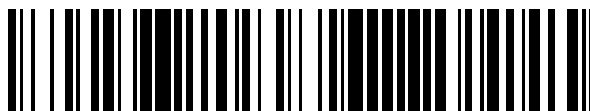


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 573 687**

51 Int. Cl.:

A01N 59/20 (2006.01)

C01G 3/02 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **30.08.2005** **E 05794059 (5)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **02.03.2016** **EP 1811847**

54 Título: **Procedimiento para estabilizar el hidróxido de cobre**

30 Prioridad:

02.09.2004 US 606622 P

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:

09.06.2016

73 Titular/es:

KOCIDE LLC (100.0%)
9145 Guilford Road, Suite 175
Columbia, MD 21046, US

72 Inventor/es:

OBERHOLZER, MATTHEW RICHARD

74 Agente/Representante:

CURELL AGUILÁ, Mireia

Observaciones :

Véase nota informativa (Remarks) en el folleto original publicado por la Oficina Europea de Patentes

ES 2 573 687 T3

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín europeo de patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre concesión de Patentes Europeas).

DESCRIPCIÓN

Procedimiento para estabilizar el hidróxido de cobre.

5 Antecedentes de la invención

El hidróxido de cobre, (II), también conocido como hidróxido cúprico y que presenta la fórmula química $\text{Cu}(\text{OH})_2$, presenta una amplia variedad de usos comercialmente importantes, incluyendo como mordiente y pigmento en la tinción de materias textiles y fibras de papel, en la preparación de catalizadores y otros compuestos de cobre, en pinturas marinas, y en fungicidas y bactericidas.

Aún bajo condiciones ambientales, el hidróxido de cobre (II) es inestable termodinámicamente con relación a la descomposición hasta el óxido de cobre (II). Esta inestabilidad inherente complica la fabricación, distribución y almacenamiento del hidróxido de cobre (II) y las composiciones que lo contienen. El cambio de la composición química del hidróxido de cobre (II) a óxido de cobre (II) puede ser gradual o rápido y está acompañado típicamente por el cambio de la característica del color azul del hidróxido de cobre (II) a un tono más verdoso y por último al color negro del óxido de cobre (II).

Aunque el hidróxido de cobre (II) es termodinámicamente inestable, ya se produzca o no una descomposición significativa, además de resultar afectada la velocidad de descomposición (es decir las características cinéticas de la descomposición) por una variedad de condiciones. El aumento de la temperatura es bien conocido que promueve la descomposición del hidróxido de cobre (II) a óxido de cobre (II). H. B. Weiser *et al.*, *J. Am. Chem. Soc.* 1942, 64, 503-508 informan de que bajo condiciones por otra parte constantes, la velocidad de transformación del hidróxido de cobre (II) en óxido de cobre (II) es más elevada mientras más pequeños sean los cristales del hidróxido de cobre (II). H. B. Weiser *et al.* informan asimismo de que los geles de hidróxido de cobre (II) preparados por la adición de un exceso ligero de una solución de una sal alcalina con respecto a una sal cúprica se descomponen aún a temperatura ambiente, e incluso una traza de la sal alcalina acelera la descomposición.

La literatura de patentes divulga una variedad de procesos para la fabricación comercial de hidróxido de cobre (II). Las patentes US nº 2.924.505, 3.428.731, 3.628.920 y Re 24.324 describen procesos que involucran el fosfato. Las patentes US nº 4.490.337 y 4.808.406 describen procesos que involucran el carbonato; este último proceso proporciona un producto que comprende carbonato de cobre considerable además de hidróxido de cobre. Las patentes US nº 1.800.828, 1.867.357, 2.525.242, 2.536.096 y 3.635.668 describen procesos que involucran el amoníaco. Los procesos de las patentes US nº 2.525.242 y 2.536.096 involucran la oxidación del metal de cobre en la presencia de amoníaco, y la patente U.S. 4.944.935 describe un proceso semejante de sustitución del ión de amonio para la totalidad o una parte del amoníaco. Los otros procesos empiezan con una sal de cobre soluble, típicamente el sulfato de cobre (II). La patente US nº 4.404.169, la patente europea EP 80226 B1 y la publicación de patente PCT WO 02/083566 A2 describen procesos que empiezan con el oxiclورو de cobre (II). J. Komorowska-Kulik, *Zeszyty Naukowe Politechniki Slaskiej, Series: Chemistry* 2001, 142, 59-66 describe un proceso en el que una suspensión acuosa del oxiclورو de cobre (II) es puesta en contacto con hidróxido de sodio acuoso en la presencia de glicerol como estabilizador. Ninguno de estos procesos pertenece a la estabilización del hidróxido de cobre (II) preparado por otros procesos.

Los procesos utilizados comercialmente para preparar el hidróxido de cobre (II) proporcionan productos en formas diferentes de los geles descritos por Weiser *et al.* y tienen una mayor estabilidad cinética. Sin embargo, las temperaturas de reacción para estos procesos están limitadas a no muy por encima de la temperatura ambiental, y la duración en almacenamiento de los productos de hidróxido de cobre (II) de estos procesos puede ser limitada, particularmente a temperaturas significativamente por encima de la temperatura ambiente. La patente US nº 3.428.731 establece que el hidróxido de cobre cristalino preparado mediante el proceso a base de fosfato de la patente US nº Re 24.324 es estable durante periodos indefinidos a temperaturas no superiores a 48,9°C (120°F). La patente US nº 2.536.096 indica para un proceso de oxidación a base de amoníaco que a temperaturas por encima de aproximadamente 31°C (87°F) también se forma óxido cúprico, y éste llega a ser el producto a temperaturas por encima de 60°C (140°F). La patente US nº 4.490.337 establece que la suspensión espesa ("slurry") de la reacción en el proceso a base de carbonato puede descomponerse a temperaturas superiores a 32°C, pero describe ejemplos secando el producto a temperaturas más elevadas; se descubrió que un producto secado a 60°C era altamente amorfo por análisis de rayos X.

Para el proceso a base de fosfato divulgado en las patentes US nº Re 24.324 y 3.428.731, se sugiere una secuencia de reacción en la que se utiliza fosfato de sodio para formar fosfato de sodio y cobre (II) como un compuesto intermedio, que es tratado a continuación con hidróxido de sodio para formar hidróxido de cobre (II) y regenerar el fosfato de sodio. La patente US nº 3.428.731 establece que a partir de la mezcla de reacción, se obtiene un producto sólido y seco mediante la separación de los sólidos a partir del licor madre, su lavado, secado y molido. La patente US nº 3.428.731 también establece que puede incluirse una cantidad menor de fosfato en el producto como fosfato de calcio mediante la sustitución del hidróxido de calcio por al menos parte del hidróxido de sodio.

La patente US nº 2.924.505 describe un proceso para preparar hidróxido de cobre que contiene un contenido de

fósforo unido (expresado como PO_4) sustancialmente no inferior a 3,5%. Cualquier desviación sustancial por debajo del contenido medio mínimo de fósforo unido se dice que conduce a la formación de óxido cúprico. Se reivindica un producto no cristalino. El producto se prepara agregando corrientes de soluciones de sulfato de cobre acuoso y de hidróxido de sodio a una suspensión espesa formada por fosfato de sodio y sulfato de cobre. El producto precipitado es lavado para eliminar las impurezas solubles en agua, incluyendo el fosfato no unido, y secado a continuación a una temperatura de aproximadamente 60°C (140°F).

La patente US nº 3.628.920 describe un proceso para preparar un complejo de hidróxido de cobre-fósforo que tiene un contenido de fósforo unido de al menos aproximadamente 2% en peso calculado como P_2O_5 . El complejo se prepara mezclando sulfato de cobre y ácido fosfórico con hidróxido de sodio de tal modo que el pH sea mantenido entre aproximadamente 10 y 11,5. Como se establece que el complejo formado se descompone en óxido de cobre cuando se mantiene a temperaturas de 44°C (112°F) i ncluso durante 0,5 a 10 minutos, se especifica un intervalo de temperatura de reacción de 29-43°C (85-110°F), y se recomiendan temperaturas por debajo de 29°C (85°F) para tiempos de reacción más prolongados. El producto es lavado totalmente y secado a continuación a temperaturas de hasta aproximadamente 82°C (180°F). El producto en forma de una torta húmeda se establece que va a ser estable a temperaturas de hasta 66°C (150°F) durante period os de tiempo relativamente prolongados.

La patente US 4.404.169 describe un proceso para preparar el hidróxido de cobre (II) que implica poner en contacto oxiclورو de cobre con un hidróxido de metal alcalino o un hidróxido de metal alcalinotérreo en presencia de iones fosfato como estabilizador. La temperatura se establece que deseablemente no sea superior a 35°C, preferentemente a entre 20 y 25°C, para evitar la transformación de parte del hidróxido de cobre en óxido. El hidróxido de cobre precipitado es recuperado, lavado y suspendido nuevamente en una fase acuosa y tratado con fosfato ácido para llevar el pH a un valor de 7,5 a 9. Entonces se separa el hidróxido de cobre de la mezcla acuosa, se lava y se suspende en agua o se seca. La patente europea 80226 B1 describe la mezcla acuosa que se utiliza como fungicida. Ninguna de las referencias proporciona datos sobre estabilidad.

La publicación de patente PCT WO 02/083566 A2 describe un proceso para preparar hidróxido de cobre que contiene fosfato de cobre. En este proceso, se combina una solución de oxiclورو cúprico con hidróxido de sodio acuoso en un reactor continuo que comprende un sistema de agitación de cizallamiento elevado. La masa de reacción es mantenida a 20-24°C para completar la r eacción, y después tratada con una solución acuosa de ácido ortofosfórico. En un reactor fuertemente agitado, la mezcla de reacción es llevada entonces a un pH 8-8,2 mediante la adición de una solución acuosa de cloruro cúprico, que provoca la precipitación del fosfato de cobre. La masa de reacción se recoge utilizando filtración al vacío, se lava con agua ablandada, y se seca utilizando un secador de pulverización. No se describe información alguna con respecto a la estabilidad.

La publicación de patente alemana DE 19543803A1 describe un proceso para preparar fosfato de hidróxido de cobre (II) a partir de hidróxido de cobre (II) y una cantidad estequiométrica de ácido fosfórico para su utilización como pigmento para un artista. El producto es recolectado mediante filtración; la torta del filtro es lavada y luego secada.

La reducción de la descomposición del hidróxido de cobre (II) durante su almacenamiento y su utilización es importante para muchas de sus aplicaciones, incluyendo como fungicida y como bactericida. Para evaluar la estabilidad de los productos de protección de plantas, la Food and Agriculture Organization of the United Nations (FAO) ha descrito un procedimiento de almacenamiento acelerado, el Método MT 46, que implica el calentamiento a $54 \pm 2^\circ\text{C}$ durante 14 días (véase *Manual on Development and Use of FAO Specifications for Plant Protection Products*, Quinta Edición, enero 1999, secciones 3.6.2 y 5.1.5). La temperatura elevada en el procedimiento sirve para evaluar la estabilidad si los productos son almacenados o utilizados a temperaturas elevadas, y también para estimular el proceso de envejecimiento en condiciones ambientales pero durante un periodo más breve de tiempo. La descomposición del hidróxido de cobre (II) en óxido de cobre (II) puede ser evaluada por varios procedimientos, incluyendo la difracción de rayos X y la medición colorimétrica.

Aunque se encuentran disponibles procedimientos eficaces para preparar productos de hidróxido de cobre (II) y para evaluar su estabilidad cinética, todavía son necesarios productos de hidróxido de cobre (II) que presenten una mejor estabilidad en el almacenamiento y una mayor resistencia al calentamiento. Son particularmente deseables los procedimientos para la estabilización (es decir, el incremento de la estabilidad cinética) de los productos de hidróxido de cobre (II) preparados mediante los procesos conocidos.

Sumario de la invención

La presente invención se refiere a un procedimiento de estabilización del hidróxido de cobre (II), comprendiendo el procedimiento las etapas secuenciales de:

(a) combinar el hidróxido de cobre (II), un ortofosfato soluble en agua y agua para formar una mezcla; y

(b) secar la mezcla mediante la evaporación del agua de la mezcla usando un secador de pulverización; en el que el hidróxido de cobre (II) se prepara mediante la oxidación del metal de cobre con oxígeno en presencia de amoníaco.

La presente invención se refiere asimismo al hidróxido de cobre (II) estabilizado, preparado de acuerdo con dicho procedimiento, y a una composición que comprende el hidróxido de cobre (II) estabilizado, preparado de acuerdo con dicho procedimiento, y al menos uno de un agente tensioactivo, un diluyente sólido o un diluyente líquido.

Descripción detallada de la invención

Como se hace referencia en la presente memoria, un fosfato soluble en agua es un compuesto químico soluble en agua que contiene ortofosfato. Soluble en agua significa una solubilidad en agua a 20°C de al menos 1 g por litro. Ejemplos de ortofosfatos solubles en agua son el ácido fosfórico, el dihidrógeno fosfato de sodio, el hidrógeno fosfato de sodio, el fosfato de sodio, el dihidrógeno fosfato de potasio, el hidrógeno fosfato de potasio y el dihidrógeno fosfato de amonio, que pueden ser anhidros o hidratados.

Las formas de realización de la presente invención incluyen:

Forma de realización 1. El procedimiento en el que el fosfato soluble en agua se encuentra en una cantidad de al menos aproximadamente 0,1% en mol con relación al hidróxido de cobre (II).

Forma de realización 2. El procedimiento de la forma de realización 1 en el que el fosfato soluble en agua se encuentra en una cantidad de al menos aproximadamente 0,3% en mol con relación al hidróxido de cobre (II).

Forma de realización 3. El procedimiento de la forma de realización 2 en el que el fosfato soluble en agua está en una cantidad de aproximadamente 0,3 % en mol hasta 2 % en mol con relación al hidróxido de cobre (II).

Forma de realización 4. El procedimiento en el que el fosfato soluble en agua está en una cantidad no superior a aproximadamente 10% en mol con relación al hidróxido de cobre (II).

Forma de realización 5. El procedimiento de la forma de realización 4 en el que el fosfato soluble en agua se encuentra en una cantidad no superior a aproximadamente 5% en mol con relación al hidróxido de cobre (II).

Forma de realización 6. El procedimiento de la forma de realización 5 en el que el fosfato soluble en agua se encuentra en una cantidad no superior a aproximadamente 2% en mol con relación al hidróxido de cobre (II).

Forma de realización 7. El procedimiento en el que el fosfato soluble en agua es un fosfato de un metal alcalino o de amonio.

Forma de realización 8. El procedimiento de la forma de realización 7 en donde el fosfato soluble en agua es un fosfato de sodio o de potasio.

Forma de realización 9. El procedimiento de la forma de realización 8 en el que el fosfato soluble en agua es hidrógeno fosfato de sodio.

Forma de realización 10. El procedimiento de la forma de realización 8 en el que el fosfato soluble en agua es hidrógeno fosfato de potasio.

Forma de realización 11. El procedimiento de la forma de realización 8 en el que el fosfato soluble en agua es dihidrógeno fosfato de sodio.

Forma de realización 12. El procedimiento en el que (a) un polvo de hidróxido de cobre (II) seco es agregado a una combinación de agua y el fosfato soluble en agua.

Forma de realización 13. El procedimiento en el que (a) una suspensión espesa de hidróxido de cobre (II) en agua es agregada a una combinación de agua y el fosfato soluble en agua.

Forma de realización 14. El procedimiento en el que (a) el hidróxido de cobre (II) es agregado como un sólido con alto contenido de humedad a una combinación de agua y el fosfato soluble en agua.

Forma de realización 15. El procedimiento en el que (a) el fosfato soluble en agua es agregado a una mezcla de hidróxido de cobre (II) y agua.

Forma de realización 16. El procedimiento en el que el hidróxido de cobre (II) es cristalino.

Forma de realización 17.El procedimiento que comprende además la recuperación de la mezcla seca.

Forma de realización 18.El procedimiento de la forma de realización 17 que comprende además la mezcla de la mezcla seca recuperada con al menos uno de un agente tensioactivo, un diluyente sólido o un diluyente líquido para formar una composición estabilizada de hidróxido de cobre (II).

Forma de realización 19.El procedimiento de la forma de realización 17 que comprende además el mezclado de la mezcla seca recuperada con al menos otro agente o compuesto biológicamente activo para formar un pesticida con múltiples componentes.

En el procedimiento de la presente invención el hidróxido de cobre (II), el fosfato soluble en agua y el agua, son combinados, típicamente en un recipiente o reactor de tamaño adecuado, preferentemente provisto de unos medios mecánicos para remover u otra agitación. Los materiales pueden ser combinados en cualquier orden, pero el mezclado puede ser facilitado agregando el hidróxido de cobre a una combinación de agua y el fosfato soluble en agua. El fosfato soluble en agua no necesita estar disuelto totalmente en el agua antes de agregar el hidróxido de cobre, pero resulta preferido ya que la disolución completa previa asegura que la totalidad del fosfato soluble en agua trate el hidróxido de cobre (II) y no permanezca ningún residuo sólido del material inicial de fosfato soluble en agua. La agitación del contenido del reactor durante la adición es útil para asegurar el buen contacto entre los cristales de hidróxido de cobre (II) y la solución acuosa de fosfato soluble en agua. Los materiales pueden ser combinados y mezclados a temperaturas entre el punto de fusión del agua (por ejemplo, aproximadamente 0°C) y aproximadamente 50°C, pero el procedimiento funciona bien próximo a la temperatura ambiente, es decir, a aproximadamente 20 a 25°C, lo cual es aún más conveniente.

La cantidad mínima de agua necesaria para formar la mezcla es la cantidad necesaria para disolver el fosfato soluble en agua a la temperatura de proceso seleccionada. No existe un límite superior concreto para la cantidad de agua, pero lo mejor es una cantidad de agua que no reduzca la viscosidad de la suspensión espesa de hidróxido de cobre e incremente su volumen hasta el punto de que la operación de los medios de mezclado no sea segura o eficiente, o que un procesamiento adicional (por ejemplo, la transferencia de la suspensión espesa fuera de la reacción, el uso de equipo de molido, el uso de equipo de secado) sea complicado o se haga menos eficiente. Como una cantidad de agua sustancialmente en exceso de la cantidad necesaria para disolver el fosfato soluble en agua típicamente proporciona pocas ventajas, la cantidad de agua agregada es preferentemente poco más que la cantidad necesaria para disolver el fosfato soluble en agua.

Al agua se le añade el fosfato soluble en agua en una cantidad de al menos 0,1% en mol, preferentemente entre 0,3 y 2% en mol, y aún más preferentemente unos 0,7% en mol del ión fosfato con relación a la carga del hidróxido de cobre (II). Aunque pueden utilizarse cantidades mayores de fosfato soluble en agua (por ejemplo, hasta aproximadamente 10% en mol), cantidades menores (por ejemplo, hasta 2% en mol) típicamente son suficientes y por lo tanto preferidas. Los fosfatos solubles en agua, según se mencionan en la presente memoria, son compuestos químicos solubles en agua que contienen ortofosfato. Soluble en agua significa una solubilidad en agua a 20°C de al menos 1 g por litro. Ejemplos de fosfatos solubles en agua son el ácido fosfórico, el dihidrógeno fosfato de sodio, el hidrógeno fosfato de sodio, el fosfato de sodio, el dihidrógeno fosfato de potasio, el hidrógeno fosfato de potasio y el dihidrógeno fosfato de amonio, que pueden ser anhidros o hidratados. Típicamente, el fosfato soluble en agua en el presente procedimiento es un fosfato de un metal alcalino o de amonio; preferentemente, el fosfato soluble en agua es un fosfato de sodio o de potasio. El fosfato soluble en agua comprende una forma de ortofosfato, preferentemente dihidrógeno fosfato o hidrogeno, aún más preferentemente hidrógeno fosfato. Son preferidos el hidrógeno fosfato de sodio (Na_2HPO_4), el dihidrógeno fosfato de sodio (NaH_2PO_4), el hidrógeno fosfato de potasio (K_2HPO_4) o el dihidrógeno fosfato de potasio (KH_2PO_4); el más preferido es el hidrógeno fosfato de sodio o el hidrógeno fosfato de potasio; todavía el más preferido es el hidrogeno fosfato de sodio.

El hidróxido de cobre (II) es agregado ya sea como un polvo seco (por ejemplo, < 5% de humedad), como una suspensión espesa en agua, o preferentemente como un sólido de humedad elevada (por ejemplo, la torta húmeda, según se obtiene típicamente por filtración de la mezcla de reacción de hidróxido de cobre). El hidróxido de cobre se prepara mediante oxidación de metal de cobre con oxígeno (por ejemplo, aire) en presencia de amoníaco (es decir, un proceso de amoníaco). El hidróxido de cobre (II) debe ser de color azul como una indicación de que no ha empezado a descomponerse significativamente. Preferentemente, el hidróxido de cobre (II) es un material cristalino en lugar de un gel o un sólido amorfo.

El mezclado puede ser logrado por medios mecánicos. No se requiere ningún equipo especial, pero resulta preferido utilizar un impulsor con paletas de dispersión, montado sobre un mezclador superior. El tiempo mínimo para el mezclado de los contenidos del reactor depende del tamaño del reactor y de las cantidades de los materiales cargados. Los tiempos de mezclado prolongados no afectan al procedimiento de estabilización adversamente.

Después de la etapa de tratamiento, el hidróxido de cobre (II) sólido, estabilizado, es obtenido por la evaporación del agua de la suspensión espesa. El secado es efectuado utilizando un aparato secador por pulverización (es decir, secado por pulverización). Las condiciones de secado dependerán del nivel de humedad deseado en el polvo de

hidróxido de cobre. La filtración, como medios para separar el agua del hidróxido de cobre, se ha descubierto que afecta adversamente a la estabilización del hidróxido de cobre (II); un aspecto esencial de la presente invención es que la solución acuosa de fosfato soluble en agua es evaporada sobre las partículas de hidróxido de cobre. Por lo tanto, de acuerdo con el presente procedimiento, la suspensión espesa que comprende hidróxido de cobre (II) y un fosfato soluble en agua, es secada sin filtración (o separación de los sólidos por otros medios tales como la centrifugación) antes del secado. En consecuencia, la filtración de la suspensión espesa y el lavado (es decir el enjuagado) de la torta del filtro con agua antes del secado, podrían ser contrarios para el presente procedimiento.

Después de que el hidróxido de cobre (II) sólido, estabilizado, es secado, el mismo es recuperado típicamente (es decir recogido) desde el secador para su uso en aplicaciones comercialmente importantes tales como la preparación de composiciones fungicidas y bactericidas. El hidróxido de cobre (II) sólido, estabilizado, seco, Generalmente presenta un carácter físico similar al del hidróxido de cobre (II) de partida, seco, el cual típicamente es un polvo. El polvo del hidróxido de cobre (II) sólido estabilizado, seco, puede ser ya sea aglomerado para formar una torta que desmenuzable o suelta, dependiendo de factores tales como la naturaleza del secador. Los secadores de pulverización generalmente secan el hidróxido de cobre (II) sólido, estabilizado, en forma de polvo suelto. Los procedimientos para recuperar los sólidos secos de los secadores son bien conocidos en la técnica, y los procedimientos óptimos resultan evidentes para un experto en la materia dependiendo de la configuración del secador y de la naturaleza física del producto seco. Los secadores de pulverización frecuentemente comprenden una cavidad con forma de cono para recolectar el polvo seco y dirigirlo hacia una abertura inferior estrecha; el polvo puede ser dirigido entonces fácilmente hacia un recipiente de almacenamiento, un mezclador, un molino u otro tipo equipo de procesamiento. Para la preparación de composiciones fungicidas y bactericidas, el hidróxido de cobre (II) seco recuperado es mezclado típicamente con al menos uno de un agente tensioactivo, un diluyente sólido o un diluyente líquido. Por ejemplo, al ser mezclado con agua como diluyente líquido se forma una composición en suspensión acuosa. Los pesticidas de componentes múltiples pueden ser formados mediante la mezcla del hidróxido de cobre (II) sólido, estabilizado, seco recuperado, con al menos otro agente o compuesto biológicamente activo.

Una vez se ha tratado el hidróxido de cobre (II), su tamaño de partícula puede ser reducido utilizando varios dispositivos de molienda, sin efecto adverso alguno sobre la estabilización. Si se va a reducir el tamaño de partícula, el hidróxido de cobre (II) es molido preferentemente mientras todavía está en la suspensión espesa, es decir, antes de la evaporación del agua (por ejemplo, mediante secado por pulverización). Sin embargo, la molienda del hidróxido de cobre (II) seco no afecta adversamente a su estabilidad.

El presente procedimiento de estabilización puede ser practicado en lotes discretos o en una operación continua o semicontinua.

El presente procedimiento proporciona la ventaja significativa de que el hidróxido de cobre (II) puede ser estabilizado de tal modo que no se transforma químicamente en óxido de cobre, ni se degrada su color azul sustancialmente al ser sometido a temperaturas elevadas. Tal comportamiento se observa cuando el hidróxido de cobre es calentado ya sea solo, como un polvo, o como una mezcla con agua. Otra ventaja del procedimiento es que la estabilización del hidróxido de cobre puede lograrse después que haber realizado el hidróxido de cobre. Esto es particularmente útil porque el procedimiento de estabilización puede ser aplicado al hidróxido de cobre producido por cualquiera de los procesos comerciales y no requiere la modificación de sus condiciones de proceso. Además, aunque el presente procedimiento estabiliza el hidróxido de cobre (II), el procedimiento no modifica considerablemente el análisis cuantitativo del hidróxido de cobre (II) con respecto a, por ejemplo, el porcentaje de cobre, o con respecto a su tamaño de partícula.

Sin una elaboración adicional, se cree que un experto en la materia que utilice la descripción anterior, puede utilizar la presente invención en su máxima extensión. Por lo tanto, los siguientes ejemplos deben ser interpretados como únicamente ilustrativos, y no como limitativos de la descripción en forma alguna.

Ejemplos analíticos

La estabilidad del hidróxido de cobre (II) es medida deseablemente a temperaturas elevadas, tanto para evaluar la estabilidad si el hidróxido de cobre (II) es almacenado o utilizado a temperaturas elevadas, como para simular durante un periodo reducido de tiempo el envejecimiento a temperaturas más bajas. Varios procedimientos de prueba para evaluar la estabilidad del hidróxido de cobre (II) pulverizado se describen a continuación. En estos procedimientos, la descomposición del hidróxido de cobre (II) es medida convenientemente de manera colorimétrica, ya que el hidróxido de cobre (II) presenta un color azul brillante que se pierde durante su descomposición; el óxido de cobre (II) es negro. El "método de prueba en horno" en el Ejemplo Analítico 1 implica el calentamiento del polvo de hidróxido de cobre (II) seco a 54 °C como lo hace el Método MT 46 de la FAO citado en los Antecedentes de la invención. Como el hidróxido de cobre (II) también puede ser almacenado y utilizado como una suspensión o suspensión espesa acuosa, el "método de prueba en agua caliente" del Ejemplo Analítico 2 y el "método de prueba en elevación gradual del agua caliente" implica el calentamiento de una suspensión espesa acuosa de hidróxido de cobre (II).

Ejemplo Analítico 1Método de prueba en horno

En esta prueba, identificada en la presente memoria como el método de "prueba en horno", una cantidad del polvo de hidróxido de cobre (II) es colocada en un recipiente de vidrio y sellada con una tapa. El color del polvo en el recipiente de vidrio es medido utilizando un colorímetro (por ejemplo, Colorport by Color Instruments, Inc., Ft. Lauderdale, FL, artículo #34707X) y el valor de "b" de acuerdo con el modelo de color CIELAB (cuyo desarrollo fue patrocinado por la International Commission on Illumination) es registrado. De acuerdo con el modelo de color CIELAB, los valores de "b" de los materiales azules son números negativos; cuanto mayor sea la intensidad del color azul, más elevado será el número negativo. El recipiente de vidrio sellado es colocado en un horno mantenido a una temperatura constante de 54°C. El recipiente es retirado periódicamente para realizar mediciones adicionales, teniendo cuidado de mezclar el contenido del recipiente antes de la medición del color.

Ejemplo Analítico 2Método de prueba del agua caliente

En esta prueba, identificada en la presente memoria como la "prueba de agua caliente", una cantidad de polvo de hidróxido de cobre (II) es mezclada con el agua en un recipiente de vidrio de tamaño adecuado. Una proporción típica es de 5 g de $\text{Cu}(\text{OH})_2$ con respecto a 100 g de agua. La suspensión espesa se calienta durante 5 a 15 minutos con mezclado a por lo menos 70°C y se mantiene a esta temperatura mientras se mezcla durante al menos 30 minutos. Alternativamente, se pueden utilizar temperaturas más elevadas de hasta 90°C. El color de la suspensión espesa se observa durante la exposición a la temperatura elevada. Una vez transcurrido el tiempo de exposición deseado, la suspensión espesa es enfriada y transferida a un recipiente de vidrio y sellada con una tapa. El color de la suspensión espesa es medido entonces con un colorímetro como el descrito para el Ejemplo Analítico 1.

Ejemplo Analítico 3Método de prueba en ascenso gradual de agua caliente

Esta prueba, identificada en la presente memoria como la "prueba en ascenso gradual del agua caliente", implica someter la suspensión espesa formada según lo descrito para el Ejemplo Analítico 2 a temperaturas crecientes, es decir, 30 minutos a 70°C seguidos inmediatamente por 30 minutos a 80°C seguidos inmediatamente por 30 minutos a 90°C. En esta variación, el mezclamiento es efectuado por medio de la generación de un remolino, y un condensador es utilizado para minimizar la pérdida por evaporación de agua. La medición del color se efectúa según lo descrito para los Ejemplos Analíticos 1 y 2.

Ejemplos de método**Ejemplo 1 (invención)**Método de tratamiento del hidróxido cúprico preparado a partir del proceso de amoníaco con hidrógeno fosfato de sodio y un secador de pulverización

Un recipiente de plástico fue cargado con hidrógeno fosfato de sodio (Na_2HPO_4 , 3,5 g, 24,7 mmol) seguido por agua (415 g). El contenido del recipiente de plástico fue mezclado hasta que se obtuvo una solución clara. A continuación el recipiente de plástico fue cargado con polvo de hidróxido de cobre disponible comercialmente (del grado técnico disponible comercialmente que comprende cristales de hidróxido de cobre (II) preparados mediante un proceso de oxidación del metal de cobre en presencia de amoníaco, 350 g, 3,59 mol). (Por lo tanto, la cantidad del fosfato fue de 0,69% en mol con relación al hidróxido de cobre, equivalentes también a aproximadamente 0,67% en peso como PO_4 y 0,50% en peso como P_2O_5). El contenido del recipiente fue mezclado durante 15 minutos a 500 RPM utilizando una paleta de dispersión (por ejemplo, una paleta de dispersión "de diseño con forma de E", por Indco, Inc., New Albany, IN). La suspensión espesa resultante fue tamizada a través de un tamiz de malla de alambre n° 50 para eliminar una cantidad mínima de aglomerados. La suspensión espesa tamizada fue introducida en un secador de pulverización (GEA Niro, Copenhagen) a 30 ml/minuto. Las dimensiones aproximadas del secador por pulverización fueron de 0,91 m (3 pies) de diámetro por 1,83 metros (6 pies) de largo. La temperatura de salida del secador por pulverización varió entre 70 y 95°C durante el proceso de secado por pulverización. Se produjo un polvo azul con un nivel de humedad de 1,0% medido por una balanza de humedad y con un valor de "b" promedio de -8,07 calculado como el promedio de 3 mediciones.

Tanto el polvo de hidróxido de cobre tratado como el polvo técnico de hidróxido de cobre no tratado fueron sometidos a la prueba de agua caliente según se describe en el Ejemplo Analítico 2. Después de 5 minutos a 70°C, la suspensión espesa que consiste en hidróxido de cobre técnico no tratado y el agua ya había adoptado un color verde oscuro (es decir, "b" > 0). Después de 30 minutos a entre 67,9°C y 71,4°C, la suspensión espesa que consiste

en hidróxido de cobre tratado y el agua, permaneció azul. Después del enfriamiento, el valor de "b" de la suspensión espesa fue de -5,53.

- 5 Tanto el polvo de hidróxido de cobre tratado como el polvo técnico de hidróxido de cobre no tratado fueron sometidos a la prueba en horno según se describe en el Ejemplo Analítico 1. Los valores de "b" medios fueron calculados como las medias de 3 mediciones. La tabla 1 enumera los valores de "b" medios para los dos polvos de hidróxido de cobre como una función del tiempo en el horno.

10 Tabla 1

Efecto del calentamiento en horno sobre el hidróxido de cobre tratado y no tratado

Óxido de cobre no tratado		Óxido de cobre tratado	
Tiempo (días)	Valor de "b"	Tiempo (días)	Valor de "b"
0	-8,15	0	-8,07
7	-5,61	6	-7,81
12	-4,02	11	-7,60
18	9,92	17	-7,56
27	9,25	26	-7,36

- 15 Como se puede apreciar en la tabla 1, el hidróxido de cobre (II) tratado por el presente procedimiento de estabilización presenta solamente una reducción pequeña en el color azul mientras es calentado en el horno a 54°C durante 26 días. En contraste, el hidróxido de cobre (II) no tratado se degrada rápidamente a 54°C.

Ejemplo 2 (comparativo)

20 Método de tratamiento de hidróxido cúprico con hidrógeno fosfato de sodio y un horno de vacío

- Un recipiente de fondo redondo de vidrio de 1000 ml fue cargado con hidrógeno fosfato de sodio (Na_2HPO_4 , 2,0 g, 14,1 mmol) seguido por agua (200 g). El contenido del recipiente fue agitado con una barra de agitación magnética hasta que se obtuvo una solución clara. A continuación el recipiente fue cargado con 156 g de hidróxido de cobre (II) en forma de torta húmeda (aproximadamente 36% de agua en peso; obtenido de una planta de fabricación utilizando un proceso de oxidación del metal de cobre en la presencia de amoníaco). (Por lo tanto, la cantidad de fosfato fue de 1,38% en mol con relación al hidróxido de cobre, equivalente también a aproximadamente 1,3% en peso como PO_4 y 2,0% en peso como P_2O_5). El contenido fue agitado nuevamente con una barra de agitación magnética hasta que se obtuvo una suspensión espesa uniforme. A continuación, el recipiente fue sellado y almacenado a temperatura ambiente durante dos días. La suspensión espesa azul fue vertida entonces en una bandeja de secado realizada en vidrio. Se utilizó una cantidad pequeña de agua para ayudar a la transferencia. La bandeja fue colocada en un horno al vacío calentado a entre 45 y 50°C y mantenido a una presión reducida de entre 16,7 y 33,6 kPa (entre 2,4 psia y 4,9 psia). Un flujo ligero de gas nitrógeno fue pasado por el horno durante toda la duración del proceso de secado para ayudar a la eliminación del agua. Después de aproximadamente 24 horas, la bandeja fue retirada del horno, y el producto fue retirado como una torta de color azul claro, seca, del polvo, que presenta un valor de "b" de -11,32. El análisis por difracción del polvo de rayos X del polvo tratado fue consistente con el hidróxido de cobre.

- 40 El polvo de hidróxido de cobre seco fue sometido a la prueba del agua caliente según se describe en el Ejemplo Analítico 2. Después de 30 minutos a o por encima de 70°C, la suspensión espesa formada por el hidróxido de cobre tratado y el agua permaneció azul. Después del enfriamiento, el valor de "b" de la suspensión espesa fue de -4,89.

Ejemplo 3 (comparativo)

45 Método de tratamiento del hidróxido cúprico preparado a partir del proceso de fosfato con hidrógeno fosfato de sodio y un secador de pulverización

- Un recipiente de plástico fue cargado con hidrógeno fosfato de sodio (Na_2HPO_4 , 3,0 g, 21,1 mmol) seguido por agua (400 g). El contenido del recipiente de plástico fue mezclado hasta obtener una solución clara. Entonces se cargó dentro del recipiente de plástico el polvo de hidróxido de cobre disponible comercialmente (del grado técnico disponible comercialmente que comprende cristales de hidróxido de cobre (II) preparados por el proceso del fosfato, 150 g, 3,59 mol, 50 g cada uno de los tres lotes separados). (Por lo tanto, la cantidad de fosfato fue de 1,37% en mol con relación al hidróxido de cobre, equivalente también a aproximadamente 1,32% en peso como PO_4 y 1,96% en peso como P_2O_5). El contenido del recipiente fue mezclado durante 15 minutos a 500 RPM utilizando una paleta de dispersión (por ejemplo, una paleta de dispersión "de diseño con forma de E", por Indco, Inc., New Albany, IN). La suspensión espesa resultante fue tamizada a través de un tamiz de alambre de malla nº 50 para eliminar una cantidad mínima de aglomerados. La suspensión espesa tamizada fue introducida en un secador de pulverización (GEA Niro, Copenhagen) a 30 ml/minuto según se describe en el Ejemplo 1. Se produjo un polvo azul con un valor de "b" medio de -10,59 como la media de tres mediciones.

5 Tanto el polvo de hidróxido de cobre tratado como el polvo técnico de hidróxido de cobre no tratado fueron sometidos a una prueba de agua caliente según se describe en el Ejemplo Analítico 2. Después de 15 minutos a 70 °C, la suspensión espesa que consiste en hidróxido de cobre técnico no tratado y el agua, ya había adoptado un color verde oscuro (es decir, "b" > 0). Después de 30 minutos a 70°C o más, la suspensión espesa que consiste en hidróxido de cobre tratado y el agua, permaneció azul. Después del enfriamiento, el valor de "b" medio de la suspensión espesa fue de -9,11 como la media de tres mediciones.

Formulación/Utilidad

10 El hidróxido de cobre (II) estabilizado, preparado de acuerdo con el presente procedimiento, puede ser utilizado en todas las formas en que se puede utilizar el hidróxido de cobre (II). A causa de su estabilización, el hidróxido de cobre (II) preparado mediante el presente procedimiento es particularmente útil como un principio activo en fungicidas y bactericidas. En los productos fungicidas y bactericidas, el hidróxido de cobre (II) es utilizado generalmente como una formulación o composición con un portador adecuado agrícolamente que comprende al menos uno de un diluyente líquido, un diluyente sólido o un agente tensioactivo. Los ingredientes de la formulación o de la composición son seleccionados para que sean consistentes con las propiedades físicas del hidróxido de cobre (II) y cualesquiera otros principios activos, el modo de aplicación y los factores ambientales tales como el tipo de suelo, la humedad y la temperatura. Las formulaciones útiles incluyen líquidos tales como suspensiones y semejantes que opcionalmente pueden ser espesadas hasta convertirse en geles. Las formulaciones útiles incluyen además sólidos tales como polvos, materiales pulverizados ("powders"), gránulos, bolitas ("pellets"), comprimidos, películas (incluyendo recubrimientos para semillas) y similar que puedan ser dispersables en agua ("humectables"). El principio activo puede ser (micro)encapsulado y formado adicionalmente en una suspensión o formulación sólida; alternativamente, toda la formulación del principio activo puede ser encapsulada (o "sobrerrecubierta"). La encapsulación puede controlar o retardar la liberación del principio activo. Las formulaciones que se pueden pulverizar pueden ser extendidas en un medio adecuado y utilizadas en volúmenes de pulverización desde aproximadamente uno hasta varios cientos de litros por hectárea. Las composiciones de una potencia elevada son utilizadas principalmente como compuestos intermedios para una formulación adicional.

30 Las formulaciones típicamente contendrán cantidades eficaces de hidróxido de cobre (II) y cualesquiera otros principios activos, diluyentes y agentes tensioactivos comprendidos en los siguientes intervalos aproximados que se acumulan hasta 100 por ciento en peso.

Por ciento en peso			
	Principio activo	Diluyente	Agente tensioactivo
Gránulos, comprimidos y materiales pulverizados solubles en agua y dispersables en agua	0,001-90	0-99,999	0-15
Suspensiones, emulsiones, soluciones (incluyendo concentrados emulsionables)	1-50	40-99	0-50
Polvos	1-25	70-99	0-5
Gránulos y bolitas	0,001-99	5-99,999	0-15
Composiciones de potencia elevada	90-99	0-10	0-2

35 Los diluyentes sólidos típicos son descritos en Watkins, *et al.*, *Handbook of Insecticide Dust Diluents and Carriers*, 2ª edición, Dorland Books, Caldwell, New Jersey. Los diluyentes líquidos típicos son descritos en Marsden, *Solvents Guide*, 2ª edición, Interscience, New York, 1950. *McCutcheon's Detergents and Emulsifiers Annual*, Allured Publ. Corp., Ridgewood, New Jersey, así como Sisely and Wood, *Encyclopedia of Surface Active Agents*, Chemical Publ. Co., Inc., New York, 1964, enumeran ejemplos de tensioactivos y los usos recomendados. Todas las formulaciones pueden contener cantidades menores de aditivos para reducir la formación de espuma, la formación de una torta, la corrosión, el crecimiento microbiológico y semejantes, o agentes espesantes para incrementar la viscosidad.

45 Los agentes tensioactivos incluyen, por ejemplo, alcoholes polietoxilados, alquilfenoles polietoxilados, ésteres de ácidos grasos de sorbitán polietoxilados, sulfosuccinatos de dialquilo, sulfatos de alquilo, sulfonatos de alquilbenceno, organosiliconas, *N,N*-dialquiltauratos, sulfonatos de lignina, condensados de formaldehído sulfonato de naftaleno, policarboxilatos, ésteres de glicerol, copolímeros de bloques de polioxietileno/polioxipropileno, y alquilpoliglicósidos en donde el número de unidades de glucosa, referido como el grado de polimerización (D.P.),

puede variar entre 1 y 3, y las unidades de alquilo pueden variar entre C₆ y C₁₄ (véase *Pure and Applied Chemistry* 72, 1255-1264). Los diluyentes sólidos incluyen, por ejemplo, arcillas tales como bentonita, montmorillonita, attapulgita y caolín, almidón, azúcar, sílice, talco, tierra diatomácea, urea, carbonato de calcio, carbonato y bicarbonato de sodio, y sulfato de sodio. Los diluyentes líquidos incluyen, por ejemplo, agua, *N,N*-dimetilformamida, sulfóxido de dimetilo, *N*-alquilpirrolidona, etilenglicol, polipropilenglicol, carbonato de propileno, ésteres dibásicos, parafinas, alquilbencenos, alquilnaftalenos, glicerina, triacetina, aceites de oliva, de ricino, de semilla de linaza, de tung, de sésamo, de maíz, de cacahuete, de semilla de algodón, de soja, de semilla de colza y de coco, ésteres de ácidos grasos, cetonas tales como ciclohexanona, 2-heptanona, isoforona y 4-hidroxi-4-metil-2-pentanona, acetatos tales como acetato de hexilo, acetato de heptilo y acetato de octilo, y alcoholes tales como metanol, ciclohexanol, decanol, bencilo y alcohol tetrahidrofurfurílico.

Las formulaciones útiles de la invención también pueden contener materiales bien conocidos por el experto en la materia como adyuvantes de la formulación tales como antiespumantes, formadores de película y tintes. Los antiespumantes pueden incluir líquidos dispersables en agua que comprenden poliorganosiloxanos como Rhodorsil® 416. Los formadores de películas pueden incluir acetatos de polivinilo, copolímeros de acetatos de polivinilo, copolímeros de acetatos de polivinilpirrolidona de vinilo, alcoholes de polivinilo, copolímeros de alcoholes de polivinilo y ceras. Los tintes pueden incluir composiciones de un colorante líquido dispersable en agua como el colorante rojo Pro-Ized®. Un experto en la materia apreciará que se trata de una lista no limitativa de adyuvantes de formulación. Los ejemplos adecuados de los adyuvantes de la formulación incluyen los presentados en la presente memoria y los presentados en *McCutcheon's 2001, Volume 2: Functional Materials* publicado por MC Publishing Company y la publicación PCT WO 03/024222.

Los materiales pulverizados y los polvos pueden ser preparados por mezclado y, usualmente, por molienda como en un molino de martillos o en un molino con una energía de fluido. Las suspensiones son preparadas usualmente por molienda en húmedo; véase, por ejemplo, la patente US nº 3.060.084. Los gránulos y bolitas pueden ser preparados por la pulverización del material activo sobre los portadores granulados preformados o por técnicas de aglomeración. Véase Browning, "Agglomeration", *Chemical Engineering*, 4 de diciembre de 1967, pp. 147-48, *Perry's Chemical Engineer's Handbook*, 4ª edición, MacGraw-Hill, New York, 1963, páginas 8-57 y siguientes, y el documento WO 91/13546. Las bolitas pueden ser preparadas como se describió en la patente US nº 4.172.714. Los gránulos dispersables en agua y solubles en agua pueden ser preparados según se muestra en las patentes US nº 4.144.050, US nº 3.920.442 y el documento DE 3.246.493. Los comprimidos pueden ser preparados según se muestra en las patentes US nº 5.180.587, US 5.232.701 y US 5.208.030. Las películas pueden ser preparadas según se muestra en el documento GB 2.095.558 y la patente US nº 3.299.566.

Para una información adicional con respecto a la técnica de la formulación, véase T. S. Woods, "The Formulator's Toolbox - Product Forms for Modern Agriculture" en *Pesticide Chemistry and Bioscience, The Food-Environment Challenge*, T. Brooks y T. R. Roberts, Eds., Proceedings of the 9th International Congress on Pesticide Chemistry, The Royal Society of Chemistry, Cambridge, 1999, pp. 120-133. Véase también U.S. 3,235,361, columna 6, línea 16 a la columna 7, línea 19 y los ejemplos 10-41; U.S. 3,309,192, columna 5, línea 43 a la columna 7, línea 62 y los ejemplos 8, 12, 15, 39, 41, 52, 53, 58, 132, 138-140, 162-164, 166, 167 y 169-182; U.S. 2,891,855, columna 3, línea 66 hasta la columna 5, línea 17 y los ejemplos 1-4; Klingman, *Weed Control as a Science*, John Wiley and Sons, Inc., New York, 1961, pp 81-96; 20 Hance *et al.*, *Weed Control Handbook*, 8th Ed., Blackwell Scientific Publications, Oxford, 1989; y *Developments in formulation technology*, PJB Publications, Richmond, UK, 2000.

En los siguientes ejemplos, todos los porcentajes son en peso y todas las formulaciones son preparadas de las maneras convencionales. Hidróxido de cobre (II) estabilizado hace referencia a hidróxido de cobre (II) estabilizado según el presente procedimiento.

Ejemplo A

Concentrado de potencia elevada

Hidróxido de cobre (II) estabilizado	98,5%
Aerogel de sílice	0,5%
Sílice fino amorfo sintético	1,0%

Ejemplo B

Material pulverizado humectable

Hidróxido de cobre (II) estabilizado	65,0%
Éter de dodecifenol polietilenglicol	2,0%
Ligninsulfonato de sodio	4,0%
Silicoaluminato de sodio	6,0%
Montmorillonita (calcinada)	23,0%

Ejemplo CGránulo

5	Hidróxido de cobre (II) estabilizado	10,0%
	Gránulos de attapulgita (contenido bajo de material volátil, 0,71/0,30 mm; tamices U.S.S. Nos, 25-50)	90,0%

Ejemplo D

10

Suspensión acuosa

	Hidróxido de cobre (II) estabilizado	25,0%
	Attapulgita hidratada	3,0%
15	Ligninsulfonato de calcio en bruto	10,0%
	Dihidrógeno fosfato de sodio	0,5%
	Agua	61,5%

Ejemplo E

20

Bolita extrudida

	Hidróxido de cobre (II) estabilizado	25,0%
	Sulfato de sodio anhidro	10,0%
25	Ligninsulfonato de calcio en bruto	5,0%
	Alquilnaftalenosulfonato de sodio	1,0%
	Bentonita de magnesio/calcio	59,0%

En las composiciones fungicidas y bactericidas el presente hidróxido de cobre (II) estabilizado también puede ser mezclado con uno o más diferentes insecticidas, fungicidas, nematocidas, bactericidas, acaricidas, reguladores del crecimiento, quimioesterilizadores, semioquímicos, agentes repelentes, atrayentes, feromonas, estimulantes de la alimentación u otros agentes o compuestos activos biológicamente para formar un pesticida de múltiples componentes que proporciona un espectro aún más amplio de protección agrícola. Los ejemplos de tales protectores agrícolas con los que pueden formularse los compuestos de la presente invención: insecticidas como abamectina, acefato, azinfos-metil, bifentrina, buprofecina, carbofurán, clorfenapir, clorpirifos, clorpirifos-metil, ciflutrina, beta-ciflutrina, cihalotrina, lambda-cihalotrina, deltametrina, diafenthiurón, diazinón, diflubenzurón, dimetoato, esfenvalerato, fenoxicarb, fenfopatrina, fenvalerato, fipronilo, flucitrinato, tau-fluvalinato, fonofos, imidacloprida, indoxacarb, isofenfos, malatión, metaldehído, metamidofos, metidatión, metomil, metopreno, metoxiclor, monocrotofos, oxamilo, paratión, paratión-metilo, permetrina, forato, fosadona, fosmet, fosamidón, pirimicarb, profenofos, rotenona, sulprofos, tebufenozida, teflutrina, terbufos, tetraclovinfos, tiodicarb, tralometrina, triclorfón, y triflururón; fungicidas tales como acibenzolar, azoxistrobina, binomial, blasticidina-S, mezcla de Bordeaux (sulfato de cobre tribásico), boscalid/nicobifén, bromuconazol, butiobato, carpropamida (KTU 3616), captafol, captano, carbendazim, cloroneb, clorotalonilo, clotrimazol, oxicloruro de cobre, sales de cobre, cimoxanilo, ciproconazol, ciprodinilo (CGA 219417), (S)-3,5-dicloro-N-(3-cloro-l-etil-l-metil-2-oxopropil)-4- metilbenzamida (RH 7281), diclocimet (S-2900), diclomecina, diclorán, difenoconazol, (S)-3,5-dihidro-5-metil-2-(metiltio)-5-fenil-3-(fenilamino)-4H-imidazol-4-ona (RP 407213), dimetomorf, dimoxistrobina (SSF-126), diniconazol, diniconazol-M, dodina, econazol, edifenfos, epoxiconazol (BAS 480F), famoxadona, fenarimol, fenbuconazol, fencaramida (SZX0722), fenopiclonoilo, fenopropidina, fenopropimorf, acetato de fentina, hidróxido de fentina, fluacinam, fludioxonilo, flumetover (RPA 403397), fluquinconazol, flusilazol, flutolanil, flutriafol, folpet, fosetilo-aluminio, furalaxilo, furametapir (S-82658), hexaconazol, imazalilo, 6-yodo- 3-propil-2-propiloxy-4-(3H)-quinazolinona, ipconazol, iprobenfos, iprodiona, isoconazol, isoprotiolo, kasugamicina, kresoxim-metilo, mancozeb, maneb, mefenoxam, mepronilo, matalaxilo, metconazol, metominostrobina/fenominostrobina (SSF-126), miconazol, miclobutanilo, neo-asozina (metanoarsonato férrico), nuarimol, oxadixilo, penconazol, penciclorón, picoxistrobina, probenazol, procloraz, propamocarb, propiconazol, piraclostrobina, pirifenox, pirimetanilo, procloraz, pirifenox, piroquilón, quinoxifén, espiroamina, azufre, tebuconazol, tetraconazol, tiabendazol, tifluzamida, tiofanato-metilo, tiram, triadimefón, triadimenol, triarimol, tricloclazol, trifloxiestrobina, triforina, triticonazol, uniconazol, validamicina y vinclozolina; nematocidas tales como aldoxycarb y fenamifos; bactericidas tales como estreptomycin; acaricidas tales como amitraz, quinometionato, clorobencilato, cihexatina, dicofol, dienoclor, etoxazol, fenazaquina, óxido de fenbutatina, fenopropatrina, fenopiroximato, hexitiazox, propargita, piridabén y tebufenpirad; y agentes biológicos tales como *Bacillus thuringiensis*, *Bacillus thuringiensis* delta endotoxina, baculovirus, y bacterias entomopatógenas, virus y hongos. Las proporciones en peso de estos diversos integrantes de mezclado con respecto a los compuestos de la presente invención se encuentran típicamente entre 100:1 y 1:100, preferentemente entre 30:1 y 1:30, más preferentemente entre 10:1 y 1:10, y aún más preferentemente entre 4:1 y 1:4.

En ciertos casos, las combinaciones con otros fungicidas que presentan un espectro semejante de control pero un modo diferente de acción serán particularmente ventajosas para el tratamiento de la resistencia.

- 5 El control de la enfermedad de las plantas es realizado ordinariamente aplicando una cantidad eficaz de hidróxido de cobre (II) estabilizado de acuerdo con el presente procedimiento (por ejemplo, como una composición formulada) ya sea con antelación o con posterioridad a la infección, preferentemente antes de la infección, en la porción de la planta que va a ser protegida, tal como las raíces, los tallos, las hojas, el fruto, las semillas, los tubérculos o los bulbos, o en el medio (tierra o arena) en el cual las plantas que van a ser protegidas están creciendo. Los compuestos también pueden ser aplicados a las semillas para proteger la semilla y la plántula.

REIVINDICACIONES

1. Procedimiento de estabilización del hidróxido de cobre (II), caracterizado por que comprende las etapas de:
 - 5 (a) combinar el hidróxido de cobre (II), un ortofosfato soluble en agua y agua para formar una mezcla; y
 - (b) secar la mezcla mediante la evaporación del agua de la mezcla utilizando un secador de pulverización;
10 en el que el hidróxido de cobre (II) se prepara mediante la oxidación del metal de cobre con oxígeno en presencia de amoníaco.
2. Procedimiento según la reivindicación 1, en el que en (a) se añade un polvo de hidróxido de cobre (II) seco a una combinación de agua y ortofosfato soluble en agua.
- 15 3. Procedimiento según la reivindicación 1, en el que en (a) se añade una suspensión espesa del hidróxido de cobre (II) en agua a una combinación de agua y el ortofosfato soluble en agua.
4. Procedimiento según la reivindicación 1, en el que en (a) se añade el hidróxido de cobre (II) como un sólido con alto contenido de humedad a una combinación de agua y ortofosfato soluble en agua.
- 20 5. Procedimiento según la reivindicación 1, en el que el hidróxido de cobre (II) es cristalino.
6. Procedimiento según la reivindicación 1, que comprende además una etapa de mezclar la mezcla seca de la etapa (b) con por lo menos un agente tensioactivo, un diluyente líquido o un diluyente sólido para formar una
25 composición.
7. Hidróxido de cobre (II) estabilizado preparado según el procedimiento de la reivindicación 1.
8. Composición que comprende hidróxido de cobre (II) estabilizado preparado según el procedimiento de la
30 reivindicación 1 y por lo menos uno de un agente tensioactivo, un diluyente sólido o un diluyente líquido.