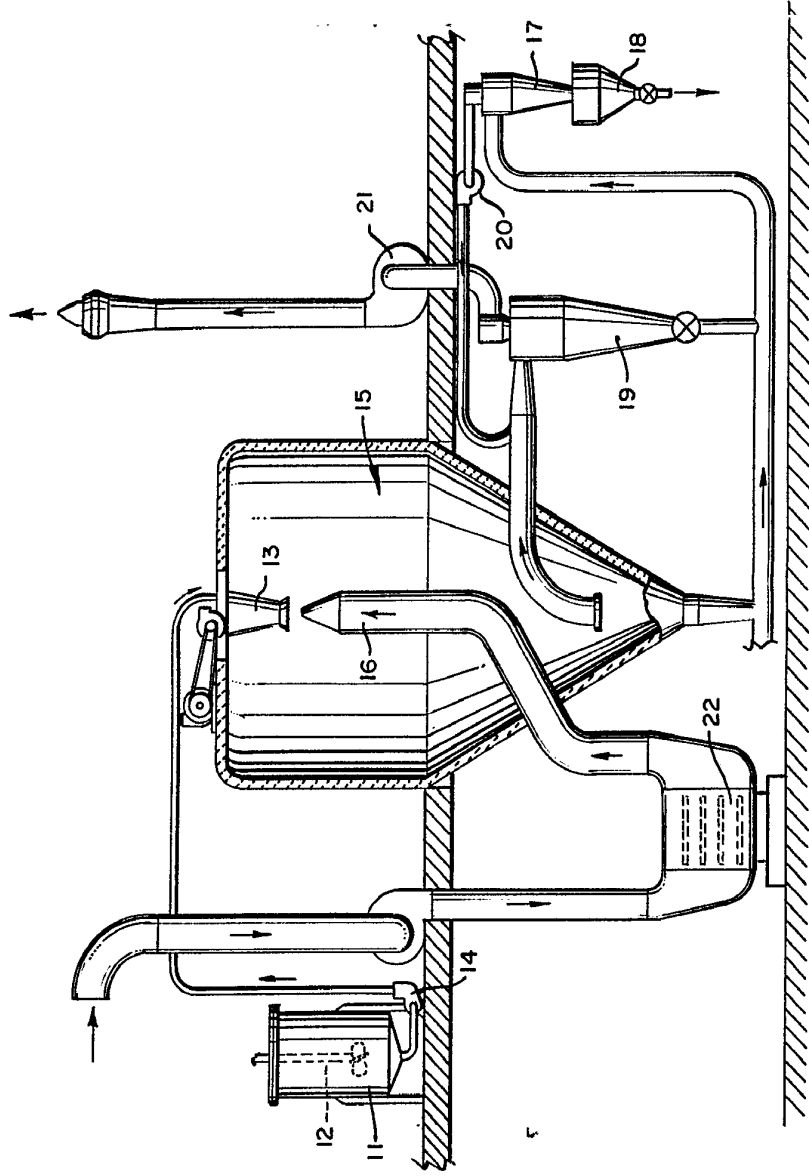
Alberto Elizalde
Per Poder. *Arta*

20.4.1969

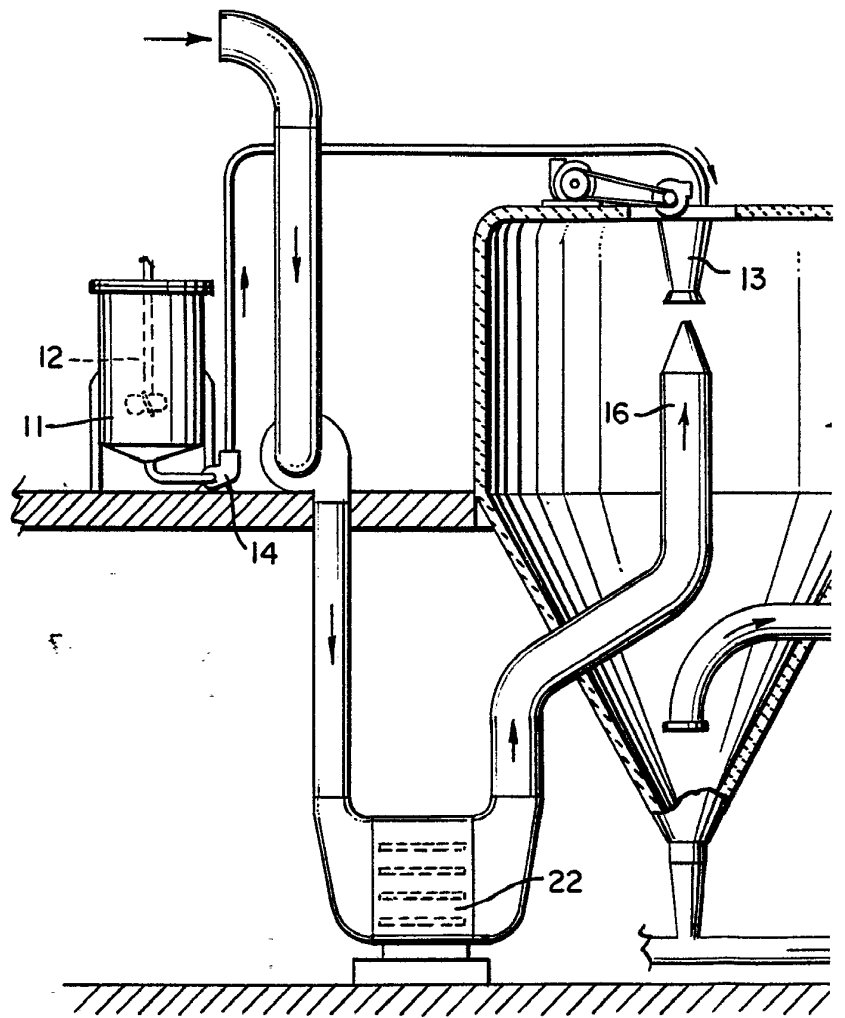
SAP/

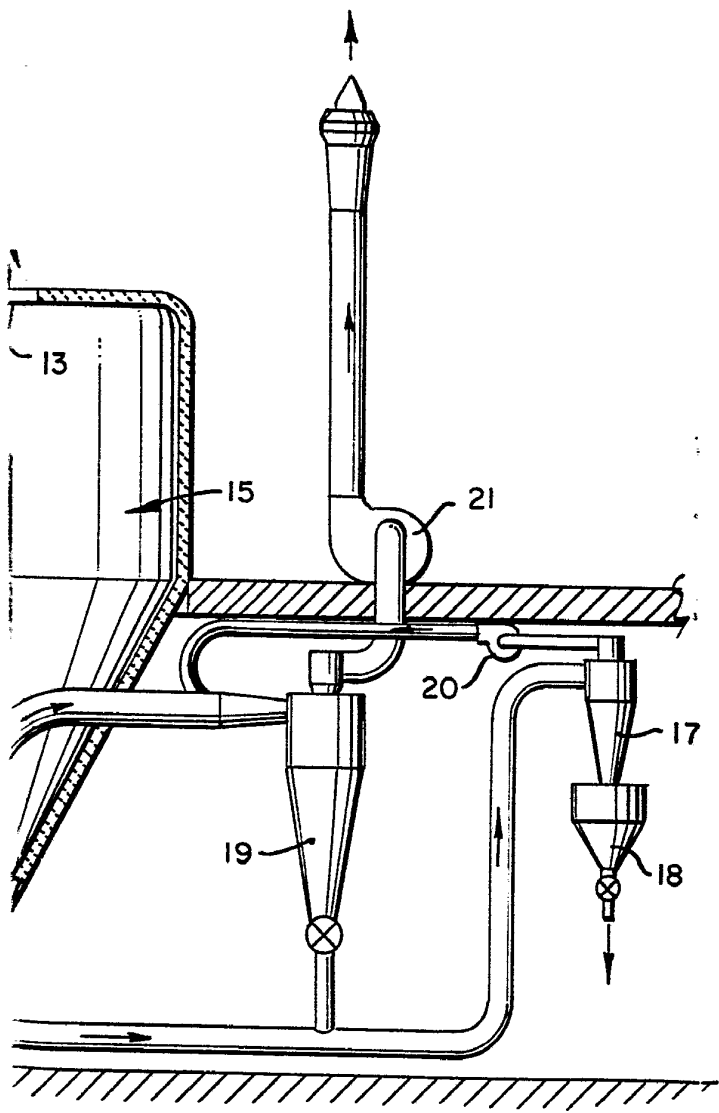


Carta



F





Carti