

CASE 1760



282 044

**282044**

P A T E N T E  
D E  
I N V E N C I O N

por "PROCEDIMIENTO PARA LA PRODUCCION DE COMPOSICIONES MICRONUTRITIVAS", a favor de D. MARTIN RUBIN, de nacionalidad estadounidense, domiciliado en 3218 Pauline Drive, Chevy Chase, Maryland, U.S.A.

= . =

MEMORIA DESCRIPTIVA

Este invento se refiere al cultivo de las plantas y atañe particularmente a una composición nueva y mejorada para suministrar a las plantas oligometales micronutritivos.

5. Cada vez se ha ido apreciando más que los llamados oligoelementos del cobre, el hierro, el zinc, el boro, el molibdeno y los muchos otros que tienen importancia, a

282044



- menudo vital, para el crecimiento apropiado de muchas formas de vida vegetal deben suministrarse a las plantas cultivadas para que no sufran la calidad ni la cantidad (con frecuencia ambas) de la cosecha. El cultivo intensivo del tipo que se practica en la agricultura moderna agota rápidamente los oligoelementos que normalmente se hallan en el terreno y de los que las plantas disponen por debajo de sus requerimientos. Existen extensas carencias de estos elementos micronutritivos. Lo más corrientemente, la necesidad para cualquier cosecha en una localidad, es de un solo oligoelemento, por ejemplo del zinc para el trigo y los frutales; del hierro para los frutos cítricos, del cobre para algunos tipos de granos.

- Desde un punto de vista más práctico, la necesidad básica consiste en una composición que expenda despacio a la planta pequeñas cantidades de un solo oligometal durante toda la temporada de crecimiento. Una composición así sería utilizable ventajosamente para la cosecha de una planta específica en una zona geográfica localizada. Podría aplicarse sola o, si se deseara, como parte de una composición fertilizante preparada.

- El objeto principal del invento que aquí se expone es proporcionar una composición de descarga sostenida para ciertos oligometales.

- En resumen, el invento expuesto comprende una composición de espuma de poliuretano que contiene un quelato metálico agrícola en proporción de 25% por lo menos en peso de la composición. Puede incorporarse hasta alrededor del 75% de quelato.

- Los quelatos metálicos agrícolas pueden definirse



5. como un quelato de un metal oligoelemento, y los metales quelatables de este tipo incluyen específicamente el cobre, el manganeso, el zinc, el hierro y el cobalto. El uso de estos metales oligoelementos en la agricultura ha sido ampliamente reconocido por la especialidad y no necesita fundamentarse aquí. Del mismo modo se conocen bien las propiedades químicas y físicas de estos metales que permiten su quelación y no hay necesidad de exponerlas aquí. En efecto, muchos quelatos metálicos para la agricultura han sido puestos en el comercio para aliviar las carencias micronutritivas.

10. En los términos del invento aquí expuesto, los compuestos quelantes preferidos son los aminoácidos sintéticos, particularmente los derivados de etilendiamina, en especial el ácido etilendiamintriácético, el ácido N-beta-hidroxi-etil-etilendiamintriácético, el acetato de etilen-diamin-N,N-diortohidroxi-fenilo, la N-ortohidroxi-fenil-acetamida del acetato de etilen-diamin-N-ortohidroxi-fenilo, el ácido dietilen-diamin-pentacético y sus mezclas.

15. Los quelatos de hierro y de zinc de estos compuestos son particularmente aptos para el uso agrícola como suministradores de descarga sostenida de estos oligomateriales micronutritivos y constituyen los quelatos últimamente preferidos para la práctica de este invento.

20. Se ha descubierto que las espumas rígidas de poliuretano pueden prepararse convenientemente en mezcla íntima con los quelatos metálicos para la agricultura. En esas formulaciones, la espuma de poliuretano constituye una capa protectora en torno al quelato metálico.

25. Aunque para la práctica de este invento pueda emplearse cualquier espuma rígida, o incluso no rígida,

30.

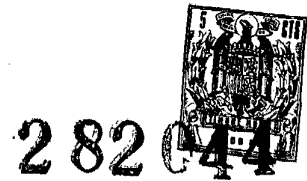


282044

- de poliuretano, la diversa naturaleza y caracter físico de las espumas que pueden hacerse permiten modificar ventajosamente la rapidez con que se descarga el metal para la utilización de las plantas. Así, seleccionando
5. la composición del poliuretano y controlando la formación de la espuma es posible determinar previamente la rapidez con que el quelato metálico se descarga al medio ambiente. Se cree que este aspecto de la preparación está relacionado con la naturaleza de las características celulares del
10. poliuretano. Las espumas de células cerradas, tales como las que pueden prepararse por métodos bien conocidos en la especialidad del poliuretano, dan un material con características de descarga lenta. En cambio, el poliuretano de células abiertas proporciona un ingrediente activo de
15. más rápida disposición. Además del control de las características del producto a través de la naturaleza de la espuma de poliuretano, puede influir también en las características del producto el tamaño de las partículas de la composición final de espuma de poliuretano.
20. Como es bien sabido en la especialidad, la formación de espumas de poliuretano implica la reacción entre un isocianato orgánico polifuncional y un poliol de peso molecular elevado, que puede contener grupos carboxilo terminales además de los grupos hidroxilo terminales.
25. Los eslabonamientos del uretano extendidos en cadena se forman por la reacción entre grupos de isocianato y grupos hidroxilo. Los eslabonamientos de la amida extendidos en cadena pueden formarse por la reacción entre grupos de isocianato y grupos carboxilo, con simultáneo
30. desprendimiento in situ de anhídrido carbónico gaseoso.



- Los eslabonamientos de la urea extendidos en cadena pueden formarse también por reacción entre dos grupos de isocianato y una molécula de agua, con simultáneo desprendimiento in situ de anhídrido carbónico gaseoso. El anhídrido carbónico gaseoso que se desprende por la reacción entre los
5. grupos de isocianato y el agua y/o los grupos de carboxilo se dilata y forma la estructura celular de la espuma.
- Este invento es aplicable a todas las espumas de poliuretano en que se produce una reacción entre el
10. agua y los grupos de isocianato para desprender anhídrido carbónico, que se dilata y forma la estructura celular de la espuma. Así, es aplicable al método llamado "de inyección única", en el que el poli-isocianato se añade a una mezcla de poliol y quelato, con agua adicional si
15. es preciso y que puede contener también un catalizador y un emulgente. El invento puede emplearse asimismo en el método llamado "prepolimérico", en el que un poliisocianato y poliol se hacen reaccionar primeramente para obtener un "prepolímero", el cual se combina luego con el quelato,
20. con agua adicional si es preciso y, de ordinario, un catalizador y un emulgente. Este último método es particularmente apto con los poliéteres tales como los polialquilen-glicoles. El invento puede realizarse también en máquinas para la producción continua de espuma, en la que corrientes
25. separadas del poliol, el poliisocianato, el quelato catalizador, agua adicional si es preciso y un emulgente, o mezclas apropiadas de los mismos, como se ha señalado antes, se inyectan simultáneamente en una cámara de mezcla que descarga a un molde. Pueden prepararse y utilizarse ventajosamente pastas o mezclas estandarizadas que contengan
- 30.



el quelato, agua adicional si es preciso y emulgente o estas materias junto con el catalizador.

5. Las propiedades físicas y químicas de las espumas de poliuretano pueden variarse, como es bien sabido, variando la formulación, el procedimiento de elaboración y las condiciones de la reacción. Los poliisocianatos aptos para hacer espumas incluyen, entre otros muchos, el diisocianato de etrametileno, el diisocianato de hexametileno, el diisocianato de m-fenileno, los diisocianatos de 10. 2,4- y 2,6-tolileno, el 4,4'-diisocianato de 3,3'-bitolileno, el di-p-fenilenisocianato de metileno, el diisocianato de 1,5-naftaleno y un triisocianato preparado haciendo reaccionar 3 moles de diisocianato de tolileno con 1 mol de hexantriol.

15. Los polioles aptos para hacer espumas incluyen:  
(1) los alcoholes trihídricos tales como el aceite de ricino,  
(2) los ésteres polialquilenglicólicos preparados a base de etilen-, propilen- o tetrametilen-glicoles, con inclusión del polibutilenglicol de peso molecular 3000, derivado del 1,4-butilenglicol y conocido en el comercio como Teracol  
20. 30, y (3) los poliésteres que son los productos de reacción de alcoholes dihídricos y ácidos dicarboxílicos, por ejemplo los poliésteres preparados copolimerizando un ácido dicarboxílico, tal como el ácido adípico, el ácido ftálico, el ácido sebáico, el ácido succínico o el ácido oxálico,  
25. con un glicol o un polialquilenglicol, tal como los etilen-, dietilen-, propilen- y butilen-glicoles, u obtenidos copolimerizando etilenglicol o glicerina con una mezcla de ácido ftálico y ácido adípico; estos últimos poliésteres son resinas alquídicas.

30. En la producción de espumas flexibles se mezclan



alrededor de 25 a 50 partes de diisocianato por 100 partes del polioli. Para espumas rígidas, se emplean alrededor de 60 a 225 partes de diisocianato por 100 partes del polioli. Por lo general, las espumas más ligeras requieren más diisocianato que las espumas más densas. Se entiende que el invento no se limita a estas proporciones de los reactivos.

5.

De ordinario se usan catalizadores y emulgentes parar preparar espumas flexibles de baja densidad a base de dioles de poliéster, pero suelen usarse con menos frecuencia para preparar espumas a base de dioles de poliéster y resinas alquílicas. Los catalizadores preferidos son los catalizadores de aminas básicas terciarias, tales como la N,N-dietiletanolamina, la N-metil-morfolina, la N,N-dimetilciclohexilamina y la N-etil-morfolina. Pueden emplearse la cantidad usual de catalizador; por lo general da resultados satisfactorios una proporción hasta el 5% de catalizador en relación al polioli.

10.

15.

20.

25.

Emulgentes preferidos son los del tipo no iónico, tales como un monoéster de un polietilenglicol con un alquifenol, mezclas de ésteres polialcohólicos de ácido carboxílico y sulfonatos solubles en aceite (Witco 77), ricinoleato de polietilenglicol (Emulphor EL-719), monolaurato de sorbitán (Span 20) y derivados poli-oxi-alquilélicos del monolaurato de sorbitán (por ejemplo, Tween 20 y Tween 80). También pueden utilizarse emulgentes aniónicos tales como el sulfonsuccinato sódico de dioctilo. Por lo general, la cantidad de emulgente precisa no excede del 10% en relación al polioli.

30.

La cantidad de agua presente, incluyendo la que introduce el quelato, debe ser suficiente para reaccionar



282044

5. con el isocianato a fin de desprender gas bastante para producir una espuma de las características físicas deseadas, por ejemplo la densidad. Cuando más agua se usa, por lo general, tanto menor es la densidad de la espuma. Del 0,5 al 10% de agua, en relación al peso de isocianato, da por lo general buenos resultados.

10. Las temperaturas de mezcla de los ingredientes y de curado son las que se emplean corrientemente en la formación de espumas de poliuretano. La mezcla de los ingredientes puede efectuarse en condiciones atmosféricas. La temperatura de curado dependerá, como es natural, de la formulación particular. En los ejemplos que siguen se exponen condiciones físicas de curado.

15. Las espumas de poliuretano preparadas, por ejemplo, mediante los métodos de los ejemplos que se citan más adelante, se desmenuzan fácilmente en pequeñas partículas granulares por cualquiera de los muchos medios convencionales, por ejemplo un molino de mazos, un molino de rodillos, etc., a fin de lograr gránulos o partículas de un orden de tamaño que se desee. Los gránulos desprenden los ingredientes activos al medio circundante, con una rapidez que es función del tamaño de las partículas, así como de la composición de las propiedades físicas (por ejemplo, el tipo de la espuma). Así es posible un control de las características de desprendimiento o descarga de los ingredientes activos por medio del tamaño de las partículas de la reparación.

20. En total, la naturaleza de los componentes de la mezcla de poliuretano, el grado de carga de quelato en la composición y la regulación del tamaño de la célula y la estructura permiten la formulación de productos que se

25.

30.



282044

dispersan fácilmente en una espuma, incluso de gravedades específicas aptas para aplicaciones de pulverización.

5. De paso es notable el hecho de que el poliuretano, por su parte, proporciona una medida de nutrición y añade algún efecto de acondicionamiento del terreno. Por lo tanto, toda la composición de quelato y vehículo resinoso es funcional en lugar de ser meramente un ingrediente activo en un vehículo inerte.

10. Las composiciones del invento que aquí se expone proporcionan una descarga lenta y constante de los ingredientes activos en todas las condiciones del terreno. Su uso elimina la posibilidad de quemar la planta por una sobreacumulación accidental de los ingredientes activos. Estas composiciones pueden formularse de manera que permitan la aplicación sin los problemas de formación de polvo inherentes al uso de quelatos metálicos sólidos para la agricultura; en efecto, la composición puede suspenderse en un fluido apropiado, en particular el agua, y aplicarse por las técnicas de "spray" o pulverización. Es importante que las composiciones de este invento de destinan explícitamente a la preparación según las necesidades de las condiciones locales. Estas composiciones son económicas en su preparación y en su uso, en virtud de la gran concentración de ingredientes activos que contienen, ya que la concentración elevada permite un espolvoreo o pulverización extremadamente ligeros, o alternativamente una dilución extrema en una formulación fertilizante mixta.

15.

20.

25.

30. Para mejor comprensión del invento que aquí se expone, a continuación se dan algunos ejemplos que sirven para ilustrarlo, pero que no deben entenderse en sentido limitativo.



282044

E J E M P L O I

5. una mezcla de 60 g de cuadrol ( $N_1, N^1$ -tetra-  
-beta-hidroxi-etiletilenetilendiamina) que contiene 23,7 g  
de Freon 113 (tricloromonofluorometano) y 0,1 g de estabi-  
lizador de silicona I-520, se añadieron 135 g de Ferric  
Chel 138, polvo de quelato férrico de la  $N, N^1$ -di-orto-hidro-  
xifenolaceto-etilendiamina. Se agitó la mezcla hasta  
formar una pasta homogénea. A esta pasta se añadieron  
51 g de diisocianato de tolueno. Se mezcló rápidamente  
10. la combinación hasta hacerla homogénea. Se desarrolló  
entonces una enérgica reacción exotérmica, con formación  
de una típica espuma rígida de poliuretano de gran densidad.  
Después de 8 horas de secado a temperatura ambiente, la  
espuma pudo fácilmente cortarse, triturarse o molerse hasta  
15. cualquier tamaño de partículas deseado. Esta es una compo-  
sición típica de la carga de 50% de ingrediente activo.

E J E M P L O II

20. Se mezcló con 67 g de diisocianato de tolueno  
una suspensión homogénea de 60 g de cuadrol, 40 g de aceite  
de ricino, 20 g de ftalato de dialilo, 0,5 g de agua y  
188 g del quelato férrico del ácido etilendiamin-tetraacéti-  
co. Como en el ejemplo anterior, la reacción espontánea  
que se desarrolló produjo una espuma de poliuretano. Esta  
espuma se fragmentó con facilidad en partículas granulares,  
25. aptas para los objetivos de este invento.

E J E M P L O III

30. Se mezcló con 75 g de diisocianato de tolueno  
una mezcla de 30 g de aceite de ricino, 0,5 g de El-719  
(un surfactante), 1 g de etilcelulosa, 10 g de cuadrol,  
5 g de monoricinoleato de glicerilo, 0,5 g de agua y



282044

5. 127 g del quelato férrico del ácido beta-hidroxietil-etilendiamin-triacético. Después de la reacción exotérmica, se pulverizó la espuma en un molino de mazos hasta formar un polvo fino. Este polvo, de gravedad específica 1,0, resultó fácil de pulverizar en suspensión acuosa para la aplicación de pulverizaciones.

E J E M P L O    I V

10. Por el procedimiento del ejemplo I y empleando 162 g de DTPA (ácido dietilentriaminpentaacético) férrico, se preparó un producto granulado con 60% del ingrediente activo DTPA férrico.

E J E M P L O    V

15. Por el procedimiento del ejemplo III, la adición de 148 g del quelato zincico del ácido etilendiamintetraacético proporcionó un producto con un 60% en peso de quelato zincico. De la misma manera se incorporaron a la espuma los quelatos de cobre, de cobalto y de manganeso.

20. Los productos de espuma con quelato de hierro de los ejemplos I a IV se pulverizaron ligeramente, en la proporción de 5 ~~+~~ de espuma por acre, sobre un cultivo de agrios (naranjas) que se sabía gravemente afectado por la clorosis (como resultado de una deficiencia de hierro del terreno). Los frutales respondieron a este tratamiento casi de inmediato. Durante toda la temporada de crecimiento,
25. los árboles revelaron una aportación continua de hierro, demostrando que la espuma desprendía gradualmente su contenido férrico.

30. En pruebas semejantes, los productos del ejemplo V, o sea el quelato de cobre para las cebollas y el quelato de zinc para el maíz, aplicados a las plantas vencieron



282044

con éxito las deficiencias de oligoelementos en el curso de toda la temporada de crecimiento.

- Los ejemplos anteriores se han expuesto con propósito ilustrativo solamente, y cabe efectuar numerosos cambios en las proporciones, las condiciones y los ingredientes aquí manifestados sin por ello salirse del espíritu del invento tal como se define en las reivindicaciones anexas.
- 5.



282044

N O T A

Descrito el objeto de la invención, lo que se declaran nuevas y de propia invención, las siguientes reivindicaciones, con prioridad de la patente estadounidense núms. 147.049, depositada en 23 de Octubre de 1.961:

5. 1. Procedimiento para la producción de composiciones micronutritivas, que contienen quelato metálico, caracterizado por el hecho de que comprende el dispersar un quelato metálico agrícola en una espuma de poliuretano, ascendiendo el quelato metálico al 25% en peso, por lo menos, de la composición.
10. 2. Procedimiento conforme a lo definido en la reivindicación 1, caracterizado por el hecho de que el quelato metálico se incorpora a la espuma de poliuretano en el curso de la preparación de esta última polimerizando un isocianato orgánico polifuncional con un polioliol de peso molecular elevado, en presencia de agua, con adición de un quelato metálico agrícola.
15. 3. Procedimiento conforme a lo definido en la reivindicación 1, caracterizado por el hecho de que comprende el dispersar en la espuma de poliuretano el quelato férrico del ácido N-beta-hidroxi-etil-etilendiaminotriacético.
20. 4. Procedimiento conforme a lo definido en la reivindicación 1, caracterizado por el hecho de que comprende el dispersar en la espuma de poliuretano el quelato férrico del ácido etilendiaminotetraacético.
- 25.



282044

5. Procedimiento conforme a lo definido en la reivindicación 1, caracterizado por el hecho de que comprende el dispersar en la espuma de poliuretano el quelato férrico del acetato de etilendiamino-N,N-di-ortohidroxi-fenilo.
5. 6. Procedimiento conforme a lo definido en la reivindicación 1, caracterizado por el hecho de que comprende el dispersar en la espuma de poliuretano el quelato férrico de la N'-ortohidroxi-fenil-acetamida del acetato de etilendiamino-N-ortohidroxifenilo.
10. 7. Procedimiento conforme a lo definido en la reivindicación 1, caracterizado por el hecho de que comprende el dispersar en la espuma de poliuretano el quelato férrico del ácido dietilen-triamino-pentaacético.
15. 8. Procedimiento conforme a lo definido en la reivindicación 1, caracterizado por el hecho de que comprende el dispersar en la espuma de poliuretano el quelato zíncico del ácido etilen-diamino-tetraacético.
20. 9. Procedimiento conforme a lo definido en la reivindicación 1, caracterizado por el hecho de que comprende el dispersar en la espuma de poliuretano una cantidad de 25% a 75% en peso del mencionado quelato metálico agrícola.
25. 10. Procedimiento conforme a lo definido en la reivindicación 1, caracterizado por el hecho de que para combatir las deficiencias de oligometales en las plantas, comprende el suministrar al terreno en que se cultivan estas plantas una composición micronutritiva que está constituida en esencia por una espuma de poliuretano que contiene en dispersión un 25% en peso, por lo menos, de un quelato metálico agrícola.
30. 11. Procedimiento para la producción de composicio-

= 15 =



282044

nes micronutritivas.

Según se describe y reivindica en la presente memoria que consta de 15 hojas, foliadas y escritas a máquina por una sola de sus caras.

5.

Barcelona para Madrid, a 22 de octubre de 1962.

p. a.

JAIME ISERN MIRALLES

P.P.