



PATENTE DE INVENCION

Ref. B-1373 E.

Memoria Descriptiva

sobre:

PROCEDIMIENTO PARA LA OBTENCION DE COMPOSICIONES
UTILIZABLES PARA LA LUCHA CONTRA LA CLOROSIS FE-
RRIPRIVA DE LAS PLANTAS.

=====

Solicitante: PEPRO, Société pour le Developpement et
la Vente de Specialités Chimiques, entidad francesa,
residente en 14/20 rue Pierre Maizet, 69009 LYON, -
Francia.

=====

La presente invención tiene por ob-
jeto un proceso para preparar composiciones uti-
lizables para la protección de las plantas contra
la clorosis.

La clorosis es una enfermedad de - -
5 las plantas debida al bloqueo, por precipitación, en

forma de hidróxido, por la caliza, del hierro, oligoelemento indispensable para la formación de la clorofila. Las plantas, privadas así del hierro asimilable (de ahí el nombre de clorosis ferripriva), mueren rápidamente por amarilleamiento.

5 Desde hace mucho tiempo se ha intentado esta carencia con aportación de hierro en forma asimilable, - principalmente en forma de sales férricas. Estas últimas tienen una cierta acción por penetración foliar, pero muy débil cuando se aplican en tratamiento del suelo. Ahora bien, las
10 raíces representan el lugar más eficaz de penetración del hierro para combatir la clorosis. Teniendo esto presente, las sales simples de hierro han sido sustituidas por quelatos de hierro, complejos hidrosolubles constituidos por un átomo de hierro unido a varios puntos de una sola molécula orgánica
15 denominados quelatantes o coordinantes. Algunos de estos productos, denominados hexadentatos, como los complejos de hierro con el ácido etilendiaminatetraacético (E.D.T.A.) o con el ácido dietilentriamina-pentacético, o con los ácidos NN'-etilen-bis-ortohidroxifenil-alfa-aminoacéticos, han sido utilizados con éxito contra la clorosis y sobre todo los últimos
20 pueden emplearse en suelos alcalinos que provocan la hidrólisis de la mayor parte de las soluciones férricas o ferrosas. No obstante, hay que observar que si bien nos hemos visto - obligados a escoger estructuras complicadas para mejorar la
25 estabilidad de los quelatos y por ende su resistencia a la hidrólisis en un amplio margen de pH, por lo general se tiene como resultado un aumento de las dificultades de la síntesis de los agentes de quelación y las necesidad de acudir además a productos de partida menos corrientes y más costosos.

30 Esto representa un freno para la utilización

de estos compuestos, mientras que la necesidad se hace sentir cada vez con mayor apremio para permitir el cultivo en terreno calizo y mejorar el rendimiento.

5 La invención tiene como finalidad remediar esta situación proponiendo composiciones económicas y eficaces para luchar contra la clorosis ferrípriva en los terrenos calizos. Estas composiciones se caracterizan por un contenido eficaz de quelatos mixtos de hierro di, tri o tetradentatos con dos coordinantes por átomo de hierro en su molécula.

10 Se sabe que algunos quelatos mixtos (Bulletin de la Société Chimique de France 1966, p. 752) presentan una excelente estabilidad a la hidrólisis en medio alcalino. No obstante, la Solicitante ha descubierto ahora que esta propiedad no era suficiente y que sólo algunos de ellos podían
15 servir para luchar eficazmente contra la clorosis ferrípriva de las plantas. Se puede citar, a este respecto, los quelatos mixtos de hierro que hacen intervenir los coordinantes hidrosolubles siguientes:

- 20 - etilendiamina (E.N.)
- trietanolamina (T.E.A.)
- ácido tartrico
- ácido picólico
- ácido dipicólico
- ácido dihidro 2,4-benzoico (D.H.B.)
- 25 - ácido salicílico
- ácido p.aminosalicílico (P.A.S.)
- ácido sulfo-5- salicílico (S.S.A.)
- 8-hidroxiquinoleína
- pirocatecoldisulfonato 3,5 de sodio.
- 30 - ácido (o sales alcalinas) etilendiamina-

diacético (E.D.T.A.)

- ácido (o sales alcalinas) etilendiamina-tetraacético (E.D.T.A.)

- ácido nitrilotriacético (N.T.A.)

- dihidroxinaftalen-disulfonato de sodio (D.H.S.N.)

5

Se pueden utilizar quelatos de dos coordinantes diferentes con excelentes resultados. Para un par dado de coordinantes, la experiencia demuestra que se tiene una mejor acción si la cantidad de coordinantes en la molécula supera ampliamente la estequiometría.

10

Como productos de este tipo activos en la clorosis ferrípriva de las plantas, se pueden citar los complejos contenidos en las siguientes composiciones:

15

Cordinantes	Relaciones molares
- D.H.B - E.N. - Fe	10-10-1
- " - ácido dipicólico-Fe	5-2,5-1
- " - N.T.A. -Fe	2-2-1
- " - "	10-10-1
20 - S.S.A.-E.N. - Fe	10-10-1
- S.A.A.- ácido dipicólico - Fe	10-5-1
- pirocatecol disulfonato 3,5 de sodio - E.D.D.A. - Fe	1-2,4-1
- Pirocatecol disulfonato 3,5 de sodio - E.D.T.A. - Fe	1-1-1
25 - pirocatecol disulfonato 3,5 de sodio - P.A.S. - Fe	2-4-1
- pirocatecol disulfonato 3,5 de sodio - ácido dipicólico - Fe	2-2-1
30 - pirocatecol disulfonato 3,5 de	

	<u>Coordinantes</u>	<u>Relaciones molares</u>
	sodio - E.N. - Fe	2-2-1
	- pirocatecol disulfonato 3,5 de	
	sodio - N.T.A. - Fe	1-2-1
5	- pirocatecol disulfonato 3,5 de	
	sodio - ácido tártrico - Fe	1-1-1
	- N.T.A. - ácido dipicólico - Fe	2-2-1
	- D.H.S.N. - N.T.A. - Fe	2-2-1
	- D.H.S.N. - ácido dipicólico - Fe	2-4-1
10	- pirocatecol disulfonato 3,5 de	
	sodio - ácido cítrico - Fe	1-1-1
	- S.S.A. - ácido cítrico - Fe	4-2-1

Estos productos se obtienen por puesta en solución acuosa de cada uno de los coordinantes de partida y de la sal de hierro, bien simultánea o sucesivamente: en este caso se puede preparar particularmente una mezcla de uno de los coordinantes con la sal de hierro para formar un quelato simple, obteniéndose el quelato mixto por disolución del segundo coordinante en la solución de quelato simple. Esta reacción se hace fácilmente por la mayor estabilidad del compuesto mixto con relación al compuesto simple.

Los ejemplos siguientes se dan a título indicativo, pero no limitativo, para ilustrar la preparación y la actividad de los compuestos según la invención

25 Ejemplo 1

Preparación de una solución del complejo S.S.A.-E.N. - Fe (relación 10-10-1).

30 En 500 ml de agua, se disuelve 455,2 g de S.S.A. Se añaden 140 de etilendiamina, y después 102,8 g de $FeCl_3$ (solución al 27,5-29%). Se completa a un litro. Se

obtiene un filtro de solución con un pH de 6,8, que contiene 10 g de hierro.

Ejemplo 2 - Preparación de una solución del complejo D.H.B.-E.N. - Fe (relación 10-10-1).

5 A 700 ml de agua se añaden 70 g de etilendiamina. En esta solución se disuelven 51,40 g de $FeCl_3$ (solución al 27,5 - 29%). Después de disolución completa, se añaden 138 g de D.H.B. Se completa a un litro. Se obtiene un litro de solución con un pH de 8 y que contiene 5 g de hierro.

10 Ejemplo 3

En tiestos de 7cm de diámetro conteniendo una tierra procedente de Frontignan (Francia), caracterizada por un contenido en hierro de 29 ppm, un contenido en caliza total de 825 ‰ y en caliza activa de 235 ‰, se efectúa, en una serie, la siembra de las semillas de judías variedad "Roi des Belges" y, en otra serie, la colocación de esquejes con raíz de crisantemos variedad "Deep Tunful". Se actúa de la misma forma con tiestos de control que contienen tierra ordinaria. Los tiestos se colocan entonces en invernaderos según un ciclo diario de 16 h de luz diurna (aproximadamente 12.000 lux a la altura de las plantas) a una temperatura de 24°C y 8 h de noche a una temperatura de 14°C.

15 Al cabo de 11 días, se procede a la retirada de las cotiledonas de judías y a la poda de los brotes de crisantemo.

25 El día 12, se riega cada tiesto con 10 ml de una solución acuosa de quelatos mixtos ajustada a una concentración de 1% de hierro, tratándose un tiesto con una solución equivalente de cloruro férrico, otro con una solución de Sequestrene 138 a base de sal sódica del ácido etilendiamina di

30

(hidroxi fenil) acético (EDDHA).

El día 14, se procede a la retirada de la primera hoja primordial de las judías, y después se riegan todos los tiestos como el día 12. Alrededor del día 16, se retira la segunda hoja primordial de las judías.

Entre los días 35 y 45 se efectúa una comprobación visual para apreciar el color de las hojas.

Finalmente, alrededor del día 50, se retiran todas las hojas. Se extrae la corofila por tratamiento de las hojas con metanol y se valora por espectrofotometría. En estas condiciones, se obtienen los siguientes resultados, expresados en densidad óptica por gramo de materia fresca con relación al control no tratado, según la fórmula de Abbot:

$$\text{Eficacia} = \frac{\text{D. o/g de producto} - \text{D. o/g de testigo}}{\text{D. o/g de testigo}} \times 100$$

D.o/g de testigo

Las cifras dadas representan las medias de aproximadamente 20 repeticiones.

	Compuestos probados	Eficacia anti-clorosis
20	D.H.B. - E.N. - Fe 10-10-1	29,1
	D.H.S.N. - N.T.A. - Fe 2-2-1	26,7
	D.H.B.- ácido dipicólico-Fe 5-2,5-1	24,5
	S.S.A. -E.N. -Fe 10-10-1.	22,1
25	Pirocatecol 3,5-disulfonato de Na	
	E.D.T.A. - Fe 1-1-1	19,5
	Pirocatecol 3,5-disulfonato de Na	
	ácido tártrico-Fe 1-1-1	18,7
	Pirocatecol 3,5-disulfonato de Na	
	P.A.S. - Fe 2-4-1	18,4
	D.H.S.N. - ácido dipicólico - Fe 2-4-1	16,3
	Pirocatecol 3,5-disulfonato de Na-	
	ácido dipicólico - Fe 2-2-1	13,1
30	FeCl ₃	6,2

Esta tabla muestra claramente que los compuestos según la invención tienen una acción anticlorosis muy superior a la del cloruro férrico. Hay que observar igualmente que los dos primeros quelatos tienen una acción análoga a la del Sequestrene 138, considerado como uno de los mejores productos comerciales para esta aplicación. Finalmente, es necesario subrayar que ninguno de los productos probados ha mostrado ser fitotóxico.

Por lo demás, algunos de los productos según la invención, experimentados al aire libre por tratamiento de pulverización en árboles frutales y particularmente melocotoneros, así como en arbustos de cítricos, han dado buenos resultados.

Estos ejemplos permiten pues ilustrar, por una parte, la gran facilidad de fabricación y, por otra parte, las notables propiedades de las composiciones que contienen los compuestos según la invención y que por lo tanto pueden utilizarse para la protección anticlorosis de las especies vegetales, en particular en viticultura, arboricultura frutera y ornamental y horticultura.

Estas composiciones presentan otras ventajas importantes como la estabilidad al almacenamiento y su carácter no corrosivo.

Gracias a su buena solubilidad en agua, los quelatos según la invención se aplican en solución acuosa por pulverización foliar y sobre todo por tratamiento del suelo de acción más eficaz. Las dosis de utilización pueden variar en amplios límites en función de la actividad del producto, la importancia de la carencia de hierro del suelo, la dimensión de los vegetales que deban tratarse. En general, esta do-

sis, expresada en contenido en hierro de la solución, está comprendida entre 0,1 y 5 kg/ha.

5 Por otra parte, el tratamiento puede efectuarse tanto a título curativo como preventivo. Quede bien entendido que estos compuestos pueden mezclarse como abonos líquidos u otros pesticidas, fundamentalmente fungicidas e insecticidas, compuestos anticlorosis conocidos ó reguladores del crecimiento.

N O T A

10 Descrita suficientemente la naturaleza del invento, así como la manera de realizarlo en la práctica, debe hacerse constar que las disposiciones anteriormente indicadas, son susceptibles de modificaciones de detalle en cuanto no alteren su principio fundamental. También se hace constar que el
15 invento corresponde a una Solicitud de Patente presentada en Francia, con fecha 25 de septiembre de 1.973, bajo el número 73-35083, acogiéndose por lo tanto a los beneficios que conceden los Convenios Internacionales en vigor, siendo lo que constituye la esencia del referido invento y por lo que se solicita Patente de Invención por 20 años en España, sobre: PRO
20 CEDIMIENTO PARA LA OBTENCION DE COMPOSICIONES UTILIZABLES PARA LA LUCHA CONTRA LA CLOROSIS FERRIPRIVA DE LAS PLANTAS; caracterizándose por lo siguiente:

25 1ª.- Procedimiento para la obtención de composiciones utilizables para la lucha contra la clorosis ferripriva de las plantas, caracterizado porque en una primera etapa, se hace reaccionar, en solución en agua, una sal hidrosoluble de hierro, con dos coordinantes hidrosolubles elegidos entre etilendiamina (E.N.), trietanolamina (T.E.A.), ácido tártrico,
30 ácido picólico, ácido dehidro 2,4-benzóico (D.H.B.), ácido sa

5 licílico, ácido p.aminosalicílico (P.A.S.), ácido sulfo-5 sa-
licílico (S.S.A.), 8-hidroxiquinoleína, pirocatecol disulfo-
nato-3,5 de sodio, ácido (ó sus sales alcalinas) etilendi-
na diacético (E.D.D.A.), ácido (ó sus sales alcalinas) etilen-
10 diaminatetraacético (E.D.T.A.), ácido nitrilotriacético (N.T.
A.) y dihidroxinaftaleno disulfonato de sodio (D.H.S.N.), pa-
ra obtener una cantidad eficaz de al menos un quelato mixto
con dos coordinantes; y en una segunda etapa, se disuelve en
agua dicha cantidad eficaz del o de los quelatos mixtos con
15 dos coordinantes.

2ª.- Procedimiento para la obtención de composicio-
nes utilizables para la lucha contra la clorosis ferripriva
de las plantas, tal y como queda sustancialmente descrito en
la presente Memoria.

15 Esta Memoria consta de 10 hojas, escritas a máqui-
na por una sola cara.

Madrid 1 JUL 1976

P E P R O.

GÓMEZ ACEBO Y MORA

S. S. Firmador L. Costa Escobedo