

MINISTERIO DE INDUSTRIA  
SECRETARÍA DE LA PROPIEDAD INDUSTRIAL



19 ES	21	NUMERO	434.792	20 A 1
	22	FECHA DE PRESENTACION		

**PATENTE DE INVENCION**

30 PRIORIDADES:	32 FECHA	33 PAIS
31 NUMERO		
443.493	19.2.74	EE.UU. de A.

47 FECHA DE PUBLICIDAD	51 CLASIFICACION INTERNACIONAL	62 PATENTE DE LA QUE ES DIVISIONARIA
	C07C//A01N	

49 TITULO DE LA INVENCION

PROCEDIMIENTO PARA COMBATIR ALGAS Y/O HIERBAJOS ACUATICOS EN AGUAS QUE LOS CONTIENEN.

71 SOLICITANTE (S)

SANDOZ, A.G.

**CONCEDIDA**

DOMICILIO DEL SOLICITANTE

Basilea, Suiza

23 MAR. 1977

72 INVENTOR (ES)

Marion Douglas Meyers., Graham A. Stoner

73 TITULAR (ES)

74 REPRESENTANTE

D. JAIME GOMEZ-ACEBO Y MODET

PATENTE DE INVENCION

Case 630-6670.

3700/RA/HP

*Memoria Descriptiva* **434792**

sobre:

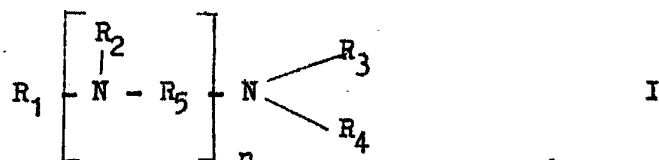
PROCEDIMIENTO PARA COMBATIR ALGAS Y/O HIERBAJOS ACUATICOS  
EN AGUAS QUE LOS CONTIENEN.

*Solicitante:* SANDOZ A.G., entidad suiza, residente en Basilea,  
Suiza.

La presente invención se relaciona con complejos de cobre y, más particularmente, con el empleo de complejos de cobre (II) como algicidas y herbicidas acuáticos.

La presente invención proporciona un método para  
5 combatir algas y/o hierbajos acuáticos en aguas que los con

tienen, que comprende aplicar a las mismas una cantidad eficaz de un complejo formado entre un compuesto de cobre (II) complejable y una amina de fórmula I:



5 en la que  $\text{R}_1$ ,  $\text{R}_2$ ,  $\text{R}_3$  y  $\text{R}_4$ , independientemente, son cada uno hidrógeno o alquilo ( $\text{C}_1\text{-C}_3$ );  $\text{R}_5$  es un radical hidrocarbonado, saturado, divalente, ( $\text{C}_2\text{-C}_6$ ), de cadena recta o ramificada; y  $n$  es un entero de 1 a 5; o una aminoalquilen( $\text{C}_2\text{-C}_5$ )alcanol-  
10 ( $\text{C}_2\text{-C}_5$ )amina; con las condiciones de que cuando se emplea un complejo de aminoalquilenalcanolamina,

- a) éste es un complejo de sal ácida de cobre (II) y
- b) el método se relaciona solamente con un método para combatir hierbajos acuáticos.

15 Debe entenderse que cuando  $n$  es superior a 1, las unidades recurrentes  $\text{R}_5$  pueden ser iguales o diferentes.

En general, los compuestos de cobre (II) complejables son compuestos de cobre (II) capaces de proporcionar cantidades apreciables de ión  $\text{Cu}$  (II) en medio acuoso. Ejemplos de compuestos de cobre (II) complejables, incluyen: hidróxido de  
20 cobre (II), (también denominado hidrato de óxido de cobre (II)), sales de cobre (II) derivadas de ácidos inorgánicos, tales como sulfato de cobre (II), carbonato de cobre (II), nitrato de cobre (II), cloruro de cobre (II), bromuro de cobre (II), clorato de cobre (II) y sulfonato de cobre (II) ( $\text{Cu}(\text{SO}_3\text{NH}_2)_2$ ), y  
25 de ácidos orgánicos, tales como sales de ácidos carboxílicos, incluyendo sales de ácidos mono- y policarboxílicos y de amino-

ácidos, por ejemplo formato de cobre (II), acetato de cobre (II), citrato de cobre (II), tartrato de cobre (II), benzoato de cobre (II) y gluconato de cobre (II) (denominándose generalmente tales sales de cobre simples, derivadas de ácidos inorgánicos y orgánicos, como sales ácidas de cobre), y sales dobles de hidróxido de cobre (II), denominadas generalmente sales básicas de cobre (II), tales como carbonato básico de cobre ( $\text{Cu}(\text{OH})_2 \cdot \text{CuCO}_3$ ), cloruro básico de cobre ( $\text{Cu}(\text{OH})_2 \cdot \text{CuCl}_2$ ) conocido también como oxicloruro de cobre (II), y sulfato básico de cobre ( $\text{Cu}(\text{OH})_2 \cdot \text{CuSO}_4$ ). De particular interés son los complejos derivados de hidróxido de cobre (II) que a continuación se acidifica con al menos un equivalente de ácido y sulfato de cobre (II), especialmente este último, por ejemplo pentahidrato de sulfato de cobre (II).

Preferiblemente, el método de la invención emplea complejos de sales ácidas de cobre (II).

Por el término "complejo de sal ácida de cobre (II)" se quiere dar a entender un complejo de cobre (II) derivable de una sal ácida de cobre (II) como compuesto de cobre (II) complejable. Como podrá apreciarse en la técnica, dicho complejo se puede producir también a partir de hidróxido de cobre (II) o de una sal básica de cobre (II), implicando dicha producción la etapa adicional de acidificar el complejo de sal básica de cobre (II) resultante con al menos un equivalente de un ácido, por ejemplo un ácido mineral.

Las aminoalquilenalcanolaminas empleadas preferiblemente para la formación de los complejos son las aminoalquilen- $(\text{C}_2 \text{ ó } \text{C}_3)$ alcanol $(\text{C}_2 \text{ ó } \text{C}_3)$ aminas y en particular se prefiere la aminoetilenetanolamina.

Aminas de fórmula I adecuadas para la formación de

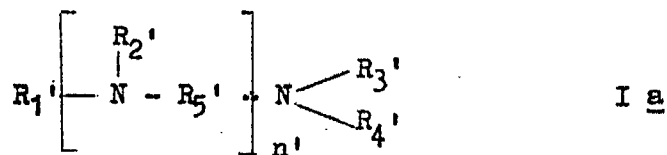
complejos, incluyen alquilendiaminas, tales como etilendiamina, 1,2- ó 1,3-propilendiamina, N-metiletilendiamina, N,N'-dimetil-1,3-propilendiamina, N-metil-1,3-propilendiamina, y N,N,N',N'-tetraetilendiamina, y también polialquileno-poli-aminas tales como dietilentriamina, trietilentetramina, tetra-etilenpentamina y dipropilentriamina.

Quando cualquiera de los radicales  $R_1$ ,  $R_2$ ,  $R_3$  y  $R_4$  de la fórmula I son alquilo, éste es con preferencia metilo o etilo, en particular metilo. Preferiblemente, por lo menos uno de los radicales, más preferiblemente 2 ó 3, y en particular todos, de  $R_1$ ,  $R_2$ ,  $R_3$  y  $R_4$ , es o son hidrógeno. Preferiblemente,  $R_5$  en la fórmula I contiene de 2 a 5, más preferiblemente de 2 a 4, es decir 2, 3 ó 4, y en especial 2, átomos de carbono.

Con preferencia,  $R_5$  es de cadena recta, es decir de fórmula  $(CH_2)_m$  en donde m es un entero de 2 a 6.

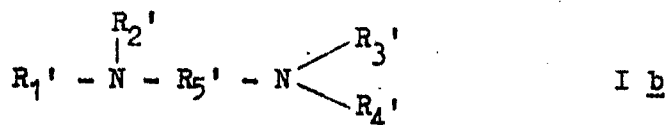
Preferiblemente, n en la fórmula I es un entero de 1 a 4, más preferiblemente de 1 a 3, por ejemplo 1 a 2, y en especial es el entero 1.

Por lo tanto, un grupo de aminas preferidas para la formación de complejos, son los compuestos de fórmula Ia:



en donde  $R_1'$ ,  $R_2'$ ,  $R_3'$  y  $R_4'$ , independientemente, son cada uno hidrógeno o metilo,  $R_5'$  es alqueno ( $C_2-C_4$ ) y  $n'$  es 1 a 4.

Un grupo de aminas particularmente preferido para la formación de complejos, son los compuestos de fórmula Ib:



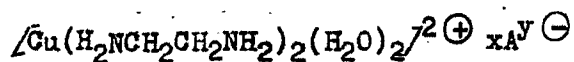
en la que  $R_1'$ ,  $R_2'$ ,  $R_3'$ ,  $R_4'$  y  $R_5'$  se definen como anteriormente, en especial los compuestos de fórmula Ic:



en la que  $R_5'$  se define como anteriormente, en particular etilendiamina.

Debe apreciarse que se puede emplear cualquier mezcla de aminas en la formación de los complejos, para obtener complejos mixtos y/o complejos que tienen ligandos amínicos mixtos. En adición, se pueden emplear también mezclas de compuestos de cobre (II) complejables.

Los compuestos se pueden producir convenientemente haciendo reaccionar los compuestos de cobre con la amina en medios acuosos. Puesto que la reacción es en general exotérmica, se efectúa preferiblemente sin calentamiento, controlándose la velocidad de adición de los reactantes para mantener la temperatura de la mezcla de reacción por debajo de, por ejemplo, 70°C. Con preferencia la relación mol:átomo-gramo de amina:cobre elemental (es decir, en el compuesto de cobre (II)) es del orden de 1:1 a 10:1, más preferiblemente de 1:1 a 5:1, especialmente de 1:1 a 3:1. En particular, en la práctica de la invención, se ha encontrado como más preferible, un complejo producido a partir de dos moles de amina:un átomo-gramo de cobre elemental. De este modo, se ha encontrado que el complejo producido haciendo reaccionar dos moles de etilendiamina por átomo-gramo de cobre elemental, resulta tener una estabilidad muy útil (siendo la constante del complejo log valor K 20,03, K) y teniendo el complejo la fórmula estructural:



en donde A es un anión, y x e y son cada uno un entero 1 ó 2,

siendo el producto de x e y de 2.

Los complejos de cobre (II) pueden emplearse en el método de la invención utilizando las técnicas de aplicación convencionales. Por ejemplo, el complejo puede ser pulverizado o esparcido sobre la superficie del agua. Otra técnica útil consiste en aplicar el complejo en el fondo del agua utilizando la técnica de la manguera de rastreo.

Los complejos pueden emplearse per se, es decir en la forma sólida a aplicar por esparcido, en forma de una solución acuosa simple o en forma de formulaciones incorporando vehículos, diluyentes y/o adyuvantes de herbicidas o algicidas. Dichas formas de formulación pueden ser sólidas o líquidas, por ejemplo en forma de gránulos de lenta liberación del producto activo o en forma de soluciones o emulsiones acuosas concentradas. Ejemplos de vehículos o diluyentes son: talco, arcilla, almidón, gelatina, xileno y aceite diesel. Tales formulaciones pueden incluir también surfactantes tales como los emulsionantes Aliquat (marca registrada, un emulsionante disponible en el comercio a partir de General Mills, Inc., Chemical Div., Illinois, U.S.A., que comprende cloruro de cocotrimetilamonio), Spra-mate (marca registrada - un emulsionante disponible en el comercio a partir de K.D.M. Company, San Antonio, Texas, U.S.A. que comprende una sal ácida de una amina grasa) y S-120 (marca registrada, un emulsionante disponible en el comercio a partir de Standard Spray and Chemical Company, Lakeland, Florida, U.S.A. y que comprende predominantemente monooleato de sorbitán). Los emulsionantes, y en particular los catiónicos y no iónicos, por ejemplo Spra-mate ó S-120, se puedan utilizar conjuntamente con una fase orgánica, por ejemplo xileno o aceite diesel, para formar una emulsión de inversión de agua-en-

aceite.

En general, no es necesario aislar el complejo de la mezcla de reacción en la cual se forma. Por lo tanto, la mezcla de reacción misma, si es necesario ajustando el pH, por ejemplo con un ácido mineral diluido, se puede usar como agente algicida y herbicida activo, si se desea en asociación con vehículos, diluyentes y/o adyuvantes.

El contenido en cobre de las soluciones o formulaciones de los complejos es con preferencia del orden de 1 a 12 %, en especial de 6 a 10 % y en particular de 7 a 8,5 %, por ejemplo 8 % en peso.

El pH de las formas acuosas de los complejos es preferiblemente de 6 a 12, más preferiblemente de 7 a 12, por ejemplo 8 a 12, y en especial de 9 a 11,5, por ejemplo 10.

Los complejos se utilizan preferiblemente para proporcionar una concentración de cobre elemental en el agua a la cual se aplican, de 0,1 a 10 ppm, más preferiblemente de 0,3 a 6 ppm, especialmente de 0,5 a 1 ppm.

Los complejos se pueden emplear también en mezcla con otros herbicidas y/o algicidas. Como ejemplos de otros agentes activos contemplados, se pueden mencionar Ammate (marca registrada, un herbicida inorgánico disponible en el comercio a partir de E.I. Dupont de Nemours and Co., U.S.A. y que comprende sulfamato de amonio), Diquat (nombre común, un herbicida orgánico disponible en el comercio a partir de I.C.I. Ltd., U.K. que comprende dibromuro de 1,1'-etileno-2,2'-bipiridilio), sales de Endothall (nombre común, un herbicida orgánico disponible en el comercio por Pennwalt Corp., U.S.A., que comprende ácido 3,6-endoxohexahidroftálico), tales como Aguathol (marca registrada, un herbicida orgánico dispo-

nible en el comercio por Pennwalt Corp., U.S.A. que comprende 3,6-endoxohexahidroftalato disódico) y Aquathol-K (marca registrada, un herbicida orgánico disponible en el comercio por Pennwalt Corp., U.S.A. y que comprende 3,6-endoxohexahidroftalato dipotásico) o K-lox (marca registrada, un complejo de cobre herbicida/algicida disponible en el comercio por Sandoz Ltd., Basle, Switzerland y que comprende un complejo de trietanolamina e hidróxido cúprico).

El método de la invención es eficaz para combatir muchas formas de algas incluyendo las algas filamentosas, tales como Cladofora y Espirogira, algas planktonicas tales como Microcistis y Anabaena, algas ramificadas tales como Chara vulgaris y Nitella, algas de piscinas normalmente denominadas algas negras, pardas y rojas y algas de estanques tales como Dictiosphaeria, Oedogonio, Chlorococco, Pithofora, Hydrodictyon y Lingbia.

El método de la invención es también eficaz para combatir muchas formas de hierbajos acuáticos, incluyendo Najas, Vallisneria, Hydrilla, Aquilea, Jacintos y Egeria, y especialmente Hydrilla verticillata y Egeria densa.

El método de la presente invención se utiliza preferiblemente, de forma principal, para combatir hierbajos acuáticos.

Los complejos poseen ventajosamente una toxicidad notablemente baja hacia los peces, tal y como se indica por una determinación del valor LC 50 de un complejo de pentahidrato de sulfato de cobre/etilendiamina (1:2) sobre el rodador de agallas azules después de periodos de 24 horas y 90 horas y, en consecuencia, resultan indicados para utilizarse en agua infestada de peces.

En adición, los complejos no poseen una corrosividad indebidamente alta y una elevada tendencia para depositar cobre elemental, tal y como se indica por los resultados obtenidos en los estudios de corrosión sobre aluminio y acero dulce y, en consecuencia, están también indicados para utilizarse en aguas en donde probablemente han de entrar en contacto con partes de maquinaria, por ejemplo bombas y tuberías.

Los complejos son también notablemente estables incluso bajo condiciones de pH de 6 a 12 y en especial bajo condiciones básicas, por lo que resultan indicados para utilizarse en aguas básicas, por ejemplo en aguas que tienen un pH de 7 a 8.

La invención se ilustra con referencia a los siguientes ejemplos, en los cuales las partes y porcentajes se expresan en peso, a menos que se diga lo contrario, y en donde la densidad, densidad específica y viscosidad fueron medidas a 25°C, expresándose en centipoises la viscosidad.

#### EJEMPLO 1

Se hace reaccionar 1 mol de cristales de pentahidrato de sulfato de cobre (CSP) con 2 moles de etilendiamina al 91-93 % de calidad reactiva (EDA diluida con agua). La reacción es muy exotérmica y el pentahidrato de sulfato de cobre se añade por etapas, durante 30 minutos, para mantener la temperatura por debajo de 70°C. La solución de color púrpura oscuro se diluye con agua hasta una concentración de cobre elemental del 7 %. Las propiedades de la solución son las siguientes: pH 11,5; densidad específica 1,182; y viscosidad, 13,6 cps.

#### EJEMPLO 2

i) Forma de solución

A un disolvedor Cowles se añaden 675 litros de agua y 186,3 kg de etilendiamina al 99 %. La temperatura de la solución agitada es de 56°C. La agitación se continua a medida que se añaden, en un periodo de 5 minutos, 180 kg de cristales de pentahidrato de sulfato de cobre (CSP) (el 100 % pasa a través de una malla 30 y el 95 % queda retenido sobre un tamiz de malla 100). La temperatura se eleva a 68°C. Se añaden entonces a intervalos de media hora, cantidades de 45 kg de cristales de CSP, hasta totalizar 387 kg. La relación molar EDA:Cu calculada es de 1,998 : 1, basado en el análisis de cobre de 25,19 % para los cristales de CSP, y el pH de la solución es de 8. Después de la adición de 117 litros de agua y 4,95 kg de EDA al 99 % y después de agitar adicionalmente durante 15 minutos, el contenido en cobre es de 8,12 % y la densidad específica de 1,224, siendo el pH de 10,6. Se envasa un total de 1080 litros de producto en recipientes de 22,5 litros. A continuación, se ofrece un resumen de los datos analíticos y físicos para la solución del complejo:

	<u>Análisis</u>	<u>Real</u>	<u>Calculado</u>
20	Cu	8,12 %	8,00 %
	EDA	15,24 %	
	H <sub>2</sub> O	64,67 %	
	C	6,48 %	6,05 %
	H	9,32 %	9,28 %
25	N	7,31 %	7,05 %
	SO <sub>4</sub>	11,13 <sub>b</sub> %	12,08 %
	pH	10,6	-
	Densidad	1,224 gm/cc	-
	Viscosidad	14,5 cps	-
30	Color	Púrpura profundo	-

a - Basado en una solución acuosa conteniendo 8 % de cobre metálico y una relación molar de amina a cobre de 2 : 1.

b - Basado en un contenido total de azufre de 3,71 %

5 El pH de la solución resultante se puede ajustar, para su aplicación herbicida o algicida acuática por ejemplo, a pH 10, por adición de ácido mineral.

ii) Forma sólida

10 Se precipitan cristales de sulfato de bis(etilendiami-  
na) cobre (II) en un rendimiento del 100 % a partir de la forma de solución, por adición de 5 volúmenes de etanol al 95 %. Los cristales se aíslan por filtración, siendo el filtrado resultante incoloro y estando libre de cobre. El producto se seca durante la noche en un horno de vacío a 30°C. El análisis con respecto a cobre, azufre, carbono, hidrógeno y nitrógeno, mostrados a continuación, conforman todos ellos con la fórmula  $Cu(EDA)_2SO_4$ .

% Calculado para

	<u><math>Cu(NH_2CH_2CH_2NH_2)_2SO_4</math></u>	<u>Encontrado %</u>
20 Cu	22,78	22,6
$SO_4$	34,33	34,5 <sup>a</sup> )
C	17,3	16,95
H	5,77	5,89
N	20,2	19,96

25 a) Calculado a partir de 11,5 % S encontrado.

Con éste material se obtuvo un control significativo de hidrilla cuando se utilizó en estanques tratados a concentraciones de cobre tan bajas como 0,5 ppm, basado en el cobre del agua.

EJEMPLO 3

A una solución de 113 g de EDA anhidra (98 %) en 273 ml de agua, se añaden lentamente 117 g de hidróxido de cobre (II). El hidróxido de cobre se disuelve rápidamente. La adición se regula para mantener la temperatura por debajo de 50°C. Después de la disolución completa del sólido, se añaden 273ml de agua. La solución resultante es azul púrpura en comparación a la solución púrpura fuerte del producto de sulfato de cobre. Después de agitar y enfriar a 25°C, se encuentran las siguientes propiedades para la solución: 8,1 % Cu, pH aprox. 14, densidad 1,138, y viscosidad 12 cps.

Con el fin de mejorar la estabilidad, el pH se ajusta a un valor comprendido entre 9 y 11 por adición de un ácido mineral, por ejemplo, ácido sulfúrico, es decir como mínimo un equivalente de ácido.

EJEMPLO 4

En un procedimiento similar al descrito en el ejemplo 3, se añaden 102 g de hidróxido de cobre (II) (1 átomo-gramo de Cu) a 145 ml de etilendiamina al 91-93 % (EDA-2 moles) en 561 ml de agua. El hidróxido se disuelve rápidamente cuando se añade inicialmente a la solución de EDA a 50°C. Sin embargo, la temperatura desciende y es necesario agitar durante 4 horas a 30°C para conseguir la disolución completa. La solución final es de un color azul fuerte. Las propiedades del líquido son: 8,15 % Cu; pH aprox. 14; densidad 1,136 a 25°C y viscosidad 14,5 cps.

Con el fin de mejorar la estabilidad, el pH se ajusta a un valor comprendido entre 9 y 11 por adición de un ácido mineral, tal como ácido sulfúrico, es decir como mínimo un equivalente de ácido.

#### EJEMPLO 5

Según un procedimiento similar al descrito en el ejemplo 1, se hacen reaccionar lentamente 131 g de CSP con 82 g de 1,2-propilendiamina al 90 % en solución acuosa. La temperatura de la mezcla de reacción sube a 69°C. Después de una hora, la solución se diluye con agua para dar un contenido en cobre de 8,01 %. Otras propiedades de la solución son: pH, 10,7; densidad, 1,22; y viscosidad 20 cps.

A partir de sulfato de cobre y/o hidróxido de cobre, y de forma análoga, se preparan los correspondientes complejos de cobre con dietilentriamina, trietilentetramina, 1,3-propilendiamina, N,N'-dimetilpropilendiamina, N-metil-1,3-propilendiamina y tetraetilenpentamina y aminoetilenetanolamina, y en el caso de hidróxido de cobre y aminoetilenetanolamina, con la etapa ulterior de acidificación, por ejemplo con un ácido mineral, tal como ácido sulfúrico (por lo menos un equivalente de ácido).

#### EJEMPLO 6

Al igual que en el ejemplo 5, se añaden 131 g de CSP a una solución acuosa que contiene 96,2 g de N-metiletildiamina. Después de agitar durante 8 horas y diluir la solución a un contenido en cobre de 8,09 %, las propiedades de la solución son las siguientes: pH, 11,9; densidad 1,215 g/cc; y viscosidad 24 cps.

Se prepararon soluciones conteniendo 8 % de cobre con relaciones de 2 : 1 mol entre EDA y cobre, utilizando cloruro de cobre (II) ( $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ), acetato de cobre (II) ( $\text{Cu}(\text{CH}_3\text{CO}_2)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ), nitrato de cobre (II) ( $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ ) y sulfamato de cobre (II) ( $\text{Cu}(\text{SO}_3\text{NH}_2)_2$ ), todos ellos en forma de solución.

EJEMPLO 7 Actividad algicida y herbicida

La forma de solución del complejo obtenido en el ejemplo 2, parte (1), con su pH ajustado a 10, se ensaya en 3 estanques de agua, (cada uno de ellos con una superficie aproximada de 0,8 ha y una profundidad aproximada de 1,5 m) infestados con hierbajos acuáticos (incluyendo acint s) y algas. La formas de solución fueron formuladas como sigue:

Estanque 1 - 72 litros de la solución de complejo  
270 litros de agua  
13,5 litros de Spra-mate  
y 67,5 litros de xileno.

Estanque 2 - 36 litros de la solución de complejo  
18 litros de Aquathol-K (40,3 % agente activo)  
270 litros de agua  
13,5 litros de Spra-mate  
y 67,5 litros de xileno.

Estanque 3 - 36 litros de la solución de complejo  
18 litros de Diquat (36 % agente activo)  
283,5 litros de agua  
13,5 litros de Spra-mate  
y 67,5 litros de xileno.

Las preparaciones se aplicaron por pulverización en una cantidad suficiente para proporcionar una concentración de cobre elemental en el agua de 0,5, 0,25 y 0,25 ppm para los estanques 1, 2 y 3 respectivamente.

En todos los casos, se observó un efecto herbicida y algicida significativo 5 semanas después de la aplicación por pulverización.

EJEMPLO 8 Actividad herbicida

La forma de solución del complejo obtenido en el ejemplo 2, parte (1) con su pH ajustado a 10, se ensayó en tres estanques de agua, infestados con hierbajos acuáticos (incluyendo jacintos e Hidrilla). Las formas de solución se aplicaron como sigue:

Estanque 1 - 0,4 hectareas - 81 litros de solución de complejo a una concentración de 1 ppm de cobre elemental por 1.233,5 m<sup>3</sup>

Estanque 2 - banda de 2,7 x 120 m -

18 litros de solución de complejo,

9 litros de Diquat (36 % de solución activa)

11,25 kg de Ammate

y 2,25 litros de S-120

dispersado en una fase orgánica de aceite diesel

para el tratamiento invertido para dar una concentración de cobre elemental de 0,25 ppm por

1.233,5 m<sup>3</sup>. El tratamiento invertido fue aplicado

a través de mangueras de dragado por el fondo.

En todos los casos se observó un efecto herbicida significativo.

EJEMPLO 9 Actividad herbicida

Se ensayaron varias soluciones de complejos en el laboratorio contra las especies de hierbajo acuático Hydrilla verticillata. Los complejos, bien solos o bien en mezcla con otros herbicidas, se aplicaron como soluciones acuosas, para dar las siguientes concentraciones de cobre elemental:

	<u>Solución</u>	<u>Concentración de Cu, ppm</u>
	Complejo $\text{CuSO}_4 \cdot 2$ (etilendiamina)	0,5
	Complejo $\text{CuSO}_4 \cdot 2$ (N-metiletildiamina)	0,5
5	Complejo $\text{CuSO}_4 \cdot 2$ (1,2-propilendiamina)	0,5
10	Complejo $\text{CuSO}_4 \cdot 2$ (1,3-propilendiamina)	0,5
	Complejo $\text{CuSO}_4$ . (tetraetilenpentamina)	0,5
	Mezcla	
	$\text{CuSO}_4 \cdot 2$ (etilendiamina) 50 %	0,5
15	$\text{Cu}(\text{OH})_2$ . 2(trietanolamina) 50 %	
	Complejo $\text{Cu}(\text{OH})_2$ , 2(etilendiamina)	0,5
	Complejo $\text{CuSO}_4 \cdot 2$ (aminoetilenetanolamina)	0,5

Se realizaron observaciones dos y cuatro semanas después del tratamiento. En cada caso, se observó un efecto herbicida, en especial después de cuatro semanas.

El complejo de  $\text{CuSO}_4 \cdot 2$ (etilendiamina) fue ensayado también contra la especie de hierbajo acuático Egeria densa de forma análoga. Se observó también un efecto herbicida.

EJEMPLO 10 Actividad algicida

La solución de complejo del ejemplo 2, parte (i) (a un pH de 10) se ensayó en el laboratorio contra las algas

Microcystis aeruginosa

Lingbia versicolor

y Pitofora

a concentraciones de cobre elemental comprendidas entre 0,01

y 1 ppm. En cada caso se observó un efecto algicida, por lo menos a la concentración más elevada.

N O T A

=====

5            Descrita suficientemente la naturaleza del invento,  
así como la manera de realizarse en la práctica, debe hacerse  
constar que las disposiciones anteriormente indicadas son sus-  
ceptibles de modificaciones de detalle en cuanto no alteren  
su principio fundamental. También se hace constar que el in-  
vento corresponde a una solicitud de patente presentada en  
10            Norteamérica, con el nº 443.493 de 19 de febrero de 1.974;  
acogiéndose por lo tanto a los beneficios que conceden los  
Convenios Internacionales en vigor, siendo lo que constituye  
la esencia del referido invento por lo que se solicita Patente  
de Invención por 20 años en España, sobre: PROCEDIMIENTO  
15            PARA COMBATIR ALGAS Y/O HIERBAJOS ACUATICOS EN AGUAS QUE LOS  
CONTIENEN; caracterizándose por lo siguiente:

