

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 376 198**

51 Int. Cl.:

C05D 9/02 (2006.01)

C07C 229/24 (2006.01)

C07C 229/76 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Número de solicitud europea: **03022295 .4**

96 Fecha de presentación: **02.10.2003**

97 Número de publicación de la solicitud: **1411037**

97 Fecha de publicación de la solicitud: **21.04.2004**

54 Título: **PROCEDIMIENTO PARA LA PREPARACIÓN DE OLIGONUTRIENTES VEGETALES QUELADOS.**

30 Prioridad:
15.10.2002 DE 10248022

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:
09.03.2012

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:
09.03.2012

73 Titular/es:
**LANXESS Deutschland GmbH
51369 Leverkusen, GB y
ADOB Przedsiębiorstwo Produkcyjno-
Consultingowe Limited partnership company**

72 Inventor/es:
**Mitschker, Alfred;
Moritz, Ralf-Johann y
Nawrocki, Adam**

74 Agente/Representante:
Carpintero López, Mario

ES 2 376 198 T3

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín europeo de patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre concesión de Patentes Europeas).

DESCRIPCIÓN

Procedimiento para la preparación de oligonutrientes vegetales quelados

La presente invención se refiere a un procedimiento para la preparación de oligonutrientes vegetales quelados con el producto de reacción de la sal de tetrasodio del ácido N-(1,2-dicarboxietil)-D,L-aspártico y sus mezclas con iones metálicos del grupo de los compuestos inorgánicos u orgánicos de cinc, manganeso, hierro(II), hierro(III) o cobre(II).

Para garantizar un crecimiento vegetal conveniente se han aplicado oligonutrientes como hierro, cobre, cinc y manganeso. Los oligonutrientes se absorben mejor por las plantas en forma quelada y se compensa una carencia que conduce a una menor cosecha.

El uso de iones metálicos en forma quelada, que se preparan con correspondientes formadores de complejos con elevadas constantes de estabilidad, es ya conocida por el estado de la técnica. Los iones metálicos quelados garantizan la rápida absorción y translocación dentro de las plantas en condiciones de crecimiento diversas, como pH del suelo, interacción entre componentes del suelo, condiciones del clima, contenido de bicarbonato, potencial redox y otros parámetros.

Los iones de hierro(II), hierro(III), manganeso, cobre y cinc quelados se utilizan en forma de oligoelementos aislados o en forma de mezclas y como aditivos para fertilizantes completos o mixtos de NPK (NPK = nitrógeno-fósforo-potasio).

El documento JP-A Hei 9-136807 describe como fertilizante vegetal un complejo de amonio del iminodisuccinato de hierro. El documento EP 1359140A1 describe la preparación y uso de sales de amonio del ácido iminodisuccínico.

Por el documento DE-A 3 517 102 es conocido por ejemplo un fertilizante líquido con hierro(III), manganeso, cobre, cinc o cobalto quelado en forma de nitratos con un pH de 4 a 8 y una concentración de 40,3% hasta 62,7% en peso seco. En el estado de la técnica indicado se han utilizado los agentes quelantes ácido nitrilotriacético (NTA), ácido etilendiaminotetraacético (EDTA), ácido dietilentriaminopentaacético (DTPA), ácido N-hidroxietil-etilendiaminotriacético (HEEDTA), etilendiamino-di-(o-hidroxifenil-acético) (EDDHA) solos o en combinaciones con sus sales de sodio, potasio y amonio en una relación molar de metal a agente quelante de al menos 0,1:1,0 a 5:1, preferiblemente de 0,8:1 a 2,5:1,0.

La mayoría de los agentes quelantes preparados sintéticamente en el estado de la técnica indicado no son biodegradables y en consecuencia se concentran en el suelo y en los cursos de agua.

El documento DE 19713911A1 describe la preparación y un procedimiento para la preparación del ácido iminodisuccínico.

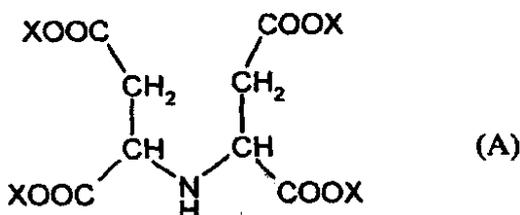
En el documento DE-A 1 0219 037 se describe un procedimiento para la preparación de sales metálicas y amonio del ácido iminodisuccínico así como su posible utilización como fertilizante de oligonutrientes. Sin embargo ahí no se encuentra información alguna de que las sales dobles, triples o cuádruples de amonio y metal alcalino o metal alcalinotérreo del ácido N-(1,2-dicarboxietil)-D,L-aspártico o sus mezclas cumplan especialmente bien los requisitos de un fertilizante de oligonutrientes biodegradable.

El objetivo ha consistido por lo tanto en proporcionar un procedimiento para la preparación de nutrientes vegetales en forma quelada a las plantas, unir los oligonutrientes en forma quelada y proporcionar estos a las plantas en cantidad suficiente, siendo al mismo tiempo los agentes quelantes biodegradables lo más completamente posible.

El objetivo se consigue mediante un procedimiento conforme a la reivindicación 1.

Los nutrientes vegetales quelados deben biodegradarse a este respecto al menos un 70,0% en un periodo de 28 días conforme a las directrices nº 301 E de la OCDE. Son por consiguiente sobresalientemente adecuados para la fertilización de plantas, en especial de plantas útiles.

La invención se refiere a un procedimiento en el que como compuesto de fórmula (A) se utiliza



en la que las 4 X representan sodio.

Son compuestos (B) conforme a la invención carbonatos, cloruros, sulfatos, óxidos, hidróxidos, acetatos y nitratos de los metales hierro III, hierro II, manganeso, cobre, cinc.

5 Conforme a la invención se prefiere una relación molar entre el agente quelante (A) y el ion metálico (B) se ajusta en el intervalo de 1,3-0,8 a 1,0-0,9.

Los oligonutrientes quelados que se preparan por el procedimiento conforme a la invención se preparan tanto en forma líquida como también sólida y contienen dado el caso aditivos usados habitualmente.

Los productos líquidos que se preparan por el procedimiento conforme a la invención contienen de 1,0 a 6,0% en peso del oligonutriente, ascendiendo la relación molar preferida en relación al agente quelante a 0,95 a 1,0.

10 Los productos sólidos que se preparan por el procedimiento conforme a la invención contienen de 5,0 a 14,0% en peso del oligonutriente, ascendiendo la relación molar preferida en relación al agente quelante a 0,95 a 1,0.

Además los oligonutrientes que se preparan por el procedimiento conforme a la invención pueden contener otros oligonutrientes utilizados en agricultura, horticultura o en el cultivo hidropónico como calcio, magnesio, boro, molibdeno o cobalto.

15 Se ha encontrado que los oligonutrientes quelados que se preparan por el procedimiento conforme a la invención pueden aplicarse como quelatos individuales o su mezcla con otros compuestos formadores de complejos conocidos de la serie de compuestos aminopolicarboxílicos, compuestos poliaminocarboxílicos, compuestos poli y bicarboxílicos, compuestos hidroxipolicarboxílicos, compuestos hidroxipoliaminocarboxílicos así como dado el caso como componente de fertilizantes completos y mixtos de NPK, lo que aumenta su campo de aplicación y su eficacia.

20 Son fertilizantes completos preferidos fertilizantes nitrogenados como por ejemplo solución de UAN al 30%, fertilizantes fosforados como por ejemplo MAP o DAP o fertilizantes de potasio como por ejemplo MOP, SOP, KNO_3 o mezclas de los distintos fertilizantes completos entre sí.

25 Conforme a la invención preferiblemente el oligonutriente vegetal quelado que se prepara por el procedimiento conforme a la invención puede contener también humectantes o adhesivos. Son humectantes o adhesivos preferidos Cycocel[®], ligninsulfonatos o gluconatos.

La presente invención se refiere además preferiblemente a un procedimiento para la preparación de productos acabados en forma sólida o líquida.

30 La quelación se lleva a cabo a este respecto por reacción del formador de complejos (A) con un grupo imino con grupos policarboxílicos y un compuesto inorgánico (B) de un cloruro, nitrato, acetato, sulfato de los iones metálicos polivalentes del hierro, manganeso, cobre o cinc o por reacción del formador de complejos (A) con un compuesto inorgánico (C) de un hidróxido, carbonato u óxido de los mismos iones metálicos polivalentes con adición de ácidos inorgánicos u orgánicos. Son ácidos preferidos en el sentido de la presente invención ácido clorhídrico, ácido sulfúrico, ácido nítrico o ácido acético.

35 Para transformar los productos obtenidos en la forma sólida, los fertilizantes de oligonutrientes líquidos se secan en una instalación de secado por pulverización. Para ello los productos líquidos de modo ventajoso se filtran primeramente y entonces se pulverizan bajo una presión de 1,5 a 6,0 MPa, preferiblemente de 3,5-4,5 MPa, con boquillas correspondientes en una torre de pulverización. La temperatura de entrada de la torre de pulverización asciende a este respecto a 100-300°C, preferiblemente a 120-250°C, y la temperatura de salida se encuentra a 50-150°C, preferiblemente a 70-120°C. Se obtiene un microgranulado prácticamente exento de polvo con un tamaño de grano de 40 50-400 μm , preferiblemente de 80-300 μm . Ha mostrado ser ventajoso enfriar el microgranulado que se forma a aprox. 30°C y acondicionarlo con un agente antiadherente. Para ello pueden utilizarse por ejemplo productos de la serie de productos Hostapur[®].

Entre las posibilidades de aplicación de los productos líquidos o productos sólidos conforme a la invención se cuentan pulverizadores de hojas, aplicación sobre el suelo, cultivo hidropónico así como fertilización por riego.

45 **Ejemplos**

Ejemplo 1 (conforme a la invención)

Se mezclaron 23 ml de una solución al 34% de sal de tetrasodio del ácido N-(1,2-dicarboxietil)-D,L-aspartico a 40°C con agitación con 20 ml de una solución de cloruro de cinc al 18%.

Después de 1 hora de reacción tras adición de 0,3% de ligninsulfonato como adhesivo se obtuvo una solución transparente que era estable al almacenamiento.

El contenido de Zn ascendió al 3,74% en peso.

Ejemplo 2 (conforme a la invención)

- 5 Se mezclaron 19,6 ml de una solución al 34% de sal de tetrasodio del ácido N-(1,2-dicarboxietil)-D,L-aspartico a 60°C gota a gota con agitación con 20 ml de una solución de nitrato de manganeso(II) al 20%.

Después de 2 horas de reacción a 60°C se añadió 0,5% de Cycocel® como humectante, con lo que se obtuvo una solución transparente de color naranja que era estable al almacenamiento.

El contenido de Mn ascendió al 2,9% en peso (p/p).

- 10 **Ejemplo 3 (no conforme a la invención)**

Se mezclaron 12,9 ml de una solución al 47% de sal de amoniodipotasio del ácido N-(1,2-dicarboxietil)-D,L-aspartico a 40°C con agitación con 20 ml de una solución de nitrato de cobre(II) al 27%.

Después de 1 hora de reacción a 40°C se añadió 0,5% de Cycocel® como humectante a la solución, con lo que se consiguió una solución azul transparente que era estable al almacenamiento.

- 15 El contenido de Cu ascendió al 3,8% en peso.

Ejemplo 4 (conforme a la invención)

Se mezclaron 20 ml de una solución de nitrato de hierro(III) al 12,0% a 40°C con agitación con 11,5 ml de una solución al 34,0% de sal de tetrasodio del ácido N-(1,2-dicarboxietil)-D,L-aspartico.

- 20 Después de 2 horas de reacción con exclusión de luz a 40°C se añadió 0,5% de Cycocel® como humectante y 0,5% de ligninsulfonato como adhesivo, con lo que se consiguió una solución transparente verde oscuro que era estable al almacenamiento.

El contenido de Fe(II) ascendió al 2,22% en peso.

Ejemplo 5 (conforme a la invención)

- 25 Se mezclaron 20 ml de una solución de nitrato de hierro(III) al 12,0% a 60°C con agitación con 11,5 ml de una solución al 34,0% de sal de tetrasodio del ácido N-(1,2-dicarboxietil)-D,L-aspartico.

Después de 1 hora de reacción se añadió 0,5% de oxidante, 0,5% de Cycocel® como humectante y 0,5% de gluconato como adhesivo, y se agitó todavía durante 1 hora.

La solución obtenida al final era un líquido transparente rojo oscuro que era estable al almacenamiento.

El contenido de Fe(II) ascendió al 2,2% en peso.

- 30 **Ejemplo 6 (conforme a la invención)**

Se mezclaron 393,5 ml de una solución al 34,0% de sal de tetrasodio del ácido N-(1,2-dicarboxietil)-D,L-aspartico a 60°C con agitación con 45 ml de una solución de nitrato de cinc al 20%, 33,7 ml de una solución de nitrato de cobre(II) al 27%, 310,5 ml de una solución de nitrato de hierro(III) al 12,0%, 133,8 ml de una solución de nitrato de manganeso(II) al 20%, 13,7 g de ácido bórico y 60,8 g de nitrato de magnesio.

- 35 Después de 2 horas de reacción a 60°C se obtuvo una solución transparente verde oscuro que era estable al almacenamiento.

La solución contenía:	Zn	- 0,3%
	Cu	- 0,3%
	Fe	- 1,1%
	Mn	- 0,8%

- 40

B - 0,2%

Mg - 0,8%

Todos los datos en % significan % en peso.

Ejemplo 7 (conforme a la invención)

- 5 Se mezclaron 23 ml de una solución al 34,0% de sal de tetrasodio del ácido N-(1,2-dicarboxietil)-D,L-aspartico y 2,39 g de ZnO (79,4% de ZnO) a 40°C con 7,2 g de un ácido nítrico del 55,0%.

Después de dos horas de tiempo de reacción la solución se filtró y se obtuvo un líquido transparente estable al almacenamiento. El contenido de cinc se encontraba en el 4,65% en peso.

REIVINDICACIONES

- 5 1. Procedimiento para la preparación de oligonutrientes vegetales quelados caracterizado porque se hace reaccionar la sal de tetrasodio del ácido N-(1,2-dicarboxietil)-D,L-aspártico como compuesto (A) con un compuesto inorgánico (B) de un cloruro, nitrato, acetato, sulfato de los iones metálicos polivalentes del hierro, manganeso, cobre o cinc o estos se forman por reacción del formador de complejos del compuesto (A) con un compuesto inorgánico (C) de un hidróxido, carbonato u óxido de los mismos iones metálicos polivalentes con adición de ácidos inorgánicos u orgánicos.
2. Procedimiento conforme a la reivindicación 1, caracterizado porque como ácidos se utilizan ácido clorhídrico, ácido sulfúrico, ácido nítrico o ácido acético.
- 10 3. Procedimiento conforme a las reivindicaciones 1 ó 2, caracterizado porque la relación molar entre el compuesto (A) y el compuesto (B) se encuentra en el intervalo de 1,3-0,8 a 1,0-0,9.
4. Procedimiento conforme a las reivindicaciones 1 a 3, caracterizado porque el producto de reacción está presente en forma líquida y contiene de 1,0 a 6,0% en peso de los iones metálicos.
5. Procedimiento conforme a las reivindicaciones 1 a 4, caracterizado porque para la transformación en una forma sólida los productos obtenidos se secan en una instalación de secado por pulverización.