



385970

Case 2-3218/FR 068

SECCION TECNICA	
CLASIFICACION I. P. C.	
CLASE 07	05
SUBCLASE F	10

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

por "PROCEDIMIENTO PARA LA OBTENCION DE COMPOSICIONES ESTABLES QUE COMPRENDEN UN QUELATO DE HIERRO, EN PARTICULAR PARA EL TRATAMIENTO DE VEGETALES", a favor de la firma suiza J.R. GEIGY AG, residente en BASILEA (Suiza).

= . =

MEMORIA DESCRIPTIVA

La presente invención se refiere a composiciones a base de complejos férricos (quelatos de hierro), estabilizadas por la adición de compuestos que pertenecen a la clase química de las hidroxibenzofenonas.

5. El papel representado por el hierro en la fisiología de los vegetales es muy importante; este elemento, en efecto, hace las veces de catalizador en la transformación de la leucofila en clorofila; una carencia en hierro se traduce, en los vegetales, en una disminución de la cantidad

385970



de clorofila que se manifiesta por la desaparición progresiva de la coloración verde de las plantas. Esta enfermedad, que se denomina clorosis por carencia de hierro, cuando es muy pronunciada, entraña la caída de las hojas después detiene el crecimiento de la planta dañada.

5.

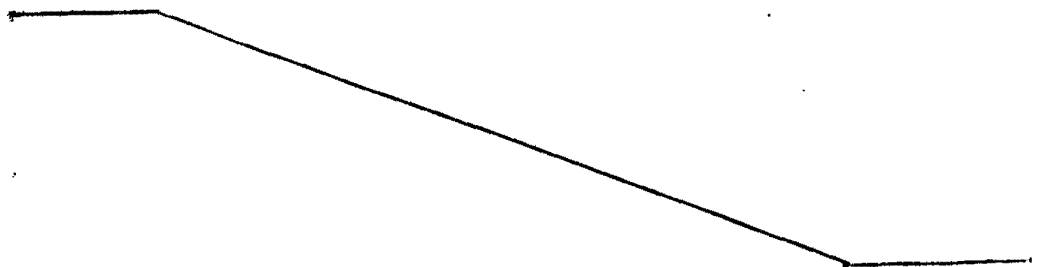
Los medios de lucha contra este mal tienen pues una gran importancia en los cultivos. Estos se resumen en un aporte de hierro asimilable por las raíces y por las hojas. El abono y la pulverización de sales de hierro habituales tales como el sulfato, tienen una eficacia muy débil y poco duradera; estas sales provocan, además, ocasionalmente lesiones; se obtienen los mejores resultados al utilizar complejos orgánicos de hierro, tales como los quelatos, en los cuales el hierro está muy enlazado y que pueden ser absorbidos por las plantas sin entrañar perturbaciones en ellas.

10.

15.

Los complejos más eficaces actualmente conocidos son los que se describen en la patente francesa número 1.161.196 depositada el 10 de Octubre de 1.956; estos son derivados del ácido etilen-diamino-bis-(hidroxi-fenil-acético). Entre estos los más conocidos son los quelatos férricos del ácido etilen-diamino-N,N'-bis[alfa-(hidroxi-2-fenil)-acético] y del ácido etilen-diamino-N,N-bis[alfa-(hidroxi-2-metil-5-fenil)-acético] bajo la forma de sus

20.





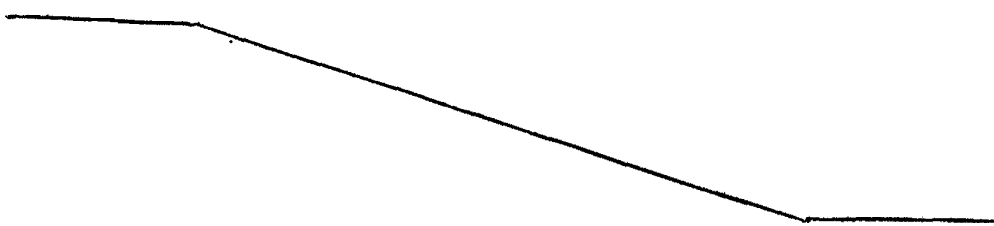
385970

sales sódicas.

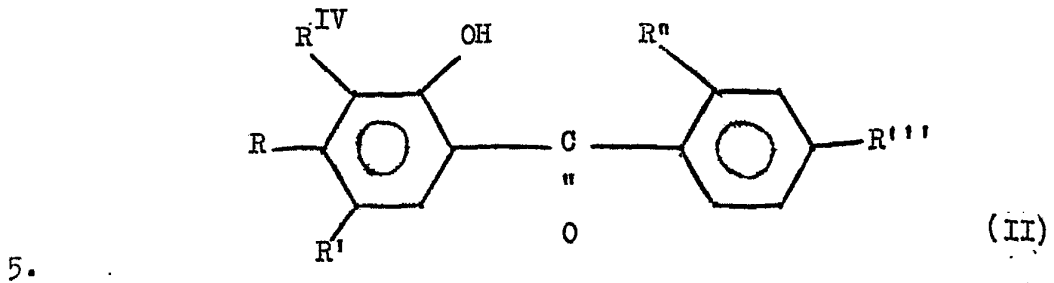
- Estos complejos serán designados respectivamente por las abreviaciones EDDIA/Fe y EDDIMA/Fe en la presente memoria. Son muy estables químicamente pero resisten mal a ciertos factores, tales como la acción de la luz, que los degradan y los hacen progresivamente inactivos; el inconveniente es particularmente observable cuando los compuestos están en solución lo que hace difícil o incluso imposible su empleo bajo esta forma. Se han ensayado diferentes estabilizantes reputados para la protección de los quelatos arriba mencionados pero sin ningún éxito. Las mezclas de quelatos con estos estabilizantes se degradan muy rápidamente en solución acuosa, incluso con proporciones de estabilizante de 25 a 50% con respecto al peso del quelato.
- 5.
- 10.
- 15.

- Ahora bien, la solicitante ha encontrado que una cierta clase de hidroxibenzofenonas, utilizadas a concentraciones ordinarias, dan un efecto sorprendente de estabilización contra el deterioro por influencias como las de la luz, del clima, etc., cuando se les adiciona unos ciertos quelatos de hierro.
- 20.

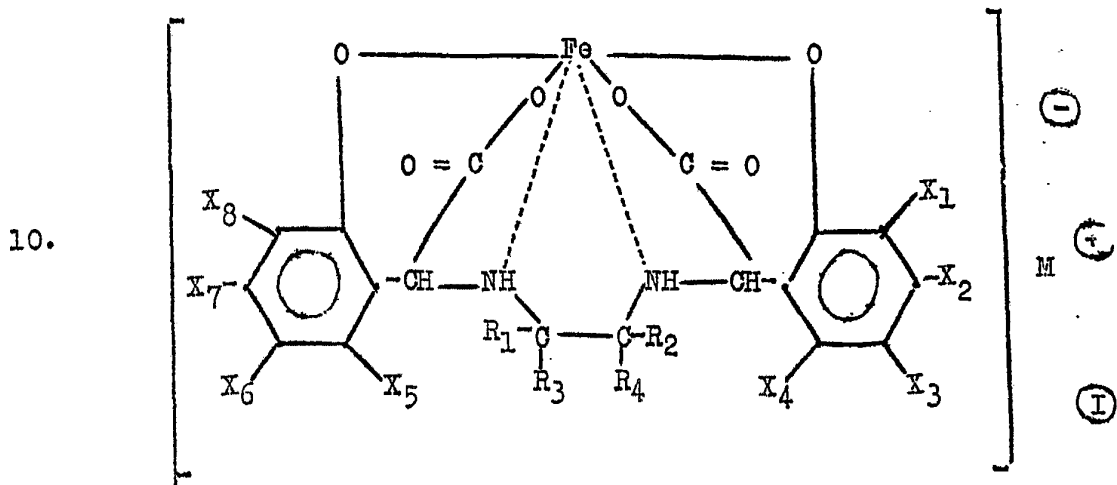
La presente invención comprende pues, en particular, la aplicación de las hidroxibenzofenonas que responden a la fórmula



385970



para la estabilización de los complejos férricos definidos por la siguiente fórmula probable



15. La aplicación se puede concretizar bajo la forma de composiciones sólidas y líquidas que contienen uno o varios de los complejos férricos I en razón de 0,01 a 80% aproximadamente en peso, para los primeros y de 0,01 a 20% en peso para los segundos junto a una de las hidroxibenzo-

385970



fenonas II en razón de 0,02 a 10%, de preferencia 0,2 a 2% del peso del o de los complejos I, siendo las composiciones sólidas solubles por lo menos parcialmente en el agua mientras que las composiciones líquidas son por lo menos parcialmente acuosas.

5.

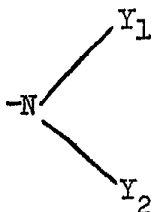
En la fórmula I,  $R_1$ ,  $R_2$ ,  $R_3$  y  $R_4$  son idénticas o diferentes y representan cada una un átomo de hidrógeno o un radical de alcoilo que contiene de 1 a 5 átomos de carbono, o un radical de hidroxialcoilo que contiene de 1 a 3 átomos de carbono,  $R_3$  y  $R_4$  pueden, además, representar en conjunto un grupo de alcoileno que contiene de 3 a 6 átomos de carbono, en particular en grupo de tetrametileno,

10.

$X_1$  a  $X_8$  son idénticas o diferentes y representan cada una un átomo de hidrógeno o un radical de alcoilo que contiene de 1 a 12 átomos de carbono, o un grupo OH,  $NA_2$  o CN o un grupo de alcoxilo que contiene de 1 a 8 átomos de carbono, o 1 átomo de cloro, de bromo o de yodo, o un grupo -COOM o  $-SO_3M$ , o un grupo

15.

20.



en la cual

$Y_1$  representa un átomo de hidrógeno o un radical



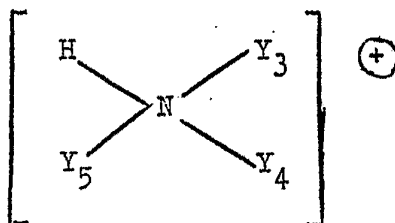
385970



5. de alcoilo que contiene de 1 a 4 átomos de carbono o un radical de hidroxí-alcoilo que contiene de 2 a 4 átomos de carbono, o un radical de alcanóilo o de alquenoilo, que contiene como máximo 8 átomos de carbono mientras que

10.  $Y_2$  representa 1 átomo de hidrógeno o un radical de alcoilo que contiene de 1 a 4 átomos de carbono, o un radical de hidroxí-alcoilo que contiene de 2 a 4 átomos de carbono,

15. eligiéndose de  $X_1$  a  $X_2$ , de preferencia, de tal forma que las dos partes aromáticas de la molécula sean simétricas, representando de  $X_1$  a  $X_8$ , de preferencia, átomos de hidrógeno y/o radicales de metilo;  $M$  y  $M^*$  son idénticas o diferentes y representan cada una un ion de hidrógeno o un catión de metal alcalino o un catión definido por la fórmula



20. en la que

$Y_3$ ,  $Y_4$  e  $Y_5$  son idénticas o diferentes y representan cada una un átomo de hidrógeno o un ra-



385970



5. dical de alcoilo, que contiene de 1 a 4 átomos de carbono o un radical de hidroxialcoilo que contiene de 2 a 4 átomos de carbono, pudiendo además  $Y_3$  e  $Y_4$ , conjuntamente con el átomo de nitrógeno al cual están enlazadas, constituir un radical de pirrolidino, piperidino, morfolino, piperacino-1 o metil-4-piperacino-1.

En la fórmula II,

10. R representa un átomo de hidrógeno o un grupo de hidroxilo o un grupo de alcoilo que contiene de 1 a 8 átomos de carbono,
- R' representa un átomo de hidrógeno o un átomo de cloro o un radical de alcoilo que contiene de 1 a 5 átomos de carbono o un grupo  $SO_3M$ ,
15. R'' representa un átomo de hidrógeno o un átomo de cloro o un grupo de hidroxilo o un radical de alcoilo que contiene de 1 a 5 átomos de carbono, o un grupo de alcoxilo que contiene de 1 a 8 átomos de carbono, o un grupo  $COOM$ ,
20. R''' representa un átomo de hidrógeno o un átomo de cloro o un grupo de hidroxilo o un radical de alcoilo que contiene de 1 a 5 átomos de carbono, o un grupo de alcoxilo que contiene de 1 a 8 átomos de carbono y
- 25.



385970



5.  $R^{IV}$  representa un átomo de hidrógeno o un radical de alcoilo que contiene de 1 a 5 átomos de carbono,  
M que tiene una de las significaciones dadas a propósito de la fórmula I.

10. El resto de la composición, si existe, se compone esencialmente de uno o varios representantes de la clase de los fertilizantes, insecticidas, fungicidas, nematocidas, bactericidas, agentes tensioactivos, compuestos que proporcionan oligo-elementos a las plantas, terceros disolventes capaces de favorecer la disolución en el agua de la composición sólida, en el caso de composiciones líquidas, pudiendo ser el resto total o parcialmente agua.

15. Uno o varios de estos constituyentes pueden estar presentes en la composición según la invención en cantidades apropiadas para obtener el efecto deseado; pueden elegirse de tal forma que exista compatibilidad en ellos, de una parte, y con los complejos férricos y los estabilizadores, por otra parte.

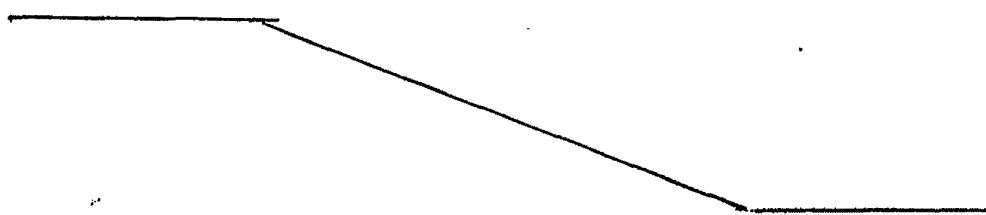
20. Entre los complejos férricos que pueden figurar en las composiciones que forman el objeto de la invención, se pueden citar, a título de ejemplos no limitativos, las sales de sodio, de potasio, de amonio, de dietilamina, de dietanolamina y de morfolina de los quelatos férricos for-

385970




mados con los ácidos siguientes:

- bis - (hidroxi-2-alfa-carboxibencilamino)-1,2-etano (a),
- bis - (hidroxi-2-metil-5-alfa-carboxibencilamino)-1,2-etano (b),
- 5. bis - (hidroxi-2-metil-3-alfa-carboxibencilamino)-1,2-etano,
- bis - (hidroxi-2-metil-4-alfa-carboxibencilamino)-1,2-etano,
- bis - (hidroxi-2-dimetil-3,5-alfa-carboxibencilamino)-1,2-etano,
- bis - (hidroxi-2-tercibutil-5-alfa-carboxibencilamino)-1,2-etano,
- 10. bis - (hidroxi-2-octil-5-alfa-carboxibencilamino)-1,2-etano,
- bis - (cloro-5-hidroxi-2-alfa-carboxibencilamino)-1,2-etano,
- bis - (bromo-5-hidroxi-2-alfa-carboxibencilamino)-1,2-etano,
- bis - (dicloro-3,5-hidroxi-2-alfa-carboxibencilamino)-1,2-etano,
- 15. bis - (dibromo-3,5-hidroxi-2-alfa-carboxibencilamina)-1,2-etano,
- bis - (hidroxi-2-yodo-5-alfa-carboxibencilamino)-1,2-etano,
- bis - (carboxi-5-hidroxi-2-alfa-carboxibencilamino)-1,2-etano,
- 20. bis - (ciano-5-hidroxi-2-alfa-carboxibencilamino)-1,2-etano,
- bis - (dihidroxi-2,4-alfa-carboxibencilamino)-1,2-etano,
- bis - (hidroxi-2-sulfo-5-alfa-carboxibencilamino)-1,2-etano,
- bis - (hidroxi-2-nitro-5-alfa-carboxibencilamino)-1,2-etano,
- 25. bis - (hidroxi-2-metoxi-4-alfa-carboxibencilamino)-1,2-



385970



- etano,  
bis - (hidroxi-2-hexiloxi-4-alfa-carboxibencilamino)-1,2-  
etano,  
bis - (hidroxi-2-alfa-carboxi-bencilamino)-1,2-propano,  
5. bis - (hidroxi-2-alfa-carboxibencilamino)-1,2-butano  
bis - (hidroxi-2-alfa-carboxibencilamino)-2,3-butano  
bis - (hidroxi-2-alfa-carboxibencilamino)-1,2-ciclohexano,  
bis - (hidroxi-2-alfa-carboxibencilamino)-1,2-hidroxi-4-  
butano,
10. (a) Las sales de este complejo férrico son conocidas bajo el nombre de quelatos férricos del ácido etilen-diamino-N,N'-bis[alfa-(hidroxi-2-fenil)-acético]; la sal sódica se designa en la presente memoria, por la abreviación EDDHA/Fe.
15. (b) Las sales de este complejo férrico se conocen bajo los nombres de quelatos férricos del ácido etilen-diamino-N,N'-bis[alfa-(hidroxi-2-metil-5-fenil)-acético]; la sal sódica se designa en esta memoria por la abreviación EDDHMA/Fe:
20. Entre los estabilizadores a aplicar según la invención se pueden citar los siguientes a títulos de ejemplos no limitativos:  
hidroxi-2-benzofenona  
hidroxi-2-metoxi-4-benzofenona
- 

385970



- hidroxi-2-metoxi-4-sulfo-5-benzofenona
- cloro-5-hidroxi-2-benzofenona
- hidroxi-2-metoxi-4-metil-4'-benzofenona
- hidroxi-2-metil-5-benzofenona
- 5. hidroxi-2-metil-4'-benzofenona
- hidroxi-2-etil-4'-benzofenona
- dihidroxi-2,2'-benzofenona
- dihidroxi-2,4-benzofenona
- dihidroxi-2,2'-metoxi-4-benzofenona
- 10. dihidroxi-2,2'-dimetoxi-4,4'-benzofenona
- dihidroxi-2,4-metil-4'-benzofenona
- dihidroxi-2,4-metoxi-4'-benzofenona
- dihidroxi-2,4-etil-4'-benzofenona
- dihidro-2,2'-dimetoxi-4,4'-sulfo-5-benzofenona (sal de sodio)
- 15. trihidroxi-2,4,4'-benzofenona
- tetrahidroxi-2,2', 4,4'-benzofenona
- dihidroxi-2,4-octiloxi-4'-benzofenona
- dihidroxi-2,2'-octiloxi-4-benzofenona
- 20. dihidroxi-2,2'-metil-3-benzofenona
- dihidroxi-2,4-carboxi-2'-benzofenona (sal de sodio)
- dihidroxi-2,2'-cloro-4'-benzofenona
- dihidroxi-2,2'-cloro-5-dimetoxi-4,4'-benzofenona

25. Las hidroxi-benzofenonas preconizadas se obtienen fácilmente por la acción del ácido benzo-ico o de sus homó-

---

385970

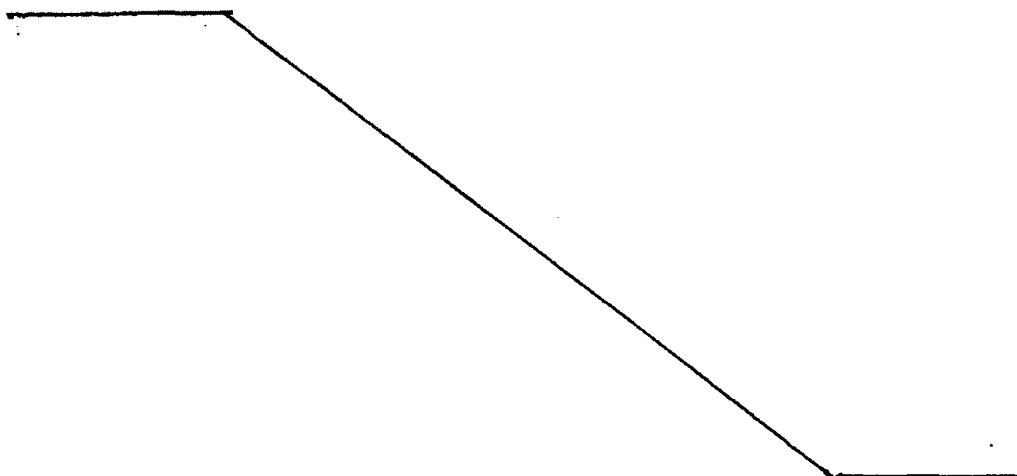


- logos sobre los fenoles convenientes; los ácidos Lewis tal como el cloruro de aluminio o el fluoruro de boro son catalizadores excelentes de este tipo de reacción; estos procedimientos están abundantemente descritos en la literatura
5. (véase en especial Ber.1897, 30, 971; Org. réactions, 1949, 5, 387; Bul. Soc. Chim. 1952, página 50, J. Org. Chem. 1954, 19, 1243).

- Es de observar que los estabilizadores preconizados aquí están desprovistos de cualquier toxicidad con respecto a las plantas, lo que es indispensable para su destino.
- 10.

- Además era inesperado que estas hidroxibenzofenonas pudieran conservar sus propiedades estabilizadoras en presencia de alcohol, como figura en las composiciones preferidas, que forman el objeto de la invención, ya que se sabe que la benzofenona sufre en frío, en presencia de alcohol, una reducción fotoquímica que la desnaturaliza.
- 15.

Algunos experimentos se describen a continuación con miras a mostrar la eficacia de estos estabilizadores.



385970

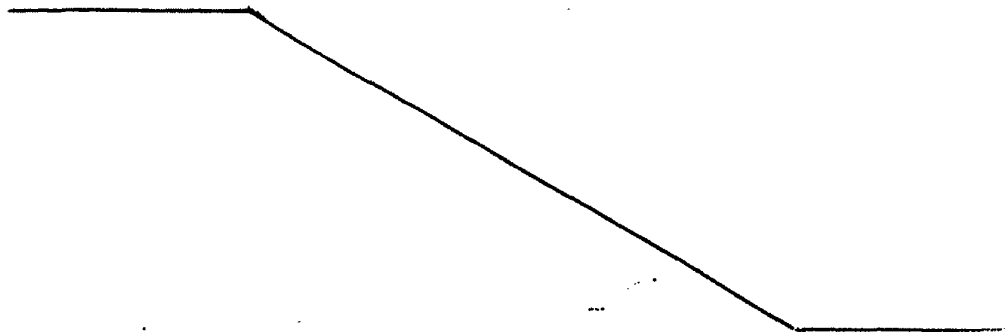


Experimento I

- Se disuelven diferentes proporciones de quelato EDDHA/Fe en agua destilada y se reparten las soluciones obtenidas en frasco de vidrio blanco; cada frasco ha recibido
5. 100 gramos de solución y se tapa herméticamente. Los frascos se sitúan dentro de un armario en aluminio pulido que encierra interiormente una lámpara de descarga a alta presión en vapor de mercurio, de una potencia de 700 vatios, que produce en una gran medida, el espectro solar de 2.800
10. a 7.600 Angstroms; la temperatura interior del armario se mantiene cerca de 50°C durante toda la duración de los ensayos.

- Periódicamente, se efectúa una dosificación espectrofotométrica del quelato EDDHA/Fe en cada frasco al actuar
15. a una longitud de onda cercana a 490 milimicras y que corresponde a una absorción máxima del quelato EDDHA/Fe en solución.

Los resultados registrados se dan en la tabla siguiente; los valores se expresan en tanto por ciento de quelato en relación a un testigo de la misma concentración no expuesto a la luz.



385970



Concentración en EDDHA/Fe	Duración de la exposición (en horas)				
	40	60	80	100	120
5 %	88	80	76	73	70
2 %	71	64	62	57	55
5. 0,5 %	65	58	48	40	30
0,05 %	38	0	-	-	-

10. Estos resultados muestran que el quelato EDDHA/Fe en solución es vulnerable en las condiciones de la experiencia y, ello particularmente en solución poco concentrada.

Experimento II

Se preparan diversas soluciones de quelato EDDHMA/Fe en agua destilada y se sitúan en las condiciones descritas en el experimento I.

15. Las dosificaciones espectrofotométricas se efectúan a una longitud de onda cercana a 505 milimicras, que corresponde a una absorción máxima del quelato EDDHMA/Fe en solución. Los resultados registrados se dan en la tabla siguiente, comparativamente a un testigo de la misma con-



385970



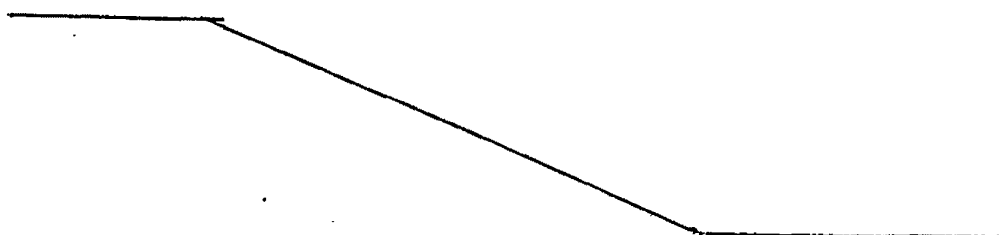
centración no expuesto a la luz.

Concentración en EDDHMA/Fe	Duración de la exposición (en horas)				
	20	40	60	120	180
0,5 %	93	90	-	88	72
0,1 %	92	68	-	41	30
5. 0,05 %	86	-	40	22	12
0,02 %	76	-	26	0	-

Estos resultados muestran que el quelato EDDHMA/Fe en solución es vulnerable en las condiciones de la experiencia, aunque en un grado menor que el quelato EDDHA/Fe y, asimismo, más particularmente en solución poco concentrada.

Experimento III

Se prepara una solución hidro-alcohólica (60 % en volumen de etanol y 40% de agua) que contiene 0,1% de quelato EDDHA/Fe y se pone en un frasco como se ha indicado a propósito del experimento I, se adiciona 500 ppm de uno de los estabilizadores preconizados según la invención;



385970



estos se designan como sigue:

- A: tetrahidroxi-2,2',4,4'-benzofenona,
- B: dihidroxi-2,2'-dimetoxi-4,4'-benzofenona,
- C: hidroxí-2-metoxi-4-benzofenona,
- 5. D: dihidroxi-2,4-benzofenona,
- E: sal sódica de la dihidroxi-2,2'-dimetoxi-4,4'-sulfo-5-benzofenona.

Paralelamente, se prepara una serie de otros frascos similares y que contienen la misma solución, sin estabilizador,

10.

Esta serie testigo se ha designado por la letra X.

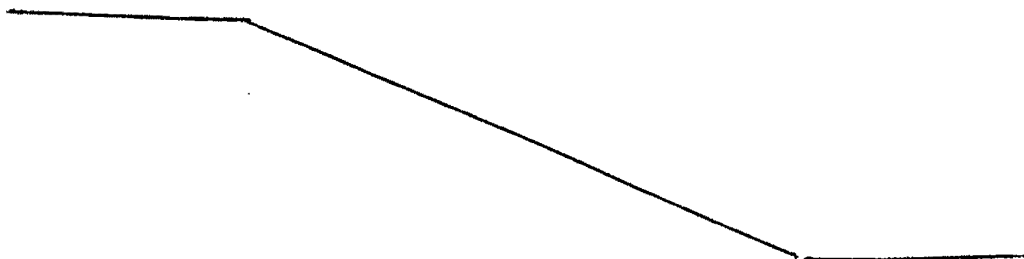
Los frascos así preparados se sitúan en el aparato de irradiación descrito a propósito del experimento I y se efectúan dosificaciones espectrofotométricas después de 120 horas de exposición en las mismas condiciones que se ha indicado a propósito de este experimento.

15.

Se efectúan los mismos ensayos utilizando una proporción de 250 ppm de cada uno de los estabilizadores.

Los resultados registrados se dan en la tabla siguiente (los valores se expresan con respecto a un testigo como en el caso del experimento I).

20.



385970



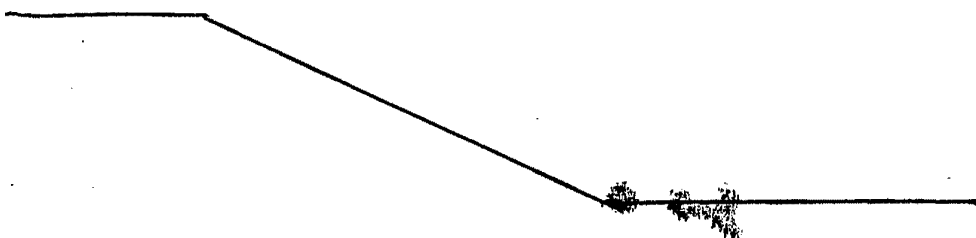
Naturaleza del estabilizador	Concentración en estabilizador	
	500 ppm	250 ppm
A	84	77
B	42	39
C	62	53
5. D	70	59
E	43	30
X	0	0

10. Estos resultados muestran que los compuestos de la clase de las hidroxí-2-benzofenonas protegen eficazmente el quelato EDDHA/Fe.

Experimento IV

15. Se preparan soluciones acuosas al 0,5% y 0,05% de quelato EDDHA/Fe que se separan en varias proporciones; a estas se adiciona tetrahidroxí-2,2',4,4'-benzofenona en proporciones variadas y se dispone en frascos, los cuales se sitúan en el aparato de irradiación descrito a propósito del primer experimento.

Las dosificaciones espectrofotométricas se efectúan



385970



periódicamente; los resultados se dan en la tabla siguiente:

Concentración en EDDHA/Fe	Duración de exposición (en horas)				
	40	60	80	100	120
1. Concentración en tetrahidroxi-2,2',4,4'-benzofenona: 1.000 ppm.					
0,5 %	92	87	84	80	79
0,05 %	94	89	88	87	85
2. Concentración en tetrahidroxi-2,2',4,4'-benzofenona: 500 ppm.					
0,5 %	89	87	85	81	81
0,05 %	90	89	88	84	83
3. Concentración en tetrahidroxi-2,2'-4,4'-benzofenona: 100 ppm.					
0,5 %	95	90	77	62	-
0,05 %	79	67	58	-	-
4. Concentración en tetrahidroxi-2,2',4,4'-benzofenona: 10 ppm.					
0,5 %	86	85	78	71	70
0,05 %	43	40	34	-	-

385970



Experimento V

Se opera exactamente como en el experimento precedente pero reemplazando la tetrahidroxi-benzofenona por la hidroxí-2-metoxi-4-benzofenona a las mismas concentraciones; el agua se reemplaza por la mezcla etanol-agua

5. (60 : 40) a causa de la insolubilidad de esta benzofenona en el agua. Los resultados obtenidos se dan en la tabla siguiente:

Concentración en EDDHA/Fe	Duración de exposición (en horas)				
	40	60	80	100	120
10.	1. Concentración en hidroxí-2-metoxi-4-benzofenona: 1.000 ppm.				
0,5 %	97	97	95	94	84
0,05 %	85	76	74	70	54
	2. Concentración en hidroxí-2-metoxi-4-benzofenona: 500 ppm.				
0,5 %	97	95	94	88	83
0,05 %	91	87	81	75	73
15.	3. Concentración en hidroxí-2-metoxi-4-benzofenona: 100 ppm.				
0,5 %	96	93	87	86	78
0,05 %	78	60	51	46	-
	4. Concentración en hidroxí-2-metoxi-4-benzofenona: 10 ppm.				
0,5 %	95	94	87	81	76
0,05 %	50	-	-	-	-

385970



Experimento VI

Se opera como en el experimento IV pero utilizando, esta vez, la dihidroxi-2,4-benzofenona; el agua se reemplaza por una mezcla de etanol-agua (40 : 60). Los resultados se dan en la tabla siguiente:

5.	Concentración en EDDHA/Fe	Duración de exposición (en horas)				
		40	60	80	100	120
10.	1. Concentración en hidroxí-2,4-benzofenona: 1.000 ppm.					
	0,5 %	97	96	94	83	83
	0,05 %	90	89	87	82	-
	2. Concentración en dihidroxí-2,4-benzofenona: 500ppm.					
15.	0,5 %	95	94	91	85	83
	0,05 %	87	84	79	70	-
	3. Concentración en dihidroxí-2,4-benzofenona: 100 ppm.					
	0,5 %	94	89	87	80	77
15.	0,05 %	70	61	56	46	-
	4. Concentración en dihidroxí-2,4-benzofenona: 10 ppm.					
	0,5 %	91	89	76	76	74
	0,05 %	43	-	-	-	-

385970

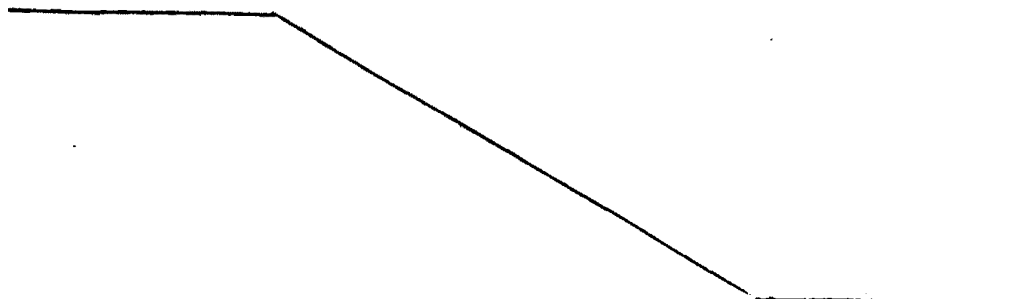


Experimento VII

Se opera como en el experimento IV pero utilizando la sal de sodio de la dihidroxi-2,2'-dinitoxi-4,4'-sulfo-5-benzofenona; El quelato EDDHA/Fe se emplea en la dosis de 5. 0,05%; los resultados se dan en la tabla siguiente:

Concentración en estabilizador.	Duración de exposición (en horas).				
	40	60	80	100	120
1000 ppm	83	74	65	52	45
500 ppm	73	66	53	40	30
100 ppm	56	38	14	-	-

Los resultados de los cuatro últimos experimentos, comparados a los del primero, muestran la importancia del papel protector por los estabilizadores preconizados por la invención para las composiciones que contienen el quelato férrico del ácido etilen-diamino-N,N'-bis[alfa(hidroxi-2-fenil)acético], llamado aquí EDDHA/Fe.



385970



Experimento VIII

Se opera como en el experimento IV pero utilizando soluciones acuosas de quelato EDDHMA/Fe a 0,05 y 0,2 % de concentración; el estabilizador empleado es el mismo, es decir la tetrahidro-2,2',4,4'-benzofenona en las dosis de 5. 250 y 100 ppm. Los resultados se dan en la tabla siguiente:

Concentración en EDDHMA/Fe	Duración de exposición (en horas)			
	20	60	120	180
1. Concentración en tetrahidroxi-2,2',4,4'-benzofenona; 250 ppm				
0,05 %	94	82	60	34
0,02 %	88	64	37	7
10. 2. Concentración en tetrahidroxi-2,2',4,4'-benzofenona: 100 ppm.				
0,05 %	89	64	55	38
0,02 %	86	50	22	4

Experimento IX

15. Se opera como en el experimento IV utilizando soluciones acuosas de quelato EDDHMA/Fe al 0,05 y 0,02% de concentración y, como estabilizador, 250 ppm de una mezcla de tetrehidroxi-2,2',4,4'-benzofenona y de dihidroxi-2,2'-dine-toxi-4,4'-benzofenona comercializada bajo la marca "UVINUL



385970



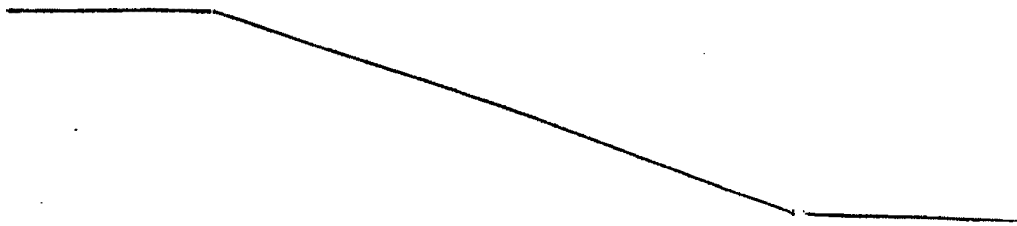
490" por la firma estadounidense General Aniline & Film Corporation de Nueva York.

Los resultados se dan en la tabla siguiente:

5.	Concentración en EDDHMA/Fe	Duración de exposición (en horas)			
		20	60	120	180
	0,05 %	91	69	37	23
	0,02 %	88	39	31	8

10. Los resultados de los dos últimos experimentos, comparados a los del segundo, muestran que los estabilizadores preconizados según la invención protegen bien el quelato férrico del ácido etilen-diamino-N,N'-bis[alfa(hidroxi-2-metil-5-fenil)acético], llamado aquí EDDHMA/Fe, en las composiciones que lo contienen.

15. A continuación se dan algunos ejemplos de composiciones estabilizadas para permitir una mejor ilustración de la invención; estos ejemplos no limitan en ninguna forma el ámbito de la invención, en particular, los quelatos EDDHA/Fe y EDDHMA/Fe citados se pueden reemplazar por otros  
 20. complejos férricos, y en especial, por aquellos que se han



385970



citado precedentemente.

Ejemplos 1 a 12

Composiciones destinadas al tratamiento, por pulverización foliar, de cultivos hortícolas (en especial lechugas, judías, tomates, pepinos y fresas), de árboles frutales (más especialmente naranjos, manzanos, perales y albaricoqueros) y de plantas ornamentales; los valores indican los porcentajes ponderales, obteniéndose el complemento a 100 por medio del agua utilizada como disolvente. Es de comprender que estas composiciones pueden realizarse con menos agua bajo forma de concentrados a diluir o sin agua en forma de polvo, granulados, comprimidos u otros productos a disolver.

	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
15. Quelato EDDHA/Fe	0,1	-	0,1	-	0,1	0,1	-	0,04	0,04	-	0,06	0,06
Quelato EDDHMA/Fe	-	0,1	-	0,1	-	-	0,1	-	-	0,06	-	-
Quelato EDTA/Zn (a)	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	-	-	0,04	0,02	0,06	0,06	0,06
Quelato EDTA/Mn	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	-	-	0,04	0,02	0,05	0,06	0,06
20. Quelato EDTA/Cu	-	-	-	-	-	-	-	0,02	0,01	0,03	0,03	0,03
Acido bórico	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0,04	0,004	0,004

385970



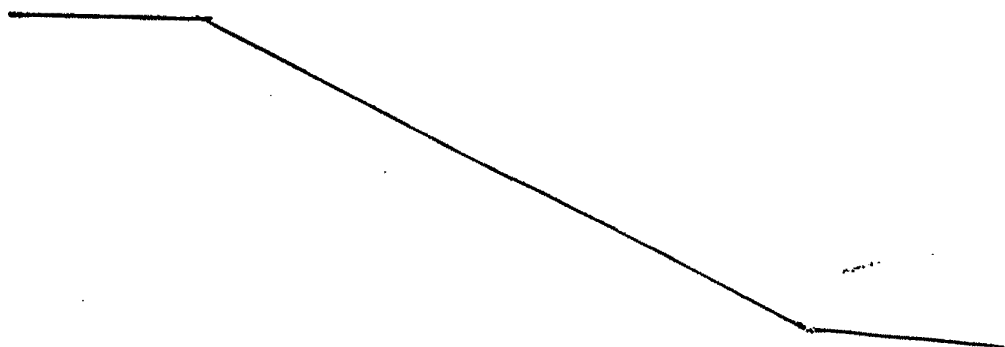
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
Nitrato potásico	-	-	-	-	-	-	-	0,03	0,02	0,05	0,05	0,05
Urea	-	-	-	-	0,05	0,05	0,05	-	-	-	-	-
Estabilizante A	0,03	0,02	-	-	0,03	0,03	0,02	0,01	-	0,01	0,02	-
5. Estabilizante B	-	-	0,05	-	-	-	-	-	0,02	-	-	0,03
Estabilizante C	-	-	-	0,04	-	-	-	-	-	-	-	-

10. (a) la abreviatura EDDA designa la sal bisódica del ácido etilen-diamino-tetracético.

Estabilizante A: tetrahidroxi-2,2',4,4'-benzofenona.

Estabilizante B: sal sódica de la dihidroxi-2,2'-dimetoxi-4,4'-sulfo-5-benzofenona.

15. Estabilizante C: mezcla de tetrahidroxi-2,2',4,4'-benzofenona y de dihidroxi-2,2'-dimetoxi-4,4'-benzofenona comercializada bajo la marca "UVINUL 490" por la firma General Aniline & Film Corporation ya citada.



385970



Ejemplos 13 a 22

Composiciones destinadas al fertilizado de plantas y al tratamiento preventivo o curativo de sus faltas férricas por clorosis ocasionadas por el riego del suelo o por cualquier otro medio que contienen las raíces.

Los valores indican los porcentajes ponderales, obteniéndose el complemento a 100 por medio del agua utilizada como disolvente. Es de comprender que estas composiciones pueden realizarse con menos agua bajo forma de concentrados a diluir o sin agua bajo forma de polvos, granulados, comprimidos u otros productos a disolver.

	13	14	15	16	17	18	19	20	21	22
15. Quelato EDDHA/Fe	0,05	0,05	0,05	0,05	-	-	0,1	-	0,1	-
Quelato EDDHMA/Fe	-	-	-	-	0,05	0,05	-	0,1	-	0,1
Fosfato diamónico	5,6	3,9	3,9	3,9	3,9	3,9	5,6	5,6	3,9	3,9
Nitrato potásico	8,6	9,2	9,2	9,2	9,2	9,2	8,6	8,6	9,2	9,2
Nitrato amónico	3,5	-	-	-	-	-	3,5	3,5	-	-
20. Mezcla de oligoelementos (b)	0,3	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2	0,3	0,3	0,2	0,2

385970



	13	14	15	16	17	18	19	20	21	22
Estabili- zante A	0,02	0,02	-	-	0,01	-	0,04	0,02	0,04	0,02
Estabili- zante B	-	-	0,03	-	-	-	-	-	-	-
5. Estabili- zante C	-	-	-	0,03	-	0,02	-	-	-	-

(b) Tal mezcla podrá ser, por ejemplo, una de las dos siguientes:

- 10. 1ª) Quelato EDTA/Mn : 47%  
 Quelato EDTA/Mi : 11%  
 Quelato EDTA/Zn : 17%  
 Quelato EDTA/Cu : 5 %  
 Borato sódico: 20%
- 15. 2ª) Sulfato de manganeso : 8,5%  
 Sulfato de níquel : 2,0%  
 Sulfato de cinc : 3,0 %  
 Sulfato de cobre: 1,0%  
 Acido bórico : 20,0 %  
 EDTA (sal bisódica) : 65,5%

Ejemplos 23 a 35

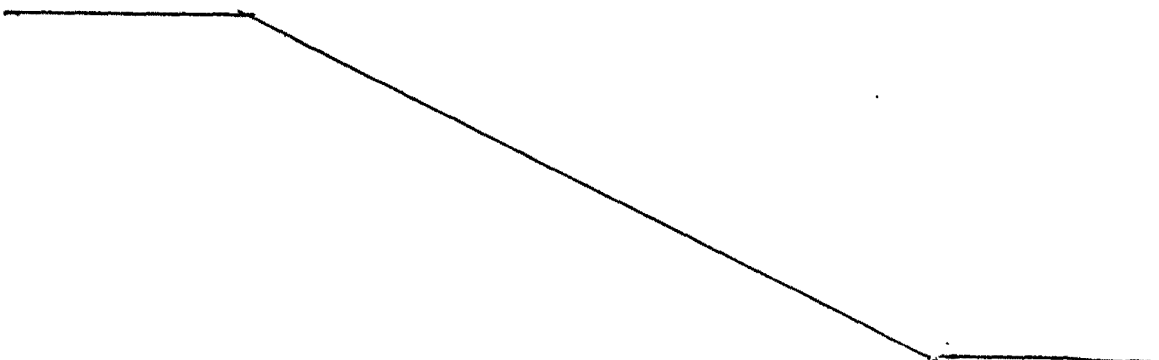
- 20. Composiciones destinadas al tratamiento, por pulverización foliar, de cultivos hortícolas, frutales u ornamentales y utilizables por disolución o puesta en suspen-



385970



	24	25	26	27	28	29	30	31	32	33	34	35
Leciti- na (i)	-	-	-	-	65	-	-	-	-	-	30	-
n-octa- decila- mina (j)	-	-	-	-	-	70	-	55	-	-	-	-
5. Distea- ril-sul- fosuoci- nato de sodio (k)	-	-	-	-	-	-	60	-	-	6	-	-
Dodecil- bencen- -sulfo- nato de sodio (l)	-	-	-	30	-	-	-	-	-	-	-	-
10. Oxilig- nin-sul- fonato de sodio (m)	5	4	4	3	-	-	-	-	4	4	-	-
Mono-dea- to de po- lietilen- -glicol (n)	8	6	8	-	-	-	-	-	6	-	-	65
Silice fósil	2	-	5	-	-	-	-	-	-	-	-	-
15. Caolin	37	30	54	-	-	-	-	-	-	-	-	-



385970

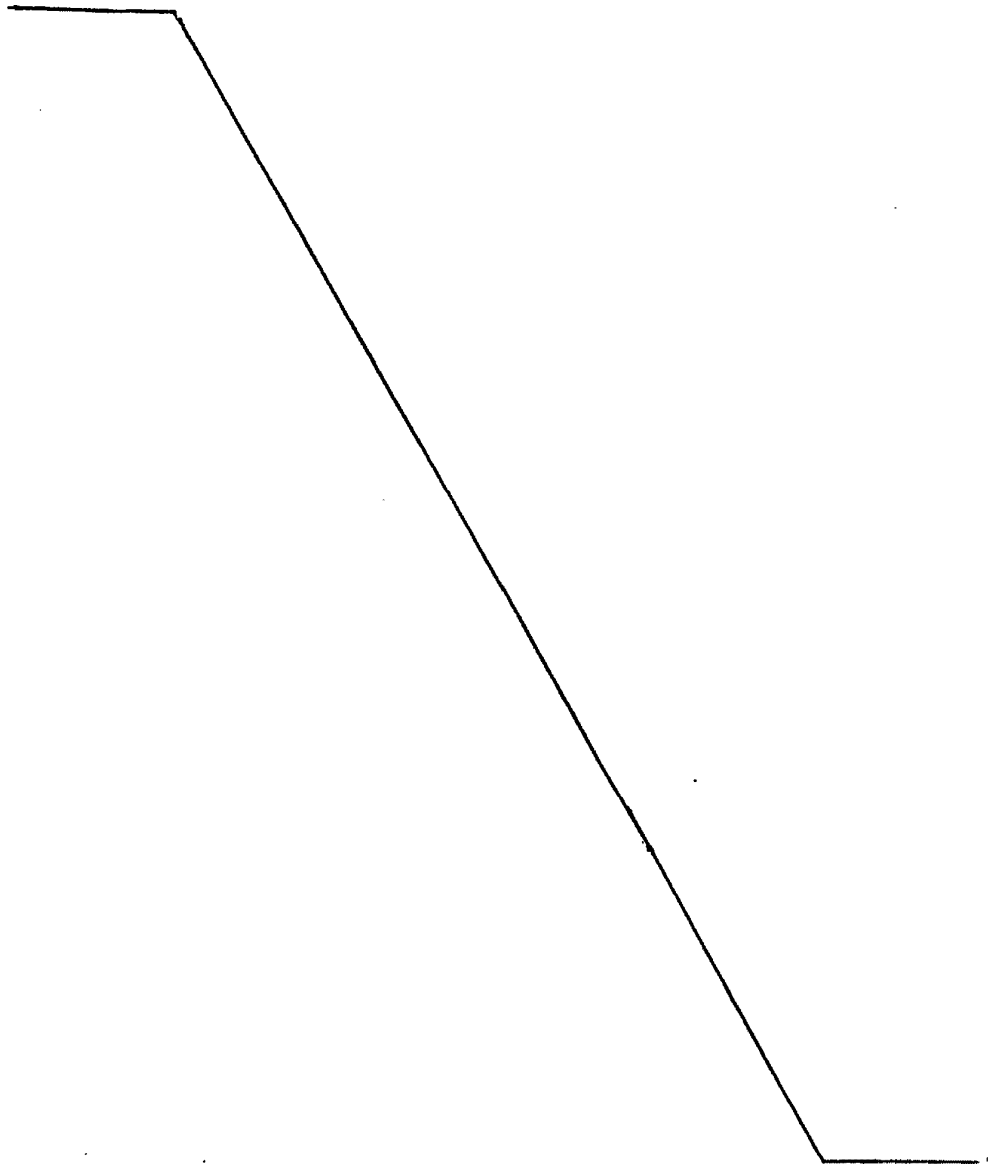


- (c) Abreviación corrientemente utilizada para designar la substancia insecticida bis(cloro-4-fenil)-2,2-tricloro-1,1,1-etano comercializada por la solicitante.
5. (d) Nombre común que designa el N,N-dimetilcarbamato de dimetil-5,5-oxo-3-ciclohexen-1-ilo, insecticida sistémico comercializado por la solicitante.
- (e) Nombre común que designa el N-metilcarbamato de alfa-naftilo, insecticida comercializado por la firma estadounidense Union Carbide Chemicals Co.
10. (f) Nombre común que designa el crotonato de dinitro-2,4-(octil-2)-6-fenilo, fungicida acaricida comercializado por la firma estadounidense Rohm & Haas Co.
- (g) Nombre común que designa el etilen-1,2-bis-carbamato de cinc, fungicida comercializado por la firma estadounidense Rohm & Haas Co.
15. (h) Designación utilizada para el dicloro-4,4'-bencilato de isopropilo, acaricida comercializado por la solicitante.
- (i) Tensio-activo anfótero natural conocido igualmente bajo el nombre de fosfatidilo de colina y comercializado por la firma estadounidense Central Soya bajo la marca "Centrophill IP".
20. (j) Tensio-activo catiónico comercializado por la firma estadounidense Armour & Co. bajo la marca "ARMEEN 18D".
- (k) Tensio-activo aniónico comercializado por la firma estadounidense Americaine Cyanamid Co.
- 25.

385970



- (l) Tensio-activo aniónico comercializado por la firma estadounidense Atlantic Refining Co. bajo la marca "Ultrawet K".
- (m) Tensio-activo aniónico comercializado por la firma noruega Borregaard bajo la marca "Vanisperse CB".
- 5. (n) Tensio-activo no iónico comercializado por la firma estadounidense Armour & Co. bajo la marca "PEG-1.000-MO".



385970

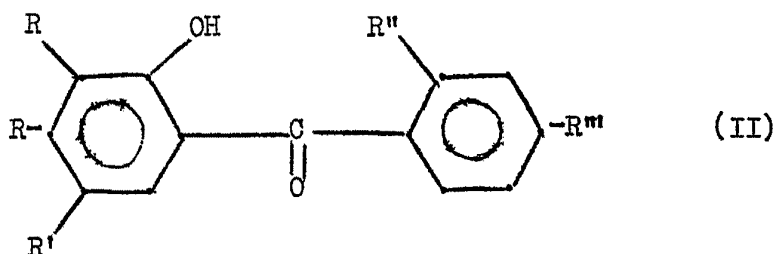


N O T A

Descrito el objeto del presente invento, se declaran nuevas y de propia invención las siguientes reivindicaciones, con prioridad de la solicitud de patente francesa nº 6941124 del 28 de Noviembre de 1969.

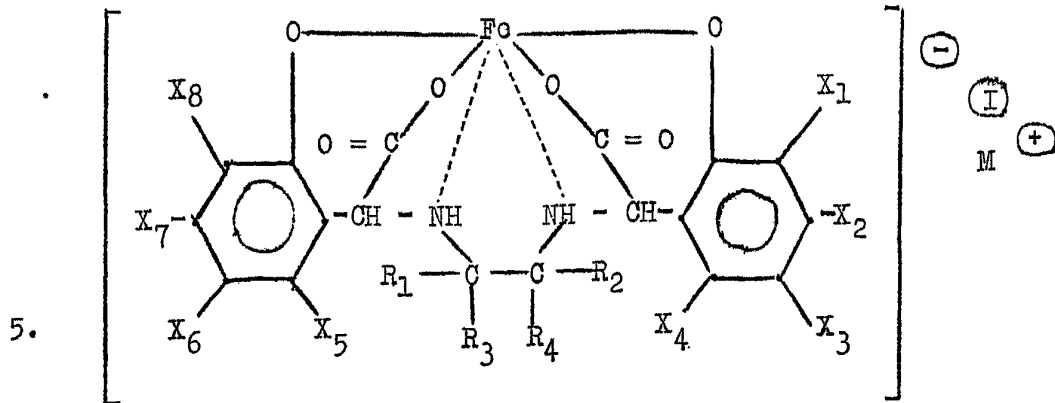
5. 1. Procedimiento para la obtención de composiciones estables que comprenden un quelato de hierro, en particular para el tratamiento de vegetales, caracterizado por la aplicación de las hidroxibenzofenonas que responden a la fórmula

10.



15. para la estabilización de los complejos férricos definidos por la fórmula probable:

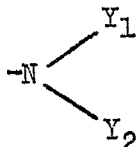
385970



- En la fórmula I:  $R_1$ ,  $R_2$ ,  $R_3$  y  $R_4$ , idénticas o diferentes, representan cada una a átomo de hidrógeno, o un radical alcohilo que contiene de 1 a 5 átomos de carbono, o un radical hidroxí-alcohilo que contiene de 1 a 3 átomos de carbono, además pudiendo representar  $R_3$  y  $R_4$  en conjunto un grupo de alcohileno, que contiene de 3 a 6 átomos de carbono,
10. de  $X_1$  a  $X_8$ , idénticas o diferentes, representan cada una un átomo de hidrógeno o un radical alcohilo que contiene de 1 a 12 átomos de carbono, o un grupo OH,  $NO_2$ , o CN, o un grupo alcoxilo que contiene de 1 a 8 átomos de carbono o un átomo de cloro, de bromo o de yodo, o un grupo  $COOM$
15. o  $SO_3M$  o un grupo
- 20.

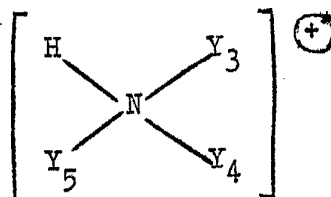


385970



5. en la cual  $\text{Y}_1$  representa un átomo de hidrógeno o un radical alhoilo que contiene de 1 a 4 átomos de carbono, o un radical hidroxialhoilo que contiene de 2 a 4 átomos de carbono, o un radical alcanoil o alquenoil, que contiene como máximo 8 átomos de carbono, mientras que  $\text{Y}_2$  representa un átomo de hidrógeno o un radical alcohol que contiene de 1 a 4 átomos de carbono o un radical hidroxialcohol que contiene de 2 a 4 átomos de carbono;  $\text{M}$  y  $\text{M}^{\oplus}$ , idénticas o diferentes representan cada una un ión de hidrógeno o un catión de metal alcalino o un catión definido por la fórmula
- 10.

15.



20. en la cual  $\text{Y}_3$ ,  $\text{Y}_4$  e  $\text{Y}_5$  idénticas o diferentes, representan cada una un átomo de hidrógeno, o un radical alcohol que contiene de 1 a 4 átomos de carbono, o un radical hidroxialcohol que contiene de 2 a 4 átomos de carbono;  $\text{Y}_3$  e  $\text{Y}_4$  pu-

385970



diendo, además conjuntamente con el átomo de nitrógeno al cual  
cual están ligadas, constituir un radical pirrolidino, pi-  
peridino, morfolino, piperacino-1 o metil-4-piperacino-1,  
mientras que en la fórmula II:

5. R representa un átomo de hidrógeno o un grupo  
hidroxilo o un grupo alcohilo que contiene de  
1 a 8 átomos de carbono,  
R' representa un átomo de hidrógeno o un átomo de  
cloro o un radical alcoilo que contiene de 1 a  
5 átomos de carbono o un grupo SO<sub>3</sub>M,  
10. R'' representa un átomo de hidrógeno o un átomo de  
cloro o un grupo hidroxilo o un radical alcohilo  
que contiene de 1 a 5 átomos de carbono, o un  
grupo alcoxi que contiene de 1 a 8 átomos de carbo-  
no, o un grupo COOM,  
15. R''' representa un átomo de hidrógeno o un átomo de clo-  
ro o un grupo hidroxilo o un radical alcohilo que  
contiene de 1 a 5 átomos de carbono, o un grupo al-  
coxilo que contiene de 1 a 8 átomos de carbono; y  
20. R<sup>IV</sup> representa un átomo de hidrógeno o un radical al-  
cohilo que contiene de 1 a 5 átomos de carbono y  
M tiene una de las significaciones dadas a propó-  
sito de la fórmula I.

2. Procedimiento, según la reivindicación 1, car-  
acterizado porque la composición contiene uno o varios de  
25.

385970



- los complejos férricos en compañía de un estabilizante con esta característica que el estabilizante comprende una de las hidroxibenzofenonas definidas bajo 1 y ello a razón de 0,02 a 10% con respecto al peso del o de los complejos férricos.
- 5.
3. Procedimiento, según la reivindicación 2, caracterizado en que el o los complejos férricos figuran en razón de 0,01 a aproximadamente 80% en peso, si se trata de una composición sólida y de 0,01 a aproximadamente 20% en peso si se trata de una composición líquida.
- 10.
4. Procedimiento, según una cualquiera de las reivindicaciones 2 y 3, en que el resto de la composición, si existe, se compone esencialmente de uno o varios representantes de la clase de los fertilizantes, insecticidas, fungicidas, nematocidas, bactericidas, agentes tensio-activos, compuestos que proporcionan oligo-elementos a las plantas, terceras partes solventes capaces de favorecer la disolución en el agua de la composición sólida, pudiendo ser este resto total o parcialmente de agua en el caso de composiciones líquidas.
- 15.
- 20.
5. Procedimiento, según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, caracterizado en que, en la fórmula I,  $X_1$  a  $X_8$  se eligen de tal forma que sean simétricas las dos





partes aromáticas de la molécula.

5. 6. Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, caracterizado en que, en la fórmula I,  $X_1$  a  $X_8$  representan átomos de hidrógeno y/o radicales de metilo.
7. Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6, caracterizado en que, en la fórmula RI,  $R_1$ ,  $R_2$ ,  $R_3$  y  $R_4$  representan átomos de hidrógeno y/o radicales de metilo o de etilo.
10. 8. Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6, caracterizado en que, en la fórmula I,  $R_3$  y  $R_4$  representan, en conjunto un grupo de tetrametileno, siendo  $R_1$  y  $R_2$  átomos de hidrógeno.
15. 9. Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 7, caracterizado en que el complejo férrico utilizado o uno de ellos se deriva del bis(hidroxi-2 al fa-carboxiben-ilamino)-1,2 etano en el estado de sal de sodio o de potasio o de amonio o de dietilamina o de morfolina.
20. 10. Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 7, caracterizado en que el o uno de los complejos férricos utilizados se deriva del bis(hidroxi-2



385970



metil-5 alfa-carboxibencilamino)-1,2 etano en el estado de la sal de sodio o de potasio o de amonio o de dietilamina o de dietanolamina o de morfolina.

11. Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 7, caracterizado en que el uno por lo menos de los complejos férricos utilizados se deriva de uno de los ácidos siguientes, en el estado de sal de sodio o de potasio o de amonio o de dietilamina o dietanolamina o de morfolina:
5. 10. bis (hidroxi-2 metil-3 alfa-carboxibencilamino)-1,2 etano, bis (hidroxi-2 dimetil-3,5- alfa-carboxibencilamino)-1,2 etano.

12. Procedimiento, según la reivindicación 1 o composición según una cualquiera de las reivindicaciones 2 a 5, caracterizado en que el o uno por lo menos de los complejos férricos utilizados se deriva de uno de los ácidos siguientes, en el estado de sal de sodio o de potasio o de amonio o de dietilamina o de dietanolamina o de morfolina:
15. 20. bis (hidroxi-2 tercibutil-5 alfa-carboxibencilamino)-1,2-etano, bis (hidroxi-2 octil-5 alfa-carboxibencilamino)-1,2-etano, bis (cloro-5 hidroxi-2 alfa-carboxibencilamino)-1,2-etano, bis (bromo-5 hidroxi-2 alfa-carboxibencilamino)-1,2-etano,

385970



- bis (dicloro-3,5 hidroxio-2 alfa-carboxibencilamino)-1,2 etano,
- bis (dibromo-3,5- hidroxio-2 alfa-carboxibencilamino)-1,2 etano,
- bis (hidroxio-2 yodo-5 alfa-carboxibencilamino)-1,2 etano,
- bis (carboxio-5 hidroxio-2 alfa-carboxibencilamino)-1,2 etano,
- 5. bis (ciano-5 hidroxio-2 alfa-carboxibencilamino)-1,2 etano,
- bis (dihidroxio-2,4 alfa-carboxibencilamino)-1,2 etano,
- bis (hidroxio-2 sulfo-5 alfa-carboxibencilamino)-1,2 etano,
- bis (hidroxio-2 nitro-5 alfa-carboxibencilamino)-1,2 etano,
- bis (hidroxio-2 metoxio-4 alfa-carboxibencilamino)-1,2 etano,
- 10. bis (hidroxio-2 hexiloxio-4 alfa-carboxibencilamino)-1,2 etano
- bis (hidroxio-2 alfa-carboxibencilamino)-1,2 propano,
- bis (hidroxio-2 alfa-carboxibencilamino)-1,2 butano,
- bis (hidroxio-2 alfa-carboxibencilamino)-2,3 butano;

15. 13. Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, o la reivindicación 8, caracterizado en que el o uno de los complejos férricos utilizados se deriva del bis(hidroxio-2 alfa-carboxibencilamino)-1,2 ciclohexano en el estado de sal de sodio o de potasio o de amonio o de dietilamina o de dietanolamina o de morfolina.

20. 14. Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 12, caracterizado en que la hidroxio-benzofenona es uno de los compuestos siguientes:

hidroxio-2 benzofenona,

tetrahidroxio-2,2', 4,4'-benzofenona,



385970



- dihidroxi-2,2' dimetoxi-4,4'-benzofenona,  
hidroxi-2 metoxi-2 benzofenona,  
dihidroxi-2,4 benzofenona,  
dihidroxi-2,2' dimetoxi-4,4' sulfo-5 benzofenona,  
5. hidroxi-2 metoxi-4 sulfo-5 benzofenona,  
cloro-5 hidroxi-2 benzofenona,  
dihidroxi-2,2' benzofenona,  
dihidroxi-2,2' metoxi-4 benzofenona,  
hidroxi-2 metoxi-4 metil-4' benzofenona,  
10. hidroxi-2 metil-5 benzofenona,  
trihidroxi-2,4,4' benzofenona,  
hidroxi-2 metil-4' benzofenona,  
hidroxi-2 etil-4' benzofenona,  
dihidroxi-2,4- metil-4' benzofenona,  
15. dihidroxi-2,4 metoxi-4' benzofenona,  
tetrahidroxi-2,2', 4,4' benzofenona,  
dihidroxi-2,4 octiloxi-4' benzofenona,  
dihidroxi-2,2' octiloxi-4 benzofenona,  
dihidroxi-2,2' metil-3 benzofenona,  
20. dihidroxi-2,4 carboxi-2' benzofenona (sal de sodio),  
dihidroxi-2,2' cloro-4' benzofenona,  
dihidroxi-2,2' cloro-5 dimetoxi-4,4' benzofenona,

15. Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 14, caracterizado en que la proporción de

385970



hidroxi benzofenona es de 0,2 a 2 partes con respecto al peso de complejo férrico presente en la composición.

5. 16. Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 2 a 15, caracterizado en que la composición contiene un alcohol.

17. Procedimiento para la obtención de composiciones estables que comprenden un quelato de hierro, en particular para el tratamiento de vegetales.

10. Según se describe y reivindica en la presente memoria descriptiva que consta de 41 páginas foliadas y escritas a máquina por una sola de sus caras.

Madrid, a 27 Noviembre 1970

p. a.

J. A. IERN

p. p.

Firmado: JOSE F. NIETO