



405256

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

por "PROCEDIMIENTO PARA LA PREPARACION DE DERIVADOS DE ACIDO ETILENDIAMINTETRACETICO", a favor de la firma suiza CIBA-GEIGY AG., residente en BASILEA (Suiza)

=

Int. Cl. 2. C07 C // A61K

MEMORIA DESCRIPTIVA

Los formadores de quelatos son conocidos y han hallado empleo en muchos sectores comerciales. El formador de quelato de más extenso uso es el ácido etilendiaminotetraacético. Se sabe ya que los quelatos metálicos del ácido etilendiaminotetraacético (EDTA) y de otros formadores de quelato se emplean para corregir los fenómenos de carencia de metal que se manifiestan en las plantas y en los mamíferos. Por ejemplo, el quelato de hierro del ácido etilendiaminotetraacético se emplea para el tratamiento de la enfermedad por carencia de hierro que aparece en las plantas cítricas que crecen en terreno ácido. Es sabido, no obstante,

405256



te, que este quelato es inestable en solución neutra y débilmente alcalina, en la que se produce una descomposición que da hidróxido de hierro (III) y una sal soluble del ácido etilendiaminotetraacético. Este

5. quelato no puede en consecuencia emplearse con mucho éxito para corregir los fenómenos de carencia de metal surgidos en las plantas que crecen en terreno alcalino.

En los últimos tiempos se han propuesto asimismo para la nutrición de las plantas los quelatos de hierro del ácido hidroxietilendiaminotriacético y de determinados ácidos etilen-bis-(alfa-imino-o-hidroxifenilacéticos). Estos quelatos son algo más eficaces que los quelatos del ácido etilendiaminotetraacético, pero no tienen la estabilidad deseada en un amplio campo de pH (patente británica 832.989).

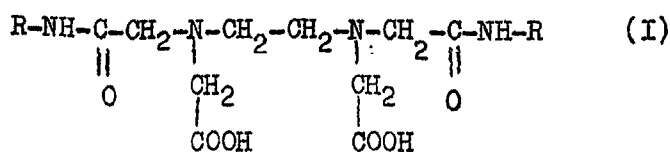
10.

15. El invento que ahora aquí se expone describe nuevos formadores de quelato aptos para la complejación con iones metálicos, en particular iones de hierro (III), y que se mantienen estables en un amplio campo de pH. Son por lo tanto apropiados para corregir los fenómenos de carencia de metal que aparecen tanto en las plantas que crecen en terrenos ácidos como en las que crecen en terrenos alcalinos. Sirven también para la aplicación en otros sectores en los que se han empleado ya formadores de quelato; por ejemplo, para la química analítica.

20.

25.

Los nuevos formadores de quelato son derivados del ácido etilendiaminotetraacético y corresponden a la fórmula



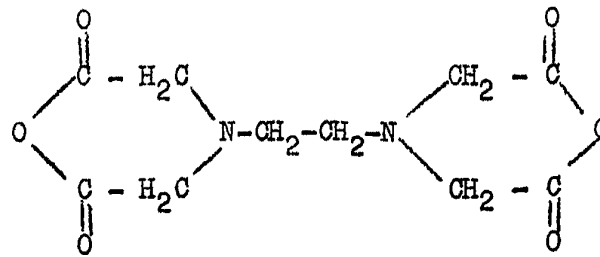
5. en la que
- R significa el radical fenílico o naftílico, que puede estar substituído por halógeno, hidroxilo, mercapto, nitro, ciano, tiociano, alquilo, alcoxilo, halogenalquilo, acilo, acilamino, aciloxilo, carboxilo, alcoxicarbonilo, carbamoilo, piridoilamino, N-carboxialquil-carbamoilo, sulfo, sulfamoilo, sulfamoilo mono- o di-alquilado o fenilado, alquilsulfonilo, alcoxisulfonilo o por un grupo de fenilsulfonilo o fenoxisulfonilo que contenga eventualmente hidroxilo; o bien significa el radical piridínico o quinolínico, que puede estar substituído por halógeno, hidroxilo, alquilo o carbamoilo.
- 10.
- 15.
20. En la fórmula I, los radicales alquílicos son radicales inferiores con 1 a 6 átomos de carbono en cadena lineal o ramificada, o sea el radical metílico, etílico, n-propílico, isopropílico, isobutílico, n-butílico, butílico secundario o butílico terciario, lo mismo que el radical n-pentílico y n-hexílico y sus isómeros. Dichos radicales forman también la porción alquímica de los radicales de alcoxilo, alcoxicarbonilo, sulfamoilo alquilado, N-carboxialquil-carbamoilo, alquilsulfonilo o alcoxisulfonilo. Los radica-
- 25.



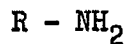
5. les alquílicos de C_1-C_4 pueden como radicales halogenados estar substituídos una o más veces por flúor, cloro, bromo o yodo, se prefiere el radical trifluorometílico. En calidad de radicales acílicos cabe señalar en primer término los radicales alcanoílicos, como el radical acetílico o propionílico o un radical benzoílico substituído por hidroxilo y carboxilo. Los radicales aciloxílicos y acilamínicos presentan igualmente, de preferencia, estos substituyentes. "Halógeno" puede ser flúor, cloro, bromo o yodo. Un radical sulfamóílico puede también estar substituído por el grupo $-CH_2-CH_2-SO_3H$ o $-CH_2-COOH$.

10. Para la preparación de los quelatos metálicos se prefieren, en virtud de propiedades sumamente buenas de los quelatos, los derivados de ácido etilendiaminotetraacético de la fórmula I en los que R representa un radical fenílico que contiene a lo sumo cuatro substituyentes del grupo formado por hidroxilo, sulfo, sulfamóilo, mono- o di-alquilo inferior-sulfamóilo, 15. $-SO_2NH-CH_2CH_2-SO_3H$, carboxilo, alcóxicarbonilo, metil-sulfonilo, ciano, nitro, cloro, bromo y acetilo o en 20. los que R significa un radical piridílico, hidroxipiridílico, piridoilamínico o carbamoilpiridílico.

25. Las materias activas conformes a este invento se obtienen haciendo reaccionar el anhídrido del ácido etilendiaminotetraacético.



5. con 2 equivalentes de una amina de la fórmula



en la que

R tiene el mismo significado que en la fórmula I.

10. La reacción se efectúa en atmósfera de gas inerte y en presencia de disolventes o diluentes inertes respecto a los partícipes de la reacción. Entran en cuenta, por ejemplo, los siguientes: hidrocarburos alifáticos, aromáticos o halogenados, como el benceno, el tolueno, los xilenos, el clorobenceno, el cloroformo, el cloruro de metileno y el cloruro de etileno; éteres y compuestos etéreos, como el éter dialquílico, el éter monoalquílico o dialquílico de etilenglicol, el tetrahydrofurano y el dioxano; alcoholes, como el metanol, el etanol, el n-propanol y el isopropanol; cetonas, como la acetona y la metiletilcetona; nitrilos, como el acetonitrilo o el 2-metoxipropionitrilo; amidas N,N-dialquiladas, como la dimetilformamida; el sulfóxido, la tetrametilurea y asimismo mezclas de estos disolventes entre sí. Siempre que la amina empleada o una sal de ella que se emplee sea soluble en agua, puede utilizarse también a temperatura baja (preferentemente a menos de 10° C) agua como medio de
- 15.
- 20.
- 25.

405256



reacción.

La reacción puede realizarse:

o bien

5. a) poniendo en solución a temperatura de reflujo en anhídrido del EDTA y añadiéndole la amina, igualmente en solución;

o bien

10. b) suspendiendo ambos partícipes de la reacción en el disolvente correspondiente y, con agitación vigorosa, calentando hasta la temperatura de reflujo;

o bien, de preferencia,

15. c) poniendo la amina en solución e instilando en ella, a temperatura de reflujo, el anhídrido disuelto del EDTA.

Los productos finales son cristalinos y pueden aislarse con facilidad. Se los puede secar o, todavía húmedos, convertir en el quelato metálico correspondiente. Esta conversión se efectúa con un compuesto de metal pesado, de preferencia cloruro de hierro (III), en presencia de agua o de alcanoles (como metanol o etanol) e hidróxidos de metal alcalino (como el hidróxido sódico o potásico) o hidróxido amónico.

20.

Mediante mediciones se ha comprobado que estos complejos son estables en un amplio campo de pH, particularmente hasta pH 10. Así pues, se los puede utilizar también con resultado excelente en terrenos alcalinos, mientras que los quelatos del ácido etilendiaminotetraacético conocidos desde hace tiempo sólo

25.



20 m

hallan empleo en los terrenos ácidos, porque se descomponen en los terrenos neutros o débilmente alcalinos.

5. El procedimiento de este invento para la preparación de los nuevos compuestos de la fórmula I se ilustra con los ejemplos que siguen. En ellos, las partes significan partes en peso y las temperaturas están expresadas en grados centígrados.

10. Otros compuestos de la fórmula I que se han preparado por el procedimiento aquí descrito están reseñados en la tabla que sigue a los ejemplos. La caracterización de algunos compuestos en forma de sus sales alcalinas obedece a motivos predominantemente prácticos, pues la complejación con el catión metálico polivalente, tal como se ha indicado antes, se efectúa normalmente a partir de la forma de sal alcalina. Los compuestos con grupos ácidos se caracterizan en algunos casos en varias formas, como ácidos, como sales ácidas o como sales neutras.

Ejemplo 1

20. Bajo atmósfera de nitrógeno y agitando se calientan a temperatura de reflujo, durante 10 minutos, 200,2 g de 2-aminofenol y 1,8 litros de acetonitrilo. A la solución que se origina se le añaden a la misma temperatura y en el curso de 30 a 40 minutos 232 g de 25. 1,2-bis-[2,6-dioxomorfolinil-(4)]-etano, disueltos en caliente en 5,6 litros de acetonitrilo, y al cabo ya de 2 a 3 minutos se obtiene un producto cristalino. Se agita en reflujo por 16 horas todavía y luego se deja enfriar hasta la temperatura del ambiente. Se separan

405256

28 JUN 1954



5. los cristales por filtración, se lavan con unos 200 cc de acetonitrilo y se secan a 80°. Rendimiento: 95 % de la teoría. El N,N'-bis-(carboximetil)-N,N'-bis-(2-hidroxi-acetanilido)-1,2-diamino-etano de la fórmula I obtenido (R = 2-hidroxifenilo) funde a 207-208°, con descomposición.

Ejemplo 2

10. En un matraz de sulfonación de 750 cc se agita muy rápidamente durante 1 1/2 horas una mezcla constituida por 20,5 g de 1,2-bis-[2,6-dioxomorfolinil-(4)]-etano (anhídrido del EDTA), 23 g de 2-amino-4-clorofenol y 300 cc de isopropanol. Después del enfriamiento, se aíslan a 20° 40,9 g (= 94 % de la teoría) de N,N'-bis-(carboximetil)-N,N'-bis-(2-hidroxi-15. -5-cloro-acetanilido)-1,2-diaminoetano, de punto de fusión 237-238°.

Ejemplo 3

20. Se suspenden en 160 cc de etanol 45 g de N,N'-bis-(carboximetil)-N,N'-bis-(2-hidroxi-5-cloro-acetanilido)-1,2-diamino-etano (obtenido por el procedimiento descrito en el Ejemplo 1 ó 2). En esta suspensión se instilan, agitando, 14,4 g de cloruro de hierro (III) en 80 cc de etanol y a continuación, despacio, 14,4 g de hidróxido sódico en 150 cc de etanol. 25. La mezcla reaccional se calienta hasta 40°. Se deja proseguir la agitación por dos horas todavía y luego se evapora el disolvente y se seca el residuo durante 24 horas a 80°/12 mm.

La sal monosódica originada del complejo

405256

28



de N,N'-bis-(2-hidroxi-5-oloro-acetanilido)-1,2-diami-
no-etano y hierro (III) se descompone a partir de 200^o
y da los datos analíticos siguientes:

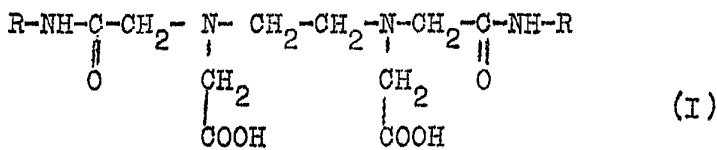
Calculado: C 32,6 H 2,7 N 6,9 Na 11,3 Cl 21,9 Fe 6,9 %

5. Hallado: C 33,2 H 3,1 N 6,9 Na 10,7 Cl 21,1 Fe 7,1 %

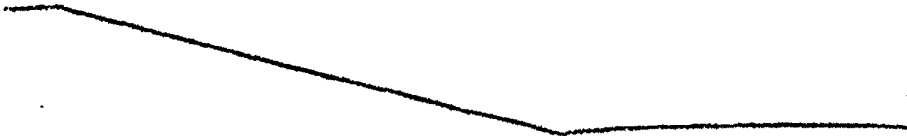
Ejemplo 4

En un vaso de precipitados se disuelven a
0^o 19 g de ácido 2-aminofenol-4-sulfónico en 50 cc de
NaOH 2 N y se agita rápidamente. Mientras se refrigera
10. con hielo, se introducen en el curso de 2 minutos 12,8
g de 1,2-bis-[2,6-dioxomorfolinil-(4)]-etano. El pH
baja así rápidamente de 6,3 a 4,8 y queda constante en
4 durante el tiempo de reacción ulterior. De la mezcla
15. reaccional se obtienen 34 g de la sal sódica de N,N'-
-bis-(carboximetil)-N,N'-bis-(2-hidroxifenil-5-ácido
sulfónico)-1,2-diaminoetano (R = sodio 2-hidroxifenil-
sulfónico), de punto de fusión 240-242^o (descomposición).
(Compuesto 43).

Por el procedimiento descrito en los Ejem-
20. plos 1, 2 y 4 se obtuvieron todavía otros compuestos
de la fórmula I:



25. en los que R tiene los significados siguientes:





5.

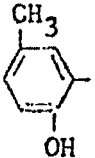

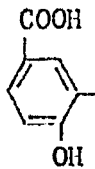
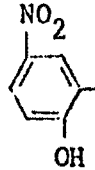
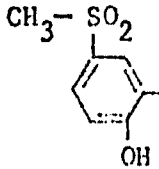
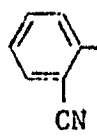
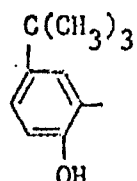
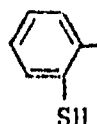
10.

15.

20.

25.

30.

Compuesto Nº	R	Punto de fusión
1		239 - 240
2		203 - 205
3		284 - 285
4		268-269
5		264 - 265
6		204 - 206
7		249 - 250
8		206 - 207



5.

10.

15.

20.

25.

30.

Compuesto Nº	R	Punto de fusión
9	<chem>NOS(=O)(=O)c1ccc(cc1)</chem>	216 - 217
10	<chem>Oc1ccc(cc1)</chem>	226 - 228
11	<chem>N#Cc1ccc(O)cc1</chem>	236
12	<chem>Nc1ccccc1</chem>	190 - 191
13	<chem>COC1=CC=C(OC)C=C1</chem>	205 - 206
14	<chem>COC1=CC=CC=C1</chem>	192 - 193
15	<chem>FC(F)(F)c1ccccc1</chem>	153 - 154
16	<chem>NOS(=O)(=O)c1ccc(O)cc1</chem>	235 - 237



5.

10.

15.

20.

25.

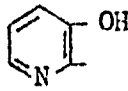
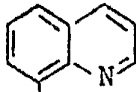
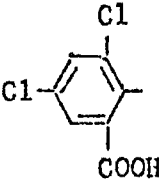
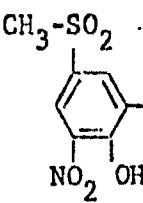
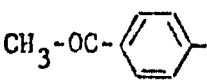
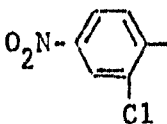
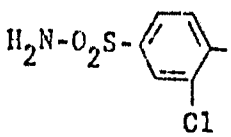
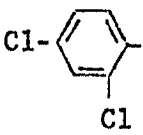
30.

Compuesto Nº	R	Punto de fusión
17		235 - 236
18		237 - 238
19		254 - 255
20		200 - 201
21		204 - 205
22		210 - 214
23		250 - 251
24		213 - 215

14 405256

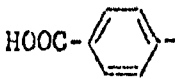
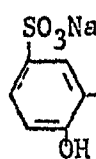
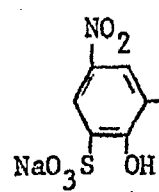
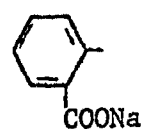
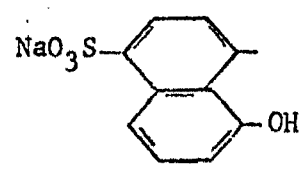
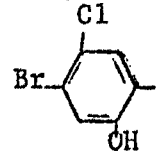
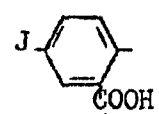
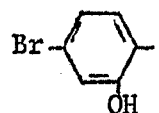


2 0 111 4072

Compuesto Nº	R	Punto de fusión
34		155 - 158
5. 35		229 - 230
10. 36		232
15. 37		230
38		209
20. 39		238
25. 40		205
41		216

405256



Compuesto Nº	R	Punto de fusión
5. 42	HOOC- 	310
10. 43		240-242
15. 44	 Sal disódica	271
20. 45		224
25. 46		290 - 292
30. 47		271 - 273
35. 48		196 - 198
40. 49		241 - 242



5.

10.

15.

20.

25.

30.

Compuesto Nº	R	Punto de fusión
50	<p>Sal tetra sódica</p>	> 300
51	<p>Sal tetra- sódica</p>	> 300
52		223-225
53		168-170
54	<p>Sal tetra- sódica</p>	280-282
55		263 - 265
56		234-235
57	<p>Sal tetra sódica</p>	240 - 242
58		153 - 155



Ensayos para combatir la clorosis

a) Se colocan en una solución nutritiva de Hewitt (E.K. Hewitt, "Sand and water culture methods used in the study of plant nutrition", Techn. Comm. n° 22, Commonwealth Bureau of Horticulture and plantation crops, East-Malling, 1966), que contiene el quelato de hierro en concentraciones de 10 y 1 mg de hierro por litro, unas plantas de tomate y de avena de 10 a 14 días de edad, con síntomas claros de clorosis ocasionada por solución nutritiva desprovista de Fe^{+++} . Mediante una solución tampón se estabiliza el pH en 7,5-8. Al cabo de 14 días se evalúa la prueba.

El producto comercial de Na/Fe-ácido dietileno triaminopentaacético (= Sequestren 330 Fe) ensayado como comparación produce, respecto a los quelatos de hierro de este invento, poco viraje de las hojas del amarillo hacia el verde.

Comp. N°	Avena		Tomate		Comp. N°	Avena		Tomate	
	10 ppm	1 ppm	10 ppm	1 ppm		10 ppm	1 ppm	10 ppm	1 ppm
Ej. 1	++	++	++	++	17	+	+	++	+
1	++	++	++	++	18	+	+	++	+
2	++	++	++	+	29	++	+	++	++
33	++	++	++	++	30	+	0	+	+
3	++	++	++	++	31	++	+	++	+
Ej. 2	++	+	++	+	32	++	+	++	++
4	++	+	++	++	36	++	++	++	++
8	++	++	+	+	37	++	++	++	+

405256



72

9	++	++	++	+	38	++	++	++	++
35	++	++	++	++	39	++	++	++	++
34	++	+	++	++	40	++	++	++	++
5	+	0	++	++	41	++	++	++	++
10	++	+	+++	+	42	++	++	++	++
6	++	+	++	++	11	++	+	++	++
7	++	0	++	++	22	++	++	++	++
13	++	+	++	++	43	++	++	++	++
14	+	+	++	+	44	} ++	+	++	+
15	++	++	++	50					
19	++	+	++	++	26	} ++	+	++	+
20	++	0	++	45					
21	++	++	++	++	28	++	++	++	+
16	++	+	++	++	Seque-	} ++	0	++	0
23	++	+	++	++	stren				
24	++	+	++	+	330 Fe (R)	++	0	++	0
27	+	0	++	+					

Explicación:

++ = hojas de color verde oscuro

+ = hojas de color verde claro

0 = hojas amarillas (clorosis)

20.

b) Se hacen germinar en arena de cuar unas plantas de soja y luego se las planta en tierra alcalina especial (pH = 7,8 en agua). Cuando las hojas más altas manifiestan síntomas fuertes de clorosis, se mezclan los quelatos de hierro puros, en forma sólida, con la capa superior de tierra y se distribuyen mediante irrigación.

25.



Las concentraciones son de 1 y 0,3 mg de hierro por mace-
ta, la cual contiene tres plantas. Al cabo de 14 días
se evalúa la coloración de las hojas;

5.

++ = hojas de color verde oscuro

+ = hojas de color verde claro

0 = hojas amarilla (clorosis)

10.

15.

20.

Compuesto Número	Concentración de Fe	
	1 mg	0,3 mg
3	++	+
5	++	+
6	++	+
16	++	+
17	++	+
18	++	+
33	++	+
37	++	++
40	++	+
11	++	++
22	++	+
43	++	+
44	++	+
45	++	+
Sequestren '330 Fe (R)	+	0

25.

La preparación de agentes conformes a este
invento se realiza de manera ya conocida, por mezcla
y molturación íntimas de las materias activas con ma-

405256



terias de vehículo apropiadas, eventualmente con adición de dispersantes o disolventes que sean inertes respecto a las materias activas. Estas pueden hallarse en las formas de elaboración siguientes:

5. - preparaciones sólidas: agentes de espolvoreo, agentes de esparcimiento, granulados. granulados de envoltura, granulados de impregnación y granulados homogéneos;
10. - concentrados de materia activa dispersables en agua: polvos para aspersiones (polvos humectables) y pastas;
15. - preparaciones líquidas: soluciones.

Para la composición de preparaciones sólidas (agentes de espolvoreo, agentes de esparcimiento, granulados, etc.) se mezclan las materias activas con materias de vehículo inertes. En concepto de materias de vehículo entran en cuenta, por ejemplo, el caolín, el talco, el bol, el loes, la creta, la piedra caliza, la calcita, la atapulgita, la dolomita, la tierra fósil, el ácido silícico precipitado, los silicatos alcalinotérreos, los silicatos de aluminio sódicos y potásicos (feldespatos y mica), los sulfatos de calcio y de magnesio, el óxido de magnesio, materias sintéticas molidas, abonos (como el sulfato amónico, el fosfato amónico, el nitrato amónico y la urea), productos



5. vegetales molidos (como harina de cereales, harina de corteza de árbol, aserrín de madera y harina de cáscara de nuez), polvo de celulosa, residuos de las extracciones de vegetales, carbón activo, etc., separadamente o en mezclas entre sí.

10. El tamaño granular de las materias de vehículo es para los agentes de espolvoreo, de conveniencia, hasta 0,1 mm aproximadamente; para los agentes de esparcimiento, de 0,075 a 0,2 mm aproximadamente; y para los granulados, de 0,2 mm o más.

Las concentraciones de materia activa en las formas de elaboración sólidas abarcan de 0,5 a 80 %.

15. A estas mezclas pueden añadirse además suplementos estabilizadores de la materia activa y/o materias no iónicas, anionactivas y cationactivas, que mejoren, por ejemplo, la adherencia de las materias activas (fijadores y adhesivos) y/o aseguren mejor humectabilidad (humectantes) y mejor dispersabilidad (dispersantes). En calidad de adhesivos entran en cuenta, por ejemplo, los siguientes: mezcla de oleína y cal, derivados de la celulosa (metilcelulosa, carboximetilcelulosa, etc.), éteres hidroxietilenglicólicos de mono- y di-alquifenoles con 5 a 15 radicales de óxido de etileno por molécula y 8 ó 9 átomos de carbono en el radical alquílico; ácido ligninsulfónico y sus sales aloalinas y aloalino térreas; éteres polietilenglicólicos ("carb Wax"); éteres poliglicólicos de alcohol graso con 5 a 20 radicales de óxido de etileno por molécula y 8 a 18 átomos de carbono en la

20.

25.

405256



- parte de alcohol graso; productos de condensación de óxido de etileno con óxido de propileno; polivinilpirrolidonas; alcoholes polivinílicos; productos de condensación de urea/formaldehído; y productos de látex.
5. Los concentrados de materia activa dispersables en agua, o sea los polvos para aspersiones (polvos humectables) y las pastas, constituyen agentes que pueden diluirse con agua hasta cualquier concentración que se desee. Constan de materia activa, materia de vehículo, y eventualmente aditivos que estabilicen la materia activa, sustancias tensioactivas y agentes antiespumantes. La concentración de materia activa en estos agentes es de 5 a 80 %.
10. Los polvos para aspersiones (polvos humectables) y las pastas se obtienen mezclando y moliendo hasta homogeneidad las materias activas con agentes dispersantes y materias de vehículo pulverulentas, en dispositivos apropiados. A título de materias de vehículo entran en cuenta, por ejemplo, las que se han indicado antes para las preparaciones sólidas. En muchos casos resulta ventajoso emplear mezclas de diversas materias de vehículo. A título de dispersantes pueden emplearse, por ejemplo: productos de condensación de naftalina sulfonada y derivados de naftalina sulfonada con formaldehído; productos de condensación de la naftalina o de los ácidos naftalinsulfónicos con fenol y formaldehído; sales alcalinas, amónicas y alcalinotérrreas del ácido ligninsulfónico; sulfonatos de alquil-arilo; sales alcalinas y alcalinotérrreas del ácido di-
- 15.
- 20.
- 25.



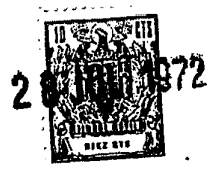
5. butilnaftalinsulfónico; sulfatos de alcohol graso, como las sales de hexadecanoles, heptadecanoles y octadecanoles sulfatados y las sales de éter poliglicólico sulfatado de alcohol graso, la sal sódica de la oleilmetiltaurida; los acetilenglicoles dicitricarios, el cloruro de dialquildilaurilamonio y las sales alcalinas y alcalinotérreas de ácido graso.

En calidad de agentes antiespumantes entran en consideración, por ejemplo, las siliconas.

10. Las materias activas se mezclan, muelen, criban y homogeneizan con los suplementos indicados antes de manera que en los polvos para aspersiones la porción sólida no rebase de un tamaño granular de 0,02 a 0,04 mm, y en las pastas, de 0,03 mm. Para preparar pastas se emplean agentes dispersantes como los que se han señalado en los párrafos anteriores y agua.

15. Los agentes conformes a este invento pueden emplearse además en forma de soluciones. Para ello se disuelve la materia activa, o varias de las materias activas, en disolventes orgánicos apropiados, mezclas de disolventes, agua o mezclas de disolventes orgánicos con agua. Las soluciones deben contener las materias activas en una gama de concentración de 1 a 20 %. Estas soluciones pueden aplicarse con ayuda de rociadores (sprays).

25. A los agentes de este invento que se han descrito pueden agregarse otras materias activas biocidas u otros agentes. Así, además de los compuestos de la fórmula general I que se han citado los nuevos



agentes pueden contener, por ejemplo, insecticidas, fungicidas, bactericidas, fungistáticos, bacteriostáticos o nematocidas, para ensanchar el espectro de acción. Los agentes conformes a este invento pueden además contener todavía abonos para los vegetales, microelementos, etc.

5.

A continuación se describen formas de elaboración de las nuevas materias activas. Las partes significan partes en peso.

10.

Polvos para aspersiones

Para preparar unos polvos para aspersiones

- a) al 50 %,
- b) al 25 % y
- c) al 10 %,

15.

se emplean los ingredientes siguientes:

- a) 50 partes de sal monosódica del complejo de hierro (III) del compuesto mencionado en el Ejemplo 2,
- 5 partes de dibutilnaftilsulfonato sódico,
- 3 partes de condensado de ácidos naftalinsulfónicos/ácidos fenolsulfónicos/formaldehido 3:2:1,
- 20 partes de caolín y
- 22 partes de creta de Champagne;

20.

- b) 25 partes de sal monosódica del complejo de hierro (III) del compuesto nº 1,
- 5 partes de sal sódica de oleilmetiltaurida,
- 2,5 partes de condensado de ácidos naftalinsulfónicos/formaldehido,

25.



- 0,5 partes de carboximetilcelulosa,
5 partes de silicato neutro de potasio y aluminio y
62 partes de caolín;
5. c) 10 partes de sal monosódica del complejo de hierro (III) del compuesto nº 3,
3 partes de mezcla de las sales sódicas de sulfatos de alcohol graso saturados,
5 partes de condensado de ácidos naftalín-sulfónicos/formaldehído y
10. 82 partes de caolín.

Se mezcla con las materias de vehículo (caolín y creta) la materia activa indicada y a continuación se muele. Se obtienen así polvos para aspersiones de excelente humectabilidad y capacidad de cernido. De tales polvos para aspersiones pueden prepararse, por dilución con agua, suspensiones de cualquier concentración que se desee de materia activa.

15. Pasta

20. Para preparar una pasta al 45 %, se emplean las materias siguientes:

- 45 partes de sal monosódica del complejo de hierro (III) del compuesto nº 34,
5 partes de silicato sódico de aluminio,
25. 14 partes de éter cetilpoliglicólico con 8 moles de óxido de etileno,
1 parte de éter oleilpoliglicólico con 5 moles de óxido de etileno,
2 partes de aceite para husillos,

= 27 = 405256

405256



10 partes de polietilenglicol y

23 partes de agua;

Se mezcla y muele íntimamente, en dispositivos apropiados, la materia activa con las materias suplementarias, y se obtiene una pasta con la que, por dilución con agua, pueden prepararse suspensiones de cualquier concentración que se desee.

= . =

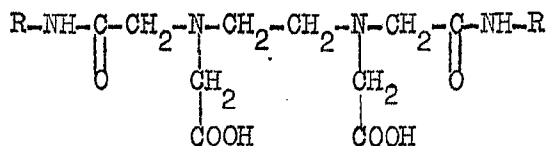
N O T A

10.

Descrito el objeto del presente invento, se declaran nuevas y de propia invención las siguientes reivindicaciones, con prioridad de la solicitud de patente suiza núm: 11172/71 del 29-7-71.

15.

1.- Procedimiento para la preparación de derivados de ácido etilendiamintetraacético de la fórmula I,



20.

en la que

R significa el radical fenílico o naftílico, que puede estar substituido por halógeno, hidroxilo, mercapto, nitro, ciano, alquilo, alcoxilo, halogenalquilo, acilo, acilamino, aciloxilo, carboxilo, alcoxicarbonilo, carbamoilo, piridoilamino, N-carboxialquil-carbamoilo, sulfo, sulfamoilo, sulfamoilo mono- o di-alquilado o fenilado,

25.

AA

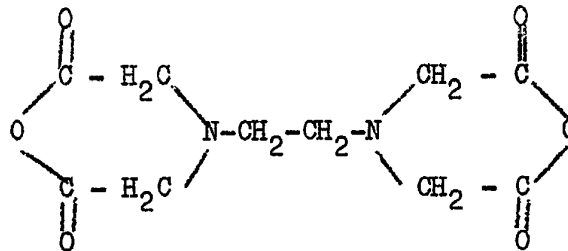


alquilsulfonilo, alcoxisulfonilo o por un grupo de fenilsulfonilo o fenoxisulfonilo que contenga eventualmente hidroxilo; o bien significa el radical piridínico o quinolínico, que puede estar substituido por halógeno, hidroxilo, alquilo o carbamoilo,

5.

y sus sales y quelatos de metal pesado, constituyentes de la materia activa en agentes para combatir los fenómenos de carencia de metal en los sistemas biológicos, en especial la clorosis férrica, caracterizado por hacerse reaccionar el anhídrido del ácido etilendiaminotetraacético

10.



15.

con dos equivalentes de una amina de la fórmula II



20.

en la que

R tiene el mismo significado antes expresado, en presencia de un disolvente o diluyente, y si se quiere, para la preparación de quelatos metálicos, complejarse además con un compuesto de metal pesado en presencia de hidróxidos de metal alcalino o de hidróxido amónico y de un disolvente o diluyente.

25.

2. Procedimiento según la reivindicación 1,



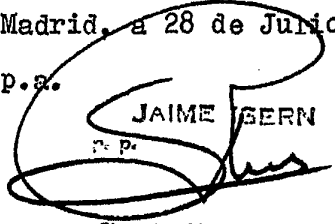
caracterizado por emplearse, en calidad de compuesto de metal pesado, el cloruro de hierro (III).

3. Procedimiento para la preparación de derivados del ácido etilendiamintetraacético.

5. Según se describe y reivindica en la presente memoria descriptiva que consta de 29 hojas foliadas y escritas a máquina por una sola cara.

Madrid, a 28 de Junio de 1972.

P.R.


JAIME SERN

Firmado: JOSE L. MORA

