



ET. 1972

407169

CASE 5-7768/=

407169

Int. Cl.<sup>2</sup>: C07C 11/00

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 DEL ACIDO ASPARTICO", a favor de la firma suiza CIBA-GEIGY AG, residente en BASILEA (Suiza).

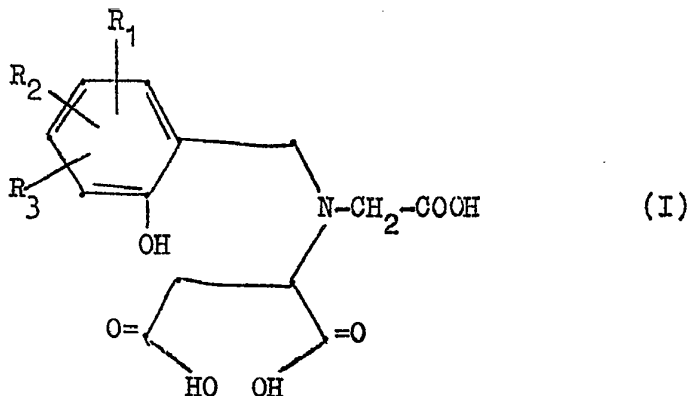
= . =

MEMORIA DESCRIPTIVA

La presente invención se refiere a nuevos formadores de quelatos y sus complejos metálicos, además a agentes y a procedimientos para combatir enfermedades de carencia de metales en plantas bajo utilización de los nuevos  
5. quelatos o de los agentes que los contienen.

Los nuevos formadores de quelato se conciben como derivados de ácido aspártico y corresponden a la fórmula

407 169



En esta fórmula:

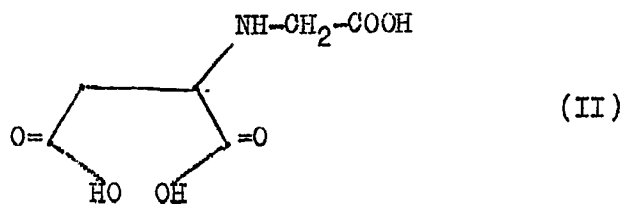
10.  $R_1$  significa hidrógeno, hidroxilo, halógeno, sulfo, carboxilo, alquilo, alcoxilo, alquiltio, halógenoalquilo, dialquilamino, acilo o fenilo,
- $R_2$  significa hidrógeno, hidroxilo, halógeno, alquilo o alcoxilo y
15.  $R_3$  significa hidrógeno o alquilo.

- En la fórmula I son de comprender bajo radicales de alquilo  $R_1$ ,  $R_2$  y  $R_3$ , aquellos con de 1 a 6 átomos de carbono en cadenas rectilíneas o ramificadas, como los radicales de metilo, etilo, n-propilo o isopropilo, así como los radicales de n-butilo, n-pentilo y n-hexilo y sus isómeros. Estos radicales forman asimismo la partícula de alquilo de los radicales alcoxilamino, alquiltioamino, halogenoalquilamino y dialquilamino. Como radicales de acilo son de citar en primer lugar, los radicales de alcanilo, como el radical de acetilo o de propionilo. Halógeno significa de preferencia el cloro o el bromo.
- 20.
- 25.

Los formadores de quelato de acuerdo con la invención se obtienen al hacer reaccionar el ácido maleico y la glicina para formar el ácido N-carboximetil-aspartico de la



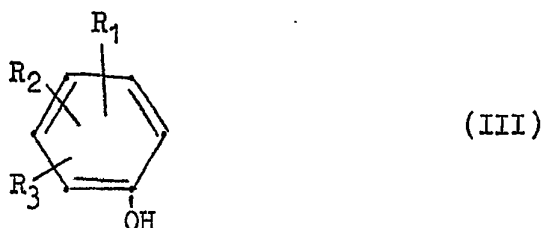
fórmula II



5.

y éste se somete en forma de por sí conocida a la reacción de Mannich con formaldehído y un fenol de la fórmula III

10.



$R_1$ ,  $R_2$  y  $R_3$  tienen en la fórmula III las significaciones indicadas bajo la fórmula I.

15.

Las reacciones se efectúan de preferencia en solución acuosa. Para la preparación del ácido N-carboximetil-aspártico es conveniente adicionar un hidróxido de metal alcalino, como el hidróxido de sodio o de potasio.

20.

Como se conoce, para la reacción de Mannich se utilizan soluciones acuosas, asimismo soluciones acuosas débilmente alcalinas, mezclas de agua con disolventes orgánicos, como alcoholes, dioxano, benceno, tolueno o ácido acético glacial. También puede utilizarse en calidad de disolvente uno de los participantes de la reacción, adicionado en exceso, en caso de que con ello no se influya la marcha de la reacción. El formaldehído se utiliza ventajosamente en solución acuosa o en forma de paraaldehído.

25.

En la utilización de ácido acético glacial en calidad de disolvente para la reacción de Mannich se adiciona de preferencia un acetato de metal alcalino. Los

407 169<sup>3</sup>



1972

formadores de quelato según la invención precipitan en su mayor parte, sales monoalcalinas y pueden utilizarse directamente para la preparación de los complejos metálicos. Mediante intercambio catiónico y a continuación cristalización se obtiene, en caso de que se desee, los ácidos o-hidroxil-bencil-asparticos libres.

Las sales monoalcalinas de los nuevos formadores de quelato pueden transformarse si se desea mediante intercambio iónico en sales amónicas; mediante reacción con hidróxidos de metal alcalino o con amoníaco se originan las sales di- o trialcalinas o bien di- o tri-amónicas.

Los compuestos según la invención forman con el hierro, el magnesio, el calcio, el manganeso, el cobalto, el níquel, el cobre, el cinc, el cadmio o los metales análogos, complejos metálicos. Los formadores de quelato se hacen reaccionar aquí en presencia de agua o de una mezcla de agua con alcanóles, como metanol o etanol, o con tetrahidrofurano o bien con un hidróxido de metal, de preferencia en una atmósfera de gas inerte, o con una sal metálica bajo adición de hidróxidos de metales alcalinos. Las temperaturas reaccionales se encuentran entre 0 y 100°C.

Los nuevos formadores de quelato de la fórmula I pueden además obtenerse,

- a) al partir en lugar de ácido maleico de ácido bromosuccínico y al realizar las otras reacciones según la forma descrita;
- b) al condensar según la reacción de Mannich ácido aspártico con formaldehído y un fenol y al hacer reaccionar el producto intermedio con ácido cloroacético;



407169

- c) al hacer reaccionar el producto intermedio de la fórmula II con un haluro de o-hidroxi-bencilo;
  - d) al hacer reaccionar o-hidroxibencilamina o con ácido maleico y luego con ácido cloroacético o primero con ácido cloroacético y luego con ácido bromosuccínico.
- 5.

Para las reacciones con ácido cloroacético deben protegerse los grupos de hidroxílico fenólicos, por ejemplo mediante transformación en los ésteres de ácido carbónico correspondientes. Asimismo para la reacción según c) puede utilizarse el haluro de o-hidroxibencilo en forma de un éster de ácido carbónico.

10.

El procedimiento según la invención para la preparación de los nuevos compuestos de la fórmula I se aclara mediante los ejemplos siguientes. Las temperaturas se indican en grados Celsius. En las tablas que siguen se relacionan los nuevos compuestos de la fórmula I, que se prepararon según el procedimiento descrito.

15.

Preparacion de los derivados de ácido aspártico.-

- a) Se agitan durante una hora a temperatura ambiente 196 g de anhídrido de ácido maleico en 200 cc de agua. Se adiciona a una temperatura de 75° - 80° 172 g de lejía de sosa al 50% y a continuación 150 g de glicina en 120 cc de agua y 160 g de lejía de sosa al 50%. La solución se calienta a reflujo durante 48 horas y se deja enfriar luego a temperatura ambiente. Mediante adición de ácido clorhídrico se regula el pH a 1 y el precipitado originado se filtra. El filtrado se concentra hasta consistencia pastosa, el producto bruto se filtra, se lava con acetona y se seca. El ácido
- 20.
- 25.

407 169



72

N-carboximetilaspártico originado contiene todavía 50-55% de cloruro de sodio y se utiliza sin otra purificación para el paso de síntesis siguiente.

Mediante reacción con ácido acético glacial y ácido

5. clorhídrico concentrado puede obtenerse el clorhidrato puro del ácido N-carboximetil-aspártico, que funde a 170° bajo descomposición.

b) 122 g de ácido N-carboximetil-aspártico al 47% se suspenden en 150 cc de ácido acético glacial y 40,8 g de

10. acetato sódico y se trata con 26,5 g de solución de formalina al 36% y 48,7 g de 4-metil-fenol. La mezcla reaccional se agita durante 20 horas a 60° y luego se enfria a temperatura ambiente. El cloruro sódico se separa mediante filtración y se lava con 100 cc de

15. ácido acético glacial. Al filtrado se adicionan 1.450 cc de acetona. Se aísla el precipitado incoloro, se lava con 100 cc de ácido acético glacial/acetona 1:5, luego varias veces con acetona y se seca durante 24 horas a 70°/12 Torr.

20. La sal monosódica originada del ácido N-(2-hidroxí-5-metil-bencil)-N-carboximetil-aspártico contiene todavía 0,3 equivalentes de acetato sódico y un equivalente de agua; a 150° bajo descomposición.

c) 9,5 g (0,05 moles) de ácido N-carboximetilaspártico

25. se disuelven en una mezcla de 40 cc de agua y 37,5 cc de NaOH 2N (0,075 moles) y se calienta a 60° C. Luego se adicionan sucesivamente 8,2 g de una solución acuosa al 36,6% de formaldehído (0,0625 moles) y 7,65 g (0,0625 moles) de 2,4-dimetilfenol y se agita a 60°C

407169



durante 40 horas.

La mezcla reaccional se enfría y se extrae 2-3 veces con una mezcla de éter-tolueno (1:1).

5. El contenido en ácido N-(2-hidroxi-3-5-dimetil-bencil)-N-carboximetil-aspartico de la solución acuosa se determina colorimétricamente como complejo de hierro y asciende al 66%.

Preparacion de complejos de hierro(III).

10. a) Se calientan a 90° 16,2 g de cloruro de hierro(III) exento de agua y 150 cc de lejía de sosa 2 n. La suspensión de hidróxido de hierro(III) enfriada a temperatura ambiente se centrifuga, se separa la parte sólida y se lava varias veces con agua. El hidróxido de hierro(III) aislado de esta forma se suspende en 400 cc de agua, se trata con 36 g de sal monosódica del ácido N-(2-hidroxi-5-metil-bencil)-N-carboximetil-aspartico y se agita durante 4 horas a 90° - 95° bajo atmósfera de nitrógeno. Se origina una solución violeta. Tras el destilado del disolvente permanece la sal monosódica del complejo de
15. ácido N-(2-hidroxi-5-metil-bencil)-N-carboximetil-aspartico-hierro(III), que funde a 260° bajo descomposición.
20. b) 36 g de sal monosódica del ácido N-(2-hidroxi-5-metil-bencil)-N-carboximetil-aspartico se suspenden en 200 cc de etanol y se tratan bajo agitación 16,2 g de cloruro de hierro(III) (exento de agua) en 100 cc de etanol. A continuación se adicionan 12 g de hidróxido sódico en 70 cc de etanol y se agita todavía durante 2 horas la mezcla reaccional. El disolvente se destila, se obtiene la sal monosódica del complejo de ácido N-(2-hidroxi-5-
- 25.

407169



- matil-bencil)-N-carboximetil-aspártico-hierro(III). El producto contiene todavía 5 - 6% de agua y 24-25 % de cloruro sódico y da los siguientes valores de análisis:
- Calculado : C 28,7    N 2,1    Fe 8,4 %
5.    Hallado    : C 28,5    N 2,0    Fe 8,1 %

c) 3,2 g (0,01 moles) de ácido N-(2-hidroxi-3,5-dimetil-bencil)-N-carboximetil-aspártico se suspenden en 50 cc de H<sub>2</sub>O y se tratan con 0,4 g de NaOH (0,01 moles) y 0,61 g de polvo de hierro (0,011 moles).

10.                    La mezcla se calienta a 40° y a esta temperatura se introduce aire violentamente durante 15 - 20 horas. El valor de pH se mantiene durante la totalidad de la reacción a 3,5. (Cuando es necesario, se adiciona ácido clorhídrico).

15.                    El final de la reacción se determina mediante medición de control espectrométrico.

La solución se filtra y se concentra hasta sequedad. Se obtiene la sal monosódica del complejo de ácido N-(2-hidroxi-3,5-dimetil-bencil)-N-carboximetil-aspártico-hierro(III).

20.

Preparacion del complejo cálcico.-

- 21,7 g de sal monosódica del ácido N-(2-hidroxi-3,5-dimetil-bencil)-N-carboximetil-aspártico (al 80%) se disuelven en 100 cc de agua y se trata a temperatura ambiente con 5,55 g de cloruro cálcico en 30 cc de agua. A continuación se adicionan 6 g de cloruro sódico en 30 cc de agua y la mezcla reaccional se concentra hasta sequedad. Se origina la sal disódica del complejo cálcico de ácido N-(2-hidroxi-3,5-dimetil-bencil)-N-carboximetil-as-
- 25.

407169



pártico, el punto de descomposición se encuentra aproximadamente a 260°.

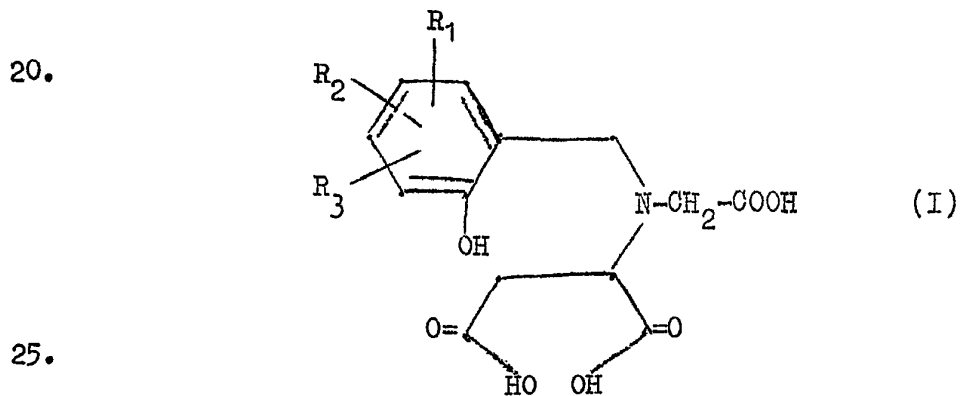
Contenido de Ca:    Calculado: 6,0 %    Hallado : 6,2 %

Según el procedimiento descrito precedentemente se obtienen los complejos metálicos del ácido N-(2-hidroxi-3,5-dimetil-bencil)-N-carboximetil-aspartico relacionados en la siguiente tabla

<u>Ión metálico</u>	<u><math>\lambda</math> mx (nm)</u>	<u>pH</u>
Mn ++	283,340 (S)	7
10. Zn ++	285	7,02
Cu ++	430,745	7,02
Fe +++	503	7,0
Co ++	480,500 (S)	7,01

S = hombro

15. Según el procedimiento descrito precedentemente se obtienen las siguientes sales alcalinas o bien amónicas de los compuestos de la fórmula I :



407169



5.

10.

15.

20.

25.

Compuesto número	R <sub>1</sub>	R <sub>2</sub>	R <sub>3</sub>	tipo de sal	Punto de descomposición
1	H	H	H	Na	93°
2	5-CH <sub>3</sub>	H	H	Na	150°
3	5-Cl	H	H	Na	160°
4	5-OCH <sub>3</sub>	H	H	Na	150°
5	3-CH <sub>3</sub>	5-CH <sub>3</sub>	H	Na	160°
6	5-OH	H	H	Na	170°
7	5-t-C <sub>5</sub> H <sub>11</sub>	H	H	Na	170°
8	5-C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	H	H	Na	115°
9	5-C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	H	H	Na	175°
10	5-t-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	H	H	Na	160°
11	4-CH <sub>3</sub>	H	H	Na	150°
12	5-t-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	3-CH <sub>3</sub>	H	Na	160°
13	5-SCH <sub>3</sub>	H	H	Na	
14	5-Br	H	H	Na	170°
15	3-CH <sub>3</sub>	H	H	Na	
16	3-COOH	H	H	Na	
17	5-SO <sub>3</sub> Na	H	H	Na	77-85°
18	5-COCH <sub>3</sub>	H	H	Na	125°
19	4-N(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	H	H	Na	
20	4-CF <sub>3</sub>	H	H	Na	120°
21	4-OH	6-OH	H	Na	
22	3-OH	4-OH	H	Na	95°
23	4-OCH <sub>3</sub>	6-OCH <sub>3</sub>	H	Na	
24	3-OCH <sub>3</sub>	4-OCH <sub>3</sub>	H	Na	147°
25	3-Cl	5-Cl	H	Na	130°
26	3-CH <sub>3</sub>	4-CH <sub>3</sub>	6-CH <sub>3</sub>	Na	

407169



Los formadores de complejo ya son conocidos y se han utilizado en muchos campos de aplicación comerciales. El formador de quelato con aplicación más amplia es el ácido etilendiamintetraacético. Ya es conocido, que los complejos metálicos del ácido etilendiamintetraacético así como de otros formadores de quelato se utilizan para corregir fenómenos de carencia de metal, que se presentan por ejemplo en las plantas. Así el quelato de hierro del ácido etilendiamintetraacético se utiliza para el tratamiento de enfermedades de carencia de

5. cos del ácido etilendiamintetraacético así como de otros formadores de quelato se utilizan para corregir fenómenos de carencia de metal, que se presentan por ejemplo en las plantas. Así el quelato de hierro del ácido etilendiamintetraacético se utiliza para el tratamiento de enfermedades de carencia de

10. hierro, que se presentan sobre terrenos ácidos en cultivos cítricos en crecimiento. Sin embargo se observa, que este quelato es inestable en solución neutra o débilmente alcalina con lo cual se origina descomposición, dando hidróxido de hierro (III) y una sal soluble del ácido etilendiamintetraacético. Por

15. consiguiente este quelato no puede utilizarse con mucho éxito para corregir fenómenos de carencia de metal, que se presentan en plantas que crecen sobre terrenos alcalinos.

Ultimamente se han propuesto los quelatos de hierro del ácido hidroxietilendiamintriacético y de ácidos etilendiamin-bis-(alfa-imino-o-hidroxifenilacéticos) determinado asimismo para la nutrición de las plantas. Estos quelatos son algo más activos que los quelatos del ácido etilendiamintetraacético, sin embargo no poseen la estabilidad deseada sobre una amplia zona de pH (Patente británica nº 832.989).

20. len-bis-(alfa-imino-o-hidroxifenilacéticos) determinado asimismo para la nutrición de las plantas. Estos quelatos son algo más activos que los quelatos del ácido etilendiamintetraacético, sin embargo no poseen la estabilidad deseada sobre una amplia zona de pH (Patente británica nº 832.989).

Los nuevos derivados del ácido aspartico de la fórmula I son formadores de complejo característicos. Los quelatos formados con los metales más diferentes son estables sobre una amplia zona de pH. Por ello son apropiados para la corrección de los fenómenos de carencia de metal, que se pre-

25. Los nuevos derivados del ácido aspartico de la fórmula I son formadores de complejo característicos. Los quelatos formados con los metales más diferentes son estables sobre una amplia zona de pH. Por ello son apropiados para la corrección de los fenómenos de carencia de metal, que se pre-

407 169



1972

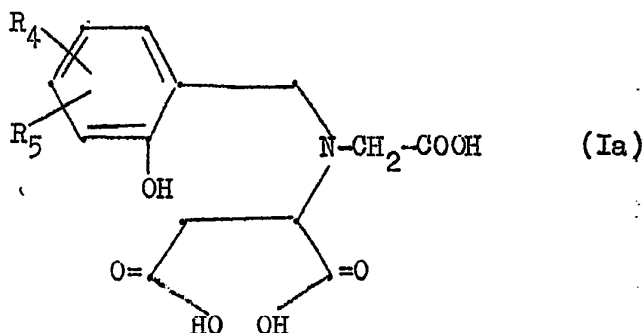
sentan no sólo en plantas que se cultivan en terrenos ácidos sino también sobre terrenos alcalinos.

Una ventaja especial de los nuevos quelatos es su actividad tras aplicación sobre partes aéreas de plantas.

- 5. Hasta ahora los quelatos conocidos muestran en esta aplicación una acción insatisfactoria, deben incorporarse en el substrato del crecimiento. Los nuevos quelatos son por ello en especial valiosos para la aplicación en cultivos de vi - dos, en cultivos de frutos con hueso y en cultivos de frutos con pepita o para plantas ornamentales.

A base de las propiedades características de es - tos quelatos son ventajosos los derivados de ácido aspártico de la fórmula Ia

15.



20.

En esta fórmula :

- $R_4$  significa hidrógeno, hidroxilo, halógeno, sulfo, carboxilo, alquilo, alcoxilo, alquiltio o fenilo y
- 25.  $R_5$  significa hidrógeno, halógeno, alquilo o alcoxilo.

Los radicales de alquilo  $R_4$  y  $R_5$  muestran de 1 a 6 átomos de carbono en cadenas rectilíneas o ramificadas, por ejemplo los relacionados sobre la página 2. Estos radicales con de 1 a 4 átomos de carbono forman la parte alquí-

407169<sup>30</sup>



lica de los radicales de alcoxilo o alquiltio. Halógeno significa cloro o bromo.

Los ensayos que siguen muestran la acción de los complejos de hierro de los derivados de ácido aspártico frente a la clorosis :

- 5. 1. Plantas de tomate con síntomas de clorosis ostensibles se depositan en una solución nutritiva, que contiene el quelato de hierro en concentraciones de 1 a 0,3 mg de hierro por litro. Mediante una solución tampón se estabiliza el pH a 7,5-8. Después de 14 días se evalúa el ensayo.

Evaluación : 1 = 0% de acción = hojas totalmente amarillas.

4 = 100% de acción = hojas verde oscuro

2+3= aproximadamente 30 - 65% de acción, es

- 15. decir hojas verde amarillentas - verde claro

Complejo de hierro del compuesto número	Concentración Fe <sup>+++</sup> /litro	
	1 mg.	0,3 mg
1	4	4
20. 3	4	4
4	4	4
5	4	3
6	4	3
7	4	4
25. 8	4	4
12	4	4
14	4	3
24	4	4

407 169<sup>30</sup> SET 1967



2. Plantas de soja se hacen germinar en arena de cuarzo y luego se plantan en tierra alcalina especial (pH 7,8 en agua). Cuando las hojas más superiores muestran un fuerte síntoma de clorosis, se mezclan los quelatos de hierro en forma sólida con la capa de tierra más superior y se distribuye mediante regado. Las concentraciones se encuentran a 1, 0,3 y 0,1 mg de hierro por tiesto con 3 plantas. Después de 14 días se evalúa la coloración de las hojas según el esquema indicado en el primer ensayo. El producto del mercado utilizado como comparación Na/Fe-ácido dietil-triaminopentaacético (= Sequestren 330 Fe<sup>®</sup>) actuó en comparación a los quelatos de hierro de la presente invención sólo variando escasamente el color de las hojas del amarillo al verde.
- 5.
- 10.
- 15.

20.

25.

Complejo de hierro del compuesto núm.	Concentración Fe+++ / tiesto		
	1 mg.	0,3 mg	0,1 mg
1	3,8	3,5	1,5
2	3,8	2,5	1,3
3	3,3	2	1
4	3,5	1,5	1,3
5	4	3,3	2,3
7	4	3,5	1,7
8	4	3,3	1,5
11	3,2	2,7	1,3
12	3,8	3,5	2,5
14	4	3,2	2
24	4	3,2	1,8
Sequestren 330 Fe <sup>®</sup>	2	1	1

407169



1972

3. Plantas de pepino se hacen germinar en arena de cuarzo y se las dispone en una solución nutritiva exenta de hierro, hasta que las hojas son amarillas (cloróticas). Luego se rocía el quelato de hierro en una concentración de 300 mg de hierro por litro sobre las plantas, mientras otras de estas se dejan en solución nutritiva exenta de Fe<sup>+++</sup>. 14 días después de la aplicación se evalúa la tinción de las hojas según el esquema indicado en el ensayo 1.
- 5.

10.

Complejo de hierro del compuesto número	Concentración Fe / litro 300 Mg
1	2,5
6	2,7
14	2,8
Sequestren 330 Fe (R)	2

15.

Además, los nuevos derivados de ácido aspártico de la fórmula I encuentran aplicación por ejemplo en la industria de la transformación de metales, ya que evitan la formación de herrumbre y de otras capas de óxido. Además pueden utilizarse en la industria de detergentes y agentes de blanqueo, por ejemplo para la eliminación de trazas de metal indeseadas.

20.

La preparación de los agentes según la invención se efectúa de forma por sí conocida mediante mezcla y molienda íntimas de los complejos metálicos de los compuestos de la fórmula general I, indicados a continuación como "materias activas", con vehículos apropiados, eventualmente bajo adición de dispersantes o disolventes iner

25.

407 169



1972

tes frente a las materias activas. Las materias activas pueden presentarse y utilizarse en las siguientes formas de elaboración :

Formas de elaboración sólidas: Agentes de espolvoreo,

5. 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);

Formas de elaboración líquidas: soluciones.

15. Para la preparación de formas de elaboración sólidas (agentes de espolvoreo, agentes de esparcimiento, granulados) se mezclan las materias activas con materias de vehículo sólidas. En calidad de materias de vehículo pueden entrar en consideración, por ejemplo, el caolín, el talco, el bolus, el loes, la creta, la piedra caliza, la calcita, el
20. ataclay, la dolomita, la tierra de diatomeas, 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, las materias sintéticas molidas, los abonos (como el sulfato amónico, el nitrato amónico y la urea), los productos vegetales molidos (como la harina de cereales, la harina de corteza de árbol, el aserrín de madera, la harina de cáscara de nuez), el polvo de celulosa, los residuos de las extracciones de vegetales, el carbón activo, etc., separadamente o
- 25.

407169

30 SET



en mezcla entre sí.

- El tamaño de grano de las materias activas asciende para los agentes de espolvoreo convenientemente hasta 0,1 mm aproximadamente, para los agentes de esparcimiento aproximadamente de 0,075 a 0,2 mm y para los granulados a 0,2 mm o más.
- 5.

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

- A estas mezclas pueden adicionarse además de materias activas, aditivos estabilizantes y/o materias no iónicas, anionactivas y cationactivas, que mejoran por ejemplo la adherencia de las materias activas a las plantas y a las partes de vegetales (fijadores y adhesivos) y/o aseguren mejor humectabilidad (humectantes), así como dispersabilidad (dispersantes). En calidad de adhesivos pueden entrar en consideración por ejemplo los siguientes:
10. mezcla de oleina-cal; derivados de celulosa (metilcelulosa, carboximetilcelulosa); éteres hidroxietilenglicólicos de monoalquilfenoles y dialquilfenoles con 5 a 15 radicales de óxido de etileno por molécula y 8 a 9 átomos de carbono en el radical alquílico; ácido ligninsulfónico y sus sales alcalinas y alcalinotérreas; éteres polietilenglicólicos ("carbowaxes"); 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 parte de alcohol graso; productos de condensación de óxido de etileno, óxido de propileno; polivinilpirrolidonas; alcoholes polivinílicos; productos de condensación de urea-formaldehído; así como productos de látex.
- 15.
- 20.
- 25.

407 169



- Los concentrados de materia activa dispersables en agua, es decir los polvos para aspersiones (povos humectables), representan agentes que pueden diluirse con agua en cualquier concentración que se desee. Constan de materia activa, materia de vehículo, eventualmente aditivos estabilizantes de la materia activa, sustancias tensioactivas y antiespumantes y eventualmente disolventes. La concentración de materia activa en estos agentes asciende de 5 a 80%.
- 5.

- Los polvos para aspersiones (povos humectables) se obtienen mezclando y moliendo hasta homogeneidad las materias activas con agentes dispersantes y materias de vehículo pulverulentas, en dispositivos apropiados. En calidad de materias de vehículo pueden entrar en consideración, por ejemplo las que se han mencionado antes para las formas de elaboración sólidas. En muchos casos es ventajoso utilizar mezclas de diversas materias de vehículo. En calidad de dispersantes pueden emplearse, por ejemplo: los productos de condensación de naftalina sulfonada y derivados de naftalina sulfonada con formaldehído; los productos de condensación de la naftalina o de los ácidos naftalinsulfónicos con fenol y formaldehído; así como las sales alcalinas, amónicas y alcalinotérreas del ácido ligninsulfónico; otros alquilarilsulfonatos, las sales alcalinas y alcalinotérreas del ácido dibutilnaftalinsulfónico, los sulfatos de alcohol graso, como las sales de hexadecanoles, heptadecanoles, octadecanoles sulfatados y las sales de éteres glicólicos del alcohol graso sulfatados, la sal sódica del taururo oleilmetílico, los acetilenglicoles diterciarios, el cloruro de dialquildilarilamonio y las sales alcalinas y alcali-
- 10.
- 15.
- 20.
- 25.

407169

30



notórrreas de ácido graso. En calidad de agentes antiespu-  
mantes pueden entrar en consideración, por ejemplo, las si-  
liconas.

5. Las materias activas se mezclan, muelen, criban y homogeinizan con los aditivos que se han reseñado antes de forma que en los polvos para aspersiones la porción sólida no rebase un tamaño granular de 0,02 a 0,04 mm.

10. Además los agentes según la invención pueden utilizarse en forma de soluciones. Para ello se disuelve la materia activa, o varias de las materias activas, en disolventes orgánicos apropiados, mezclas de disolventes o agua. En concepto de disolventes orgánicos pueden emplearse, disolventes orgánicos polares, como por ejemplo alcanoles. Las soluciones contienen las materias activas en una zona de concentración de 1 a 20%. Estas soluciones pueden aplicarse con ayuda de rociadores (spray).

15. A los agentes según la invención descritos se les puede mezclar otras materias activas o agentes biocidas. Así los nuevos agentes pueden contener además de las mate-  
20. rias activas por ejemplo insecticidas, fungicidas, bacteri-  
cidas, fungiestáticos, bacterioestáticos o nematocidas para ampliar el espectro de acción. Los agentes según la inven-  
ción pueden contener además todavía abonos y ureas microni-  
zadas, etc.

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

#### Polvo para aspersiones

Para la preparación de un polvo para aspersiones

407.169



30 SET. 1972

a) al 70%, b) al 25% y c) al 10% se utilizan los componentes siguientes:

- a) 70 partes de la sal monopotásica del complejo de hierro(III) del compuesto nº 5,
5. 5 partes de sulfonato dibutilnaftílico de sodio,  
3 partes de condensado de ácido naftalinsulfónico-ácido fenolsulfónico-formaldehído 3:2:1.  
10 partes de caolín,  
12 partes de creta de champagne;
10. b) 25 partes de la sal monosódica del complejo de hierro(III) del compuesto nº 24,  
5 partes de sal sódica de taururo oleilmetílico,  
2,5 partes de condensado de ácido naftalinsulfónico-formaldehído,
15. 0,5 partes de carboximetilcelulosa,  
5 partes de silicato neutro de potasio y aluminio,  
62 partes de caolín;
- c) 10 partes de sal monosódica del complejo de hierro(III) del compuesto nº 5,
20. 3 partes de mezcla de las sales sódicas de sulfatos de alcohol graso saturados,  
5 partes de condensado de ácido naftalinsulfónico-formaldehído,  
82 partes de caolín.

25. Las materias activas indicadas se mezclan con las materias de vehículo (caolín y creta) y a continuación se muelen. Se obtiene un polvo para aspersiones, a partir del cual se obtienen mediante dilución con agua suspensiones estables de cualquier concentración de materia activa deseada.



407 169

Pastas

Para la preparación de una pasta al 45% se utilizan las materias siguientes:

45 partes de sal monosódica del complejo de hierro(III) del compuesto nº 5,

5. 5 partes de silicato aluminico de sodio,

14 partes de éter cetilpoliglicólico con 8 moles de óxido de etileno,

1 parte de éter oleilpoliglicólico con 5 moles de óxido de etileno,

10. 2 partes de aceite de husos,

10 partes de polietilenglicol,

23 partes de agua.

15. La materia activa se mezcla y muele íntimamente con los aditivos en dispositivos apropiados para ello, Se obtiene una pasta, a partir de la cual se puede preparar, por ejemplo mediante dilución con 22 veces la dosis de agua una suspensión al 2%

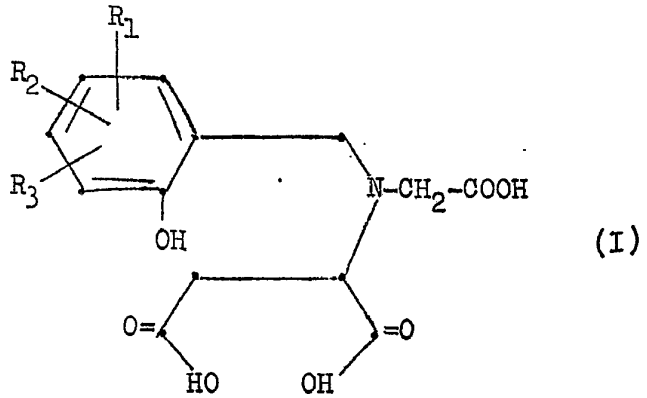
REIVINDICACIONES

20. Descrito el objeto del presente invento, se declaran nuevas y de propia invención las siguientes reivindicaciones con prioridad de la solicitud de patente suiza nº 14347/71 del 1 Octubre de 1971.

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

25.

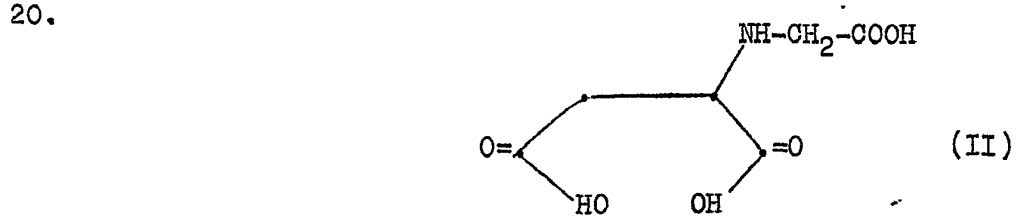




en la que

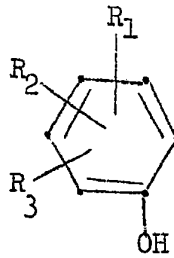
- 10.
- $R_1$  significa hidrógeno, hidroxilo, halógeno, sulfo, carboxilo, alquilo, alcoxilo, alquiltio, halogenoalquilo, dialquilamino, acilo, fenilo,
  - $R_2$  significa hidrógeno, hidroxilo, halógeno, alquilo, alcoxilo y

- 15.
- $R_3$  significa hidrógeno o alquilo,
- y sus sales y quelatos metálicos, constituyentes de la materia en agentes para combatir fenómenos de carencia de metal en plantas y en especial clorosis de hierro en plantas útiles, caracterizado porque se hace reaccionar ácido maleico y glicina para formar el ácido N-carboximetil-aspártico de la fórmula II



- 25.
- y este se somete en forma de por sí conocida a la reacción de Mannich con formaldehído y un fenol de la fórmula III





(III)

5.

en la que

R<sub>1</sub>, R<sub>2</sub> y R<sub>3</sub> tienen la significación indicada bajo la fórmula I,

10.

y si se desea se compleja en presencia de un disolvente o diluyente con un hidróxido metálico o también con una sal metálica en presencia de hidróxido de metal alcalino o de hidróxido sódico.

2.- Procedimiento para la preparación de derivados del ácido aspártico.

15.

Según se describe y reivindica en la presente memoria descriptiva que consta de 25 hojas foliadas y escritas a máquina por una sola cara.

Madrid, a 30 Septiembre de 1972

p.a.

JOSÉ L. MORA

p. p.

Firmado: JOSÉ L. MORA

