

28 JUL



rb.

417766

417766

F.P. 18-6-75

Int. Cl.² C07F, A01N

PATENTE DE INVENCION

A favor de

SOCIEDAD ANONIMA DABEER, de nacionalidad española, domiciliado en Barcelona, calle Conde de Borrell nº 234.

por:

"Procedimiento para la obtención de quelatos de hierro aplicables como correctores de la clorosis férrica en los vegetales".

====-oOo-====

Memoria descriptiva



La presente invención se refiere a la obtención de compuestos de hierro con estructura de quelato.

5 Como es sabido, los quelatos de hierro son aplicados en agricultura a fin de incorporar oligoelementos metálicos a ciertos cultivos que puedan presentar deficiencias provocadas por las condiciones de ciertos suelos. En el caso concreto de suelos alcalinos o sea de $\text{pH} > 7$, y en presencia de grandes cantidades de calcio, es frecuente en bastantes vegetales la aparición de clorosis férrica, cuyo signo externo viene dado por la amarillez de las hojas.

10 La incorporación de sales de hierro normales no es efectiva para la corrección de esta deficiencia, debido a que se produce un bloqueo total del hierro, provocado por la alcalinidad del suelo.

15 La incorporación de compuesto de hierro en forma de quelatos o complejos es interesante por cuanto, al no estar el hierro disociado, la precipitación del mismo en presencia de iones OH^- puede retrarse o incluso inhibirse casi totalmente, pudiendo penetrar a través del suelo hasta las raíces de la planta, sin embargo, la absorción del complejo o quelato por las raíces de la planta condicionada por una serie de factores como pueden ser el tamaño de la molécula, constante de estabilidad del quelato, tipo del cultivo, etc.

25 La mayoría de quelatos de hierro actualmente existentes no son lo suficientemente estables para su incorporación a suelos alcalinos, ya sea por la alcalinidad en sí, por el exceso de calcio presente, o bien debi

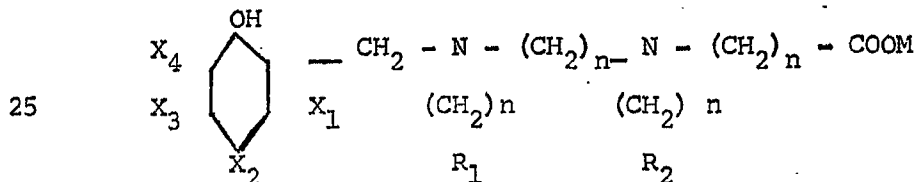


do a que son absorbidos por las arcillas quedando bloqueados en las capas altas del suelo.

El tamaño de la molécula del quelato puede influir en la absorción del mismo por la planta, pareciendo lógico que a menor tamaño de la misma sea mayor la absorción. Sin embargo puede ocurrir que aun cuando no haya penetración del quelato dentro de la planta, el hierro sea asimilado por la misma a base de intercambio iónico con las raíces, actuando en este caso el anión del compuesto quelante como puente.

Existen algunos quelatos de hierro mas o menos efectivos para la corrección de la clorosis férrica en los suelos alcalinos, pero la mayoría de ellos son de síntesis bastantes compleja resultando económicamente demasiado caros para una aplicación masiva en cultivos vegetales. Es objeto de esta patente conseguir quelatos económicos por las materias primas empleadas así como por ser de síntesis más simple.

Según la presente invención, para la obtención de quelatos de hierro se parte de derivados fenólicos de ácidos hidroxialquil-alquilenodiamino acéticos y sus sales, cuya obtención se describe en la patente nº 415.154 de la misma solicitante, y cuya fórmula general es:



donde R₁ y R₂ puede ser -COOM o -CH₂OH, de tal manera que pueda repetirse solo el grupo -CH₂OH pero no el -COOM.



El valor de n puede oscilar de 2 a 10, pero preferentemente será 2 ó 3. X_1, X_3, X_4 pueden ser H o cualquier otro sustituyente, siempre y cuando no posea reactividad frente a aminas secundarias o alcoholes primarios, pudiendo por ejemplo $-CH_3, -SO_3H, -NO_2, -Cl, -COOH$ etc.

X_2 podrá ser H, pero preferentemente será $-CH_3, -SO_3H, -COOH, -CH_2OH, -Cl, etc.$,

M podrá ser H o cualquier metal alcalino, alcalino térreo, o amonio.

El procedimiento de esta patente consiste en hacer reaccionar estos compuestos, ya sea en forma ácida o alcalina, con una sal ferrosa o férrica, soluble o insoluble, en medio acuoso, mejor en caliente, hasta la formación del quelato correspondiente y posterior evaporación hasta sequedad. De esta forma se obtendrá la sal alcalino férrica del ácido correspondiente en forma de sólido generalmente de color marrón-violáceo, dando soluciones acuosas de color rojo-violáceo en medio neutro.

Con el fin de conseguir un producto puro se partirá de la forma ácida del compuesto hidroxiaminoácido fenólico, haciéndolo reaccionar con hidróxido o carbonato ferroso o férrico en caliente.

También puede procederse efectuando la mezcla íntima en seco del ácido o la sal sódica o potásica del compuesto (2 hidroxibencil)-Hidroxialquil-alquilenodiamino acético con una sal ferrosa o férrica, de esta manera al efectuar la disolución acuosa se formará in situ el quelato de hierro correspondiente. En el caso de emplear una sal ferrosa, el quelato formado inicialmente se irá trans-



formando a la forma férrica que es la más estable en contacto del aire.

Los quelatos obtenidos según este procedimiento no presentan ninguno de los inconvenientes citados anteriormente y además son estables frente a los abonos empleados normalmente, especialmente los fosfatos.

Otra de las ventajas de estos productos es su gran resistencia al ataque microbiano y especialmente frente a los hongos, y bacterias siendo este aspecto importante dado el tiempo de permanencia necesaria en el suelo.

Se desconoce cual es el verdadero efecto de los quelatos resultantes de la práctica de este procedimiento, sin embargo, ha sido comprobado que la incorporación de los mismos en suelos calcáreos son capaces de corregir deficiencias de hierro en la mayoría de cultivos en los que es frecuente la clorosis férrica, especialmente en árboles frutales.

A continuación se describen algunos ejemplos de obtención de quelatos de hierro mediante el procedimiento objeto de la presente patente, a partir de hidroxiaminas minóadidas fenólicas, y utilizables como correctores de la clorosis férrica en los vegetales.

EJEMPLO 1:

Se disolverán 350 p. de ácido (2hidroxi-5 metilbencil)-N'hidroxietyl-etileno-diamino-NN' diacético en 200 p. de agua, se calentará hasta 70-80°C y a continuación se le añadirán 150 p. de hidróxido férrico recién precipitado. Se agitara por espacio de 1 hora manteniendo la temperatura a 70-80°C, finalmente se ajustará el pH a 6,5-7



con sosa o potas a cáustica y se filtrará para separar el exceso de hidróxido de hierro. La solución filtrada se llevara a sequedad, mejor al vacío, luego se pulverizará. Se obtendrán aproximadamente 450 p. de la sal férrica sódica del ácido (2 hidroxil-5 metilbencil) -N' hidroxietil-etileno-diamino NN'diacético con un contenido en Fe secuestrado del orden de 12%. El producto es de color marrón-violáceo muy soluble en agua dando una solución de color violeta-rojizo.

10 EJEMPLO 2:

Se tomarán 400 p. de la sal disódica o dipotásica del ácido (2 hidroxil-5 metilbencil) N'hidroxietil-etilenodiamino-NN'diacético y se mezclará íntimamente con 482 p. de sulfato férrico amónico bien pulverizado. Luego la mezcla se secará a estufa hasta dejarla anhidra.

Se obtendrán aproximadamente 670 p. de una mezcla de sulfato amónico, sulfato sódico o potásico y la sal férrica sódica del ácido (2 hidroxil-5 metilbencil) -N' hidroxietil etilenodiamino NN'diacético, con un contenido en Fe secuestrado del orden de 8,3%.

20 EJEMPLO 3:

Se tomarán 400 p. de la sal disódica del ácido (2 hidroxil-5 metilbencil) N' hidroxietil-etilenodiamino NN'diacético y se mezclarán con 280 p. de sulfato ferroso heptahidrato, o bien 170 p. del monohidrato; puede añadirse 20 o 25 p. de carbonato amónico sólido para neutralizar el exceso de acidez. Se calentará la mezcla hasta sequedad obteniéndose aproximadamente 571 p. de una mez-



cla de sulfato sódico o potásico y sal férrica sódica o potásica del ácido (2 hidroxí-5 metilbencil)-N'hidroxietil-etilenodiamino-NN'diacético con un contenido en Fe secuestrado del orden de 9,8%.

5 EJEMPLO 4:

Se procede como en los ejemplos anteriores pero empleando la sal trisódica o tripotásica del ácido (2 hidroxí-5 sulfobencil)- N'hidroxietil-etilenodiamino-NN' diacético.

10 EJEMPLO 5:

Se procede como en los anteriores pero empleando la sal trisódica o tripotásica del ácido (2 hidroxí-5 carboxibencil) N'hidroxietil-etilenodiamino NN'diacético.

EJEMPLO 6:

15 Se procede como en los anteriores pero empleando la sal disódica o dipotásica del ácido (2 hidroxí-3-5 dimetilbencil) N'hidroxietil-etilenodiamino NN'diacético.

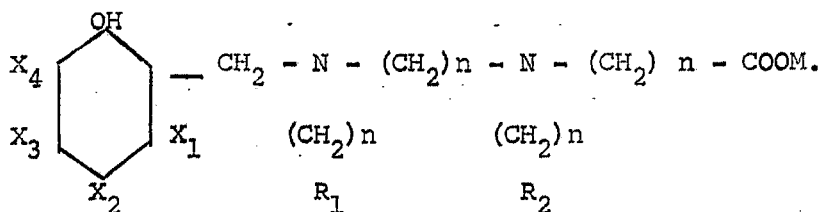
N O T A
=====

20

Se reivindica como objeto de esta patente de invención:

1.- Procedimiento para la obtención de quelatos de hierro aplicables como correctores de la clorosis férrica en los vegetales, caracterizado por hacer reaccionar una sal de hierro con un derivado fenólico de un ácido hidroxialquil-alquilenodiamino acético, de fórmula general.

MGE



5 donde R_1 R_2 pueden ser $-\text{COOM}$ o CH_2OH de tal forma que pueda repetirse solo el grupo $-\text{CH}_2\text{OH}$ pero no el $-\text{COOM}$.

El valor de n oscila de 2 a 10 y preferentemen
te es 2 ó 3.

X_1, X_3, X_4 H o cualquier otro sustituyente como $\text{CH}_3, \text{SO}_3\text{H}, \text{NO}_2, \text{Cl}, \text{COOM}$.

10 X_2 es H y preferentemente $\text{CH}_3, \text{SO}_3\text{H}, \text{COOM}$ o CH_2OH .

M es H o cualquier metal alcalino, alcalinoté-
rreo o amonio.

2.- Procedimiento según la reivindicación ante
rior, caracterizado porque la reacción se lleva a cabo en
15 medio acuoso y en caliente, y luego se evapora hasta sequed
dad el quelato resultante.

3.- Procedimiento según la reivindicación 1, ca-
racterizado porque previamente la sal de hierro se pulveri-
za finamente y se mezcla en seco con el derivado aminoáci-
do fenólico, se seca hasta que queda anhidro, y posterior-
20 mente se disuelve la mezcla en el momento de su empleo pro-
vocando con ello la reacción y la formación del quelato.

4.- Procedimiento según cualquiera de las rei-
vindicaciones anteriores, caracterizado porque se hace rea-
ccionar un mol de ácido (2-hidroxi-5 metilbencil)-N'hidróxi-
25 xietil-etilenodiamino-NN' diacético con hidróxido, carbo-
nato u otra sal de hierro.

5.- Procedimiento según cualquiera de las rei-
vindicaciones 1 a 3, caracterizado por hacer reaccionar un

ME

- 9 - 417766



mol de la sal disódica o dipotásica del ácido (2 hidroxi-5 metilbencil) -N'hidroxietil-etilenodiamino-NN' diacético con un mol de una sal ferrosa o férrica.

5 6.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, caracterizado por hacer reaccionar un mol de la sal trisódica o tripotásica del ácido (2-hidroxi-5 sulfobencil) -N'hidroxietil-etilenodiamino-NN' diacético con un mol de una sal ferrosa o férrica.

10 7.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, caracterizado por hacer reaccionar un mol de la sal trisódica o tripotásica del ácido (2-hidroxi-5 carboxilbencil) -N' hidroxietil-etilenodiamino-NN' diacético con un mol de una sal ferrosa o férrica.

15 8.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, caracterizado por hacer reaccionar un mol de la sal disódica o dipotásica del ácido (2-hidroxi-3-5-dimetilbencil) -N' hidroxietil-etilenodiamino-NN' diacético con un mol de una sal ferrosa o férrica.

20 9.- Procedimiento para la obtención de quelatos de hierro aplicables como correctores de la clorosis férrica en los vegetales.

Esta memoria consta de nueve hojas escritas por una sola cara.

BARCELONA, 28 JUL, 1973

P. M.



ME