



Patent dodatkowy
do patentu nr _____

Zgłoszono: 17.06.77 (P. 198947)

Pierwszeństwo: 24.06.76 Węgry

Zgłoszenie ogłoszono: 10.04.78

Opis patentowy opublikowano: 15.03.1980

Int. Cl.² C07C 127/17
C07C 143/44

Twórcy wynalazku: Istvan Bologh, Antal Baranyi, Jenő Száva, Béla Szeiler

Uprawniony z patentu: Péti Nitrogénművek, Várpalota (Węgry)

Sposób wytwarzania nowych pochodnych mocznika i ich chelatów z metalami

1

Przedmiotem wynalazku jest sposób wytwarzania nowych N,N' -dwupodstawionych pochodnych mocznika i ich chelatów z metalami.

Wytwarzane sposobem według wynalazku nowe N,N' -dwupodstawione pochodne mocznika odpowiadają ogólnemu wzorowi 1, w którym X_1 i X_2 niezależnie od siebie oznaczają proste lub rozgałęzione rodniki alkilowe o 1—4 atomach węgla lub grupy o wzorze $-SO_3M$ lub $-COOM$, gdzie M stanowi atom wodoru, atom metalu alkalicznego, atom metalu ziem alkalicznych, grupę amoniową, monoetyloaminową, dwuetyloaminową lub trójetyloaminową, przy czym jeśli jeden z rodników X_1 lub X_2 oznacza rodnik alkilowy, to drugi ma inne znaczenie niż rodnik alkilowy.

Sposobem według wynalazku wytwarza się również chelaty tych związków o wzorze 4, w którym X_1 i X_2 mają wyżej podane znaczenie a Me oznacza atom żelaza /II/, żelaza /III/, miedzi /II/, cynku, manganu /II/, kobaltu /II/ i niklu /II/. Chelaty te stanowią składniki nawozów sztucznych.

Związki o ogólnym wzorze 1, w którym oba rodniki X_1 i X_2 są grupami metylowymi, są już znane [porównaj Helw. Chim. Acta, 14, 335—358 /1931/; Chemical Abstracts, 71, 3855 k; oraz opis patentowy Republiki Federalnej Niemiec nr 511 520]. Nadto z tego opisu patentowego jest znany N,N' -bis-/4-hydroksy-3-karboksy-/dwubenzylomocznik, czyli izomeryczny związek wytwarzanego jednoetapowym sposobem według wynalazku N,N' -bis-/2-

2

-hydroksy-4-karboksy-/dwubenzylomocznika. Oba znane związki, tj. N,N' -bis-/2-hydroksy-5-metylo-/dwubenzylomocznik i N,N' -bis-/4-hydroksy-3-karboksy-/dwubenzylomocznik, wytwarza się w postępowaniu dwuetapowym, przy czym najpierw otrzymuje się dwumetylomocznik, który w drugim etapie poddaje się kondensacji z odpowiednią pochodną fenolową. Według tego opisu patentowego znane związki stosuje się jako produkty pośrednie w przemyśle barwników smołowych. Nie było jednak wiadomo, że związki te są substancjami chelatotwórczymi.

Obecnie jest ogólnie znaną okoliczność, że w praktyce prowadzonej na wielką skalę rolniczą uprawy roślin, można uzupełnianie składników pokarmowych gleby podejmować w decydującym stopniu za pomocą przemysłowo wytworzonych nawozów sztucznych. W przypadku nawożenia sztucznego najważniejszą rolę odgrywa azot, potas i fosfor. Dzięki wielu eksperymentom a także dzięki doświadczeniom z praktyki dowiedziono, że przez samo tylko, stale ilościowo zwiększające się stosowanie nawozów sztucznych, zawierających azot, fosfor i potas, nie można osiągnąć najwyższego biologicznego plonu roślin. Powodem tego jest również ogólnie już znany fakt, że rośliny dla prawidłowego rozwoju oprócz wspomnianych zasadniczych pierwiastków pokarmowych potrzebują jako składnika pokarmowego jeszcze tak zwanych pierwiastków śladowych /czyli mikroelementów/.

Nadto wiadomo, że wskutek intensywnej działalności rolniczej wyczerpują się naturalne rezerwy glebowe, a między innymi zawarte w glebie pierwiastki śladowe. Przynoś potrzebne jest doprowadzanie do gleby nie tylko zasadniczych pierwiastków pokarmowych w postaci nawozów sztucznych, lecz także pierwiastków śladowych w postaci nadającej się do wykorzystania, by główne składniki pokarmowe w glebie mogły powodować oczekiwany wzrost plonów.

Stosując się do tej doktryny wprowadzono obecnie w handlu cały szereg nawozów sztucznych, które oprócz głównych składników pokarmowych zawierają też pokarmowe mikroelementy. Te pierwiastki śladowe są zawarte albo w postaci soli nieorganicznych albo w postaci związanej z rozmaitymi substancjami organicznymi /substancjami chelatotwórczymi/. Droga znanych badań botanicznych dowiedziono, że rośliny łatwiej wchłaniają /czy to przez korzenie, czy to przez liście/ i łatwiej mogą przyswajać mikroelementy związane z substancjami organicznymi niż mikroelementy stosowane w postaci soli nieorganicznych.

W literaturze fachowej można znaleźć liczne przykłady wytwarzania mikroelementów związanych z substancjami organicznymi, to znaczy z substancjami chelatotwórczymi, oraz preparatów je zawierających.

I tak np. w węgierskim opisie patentowym nr 154 287 omówiono chelaty z metalami ciężkimi, które jako substancje chelatotwórczą zawierają podstawione w położeniu — 5 grupy benzylowej pochodne N,N'-bis-/2-hydroksybenzylo/-etylanodwuminy. Nadają się one do leczenia u roślin choroby wywołanej brakiem składników pokarmowych, znanej pod nazwą chlorozy żelazowej. Zasadnicza wada sposobu przedstawionego w cytowanym opisie patentowym polega na tym, że podczas wytwarzania substancji chelatotwórczej pozostaje w niej taka ilość zanieczyszczeń nieorganicznych, iż w tej substancji chelatotwórczej wytworzony chelat z metalem może do leczenia roślin być stosowany tylko w małym stężeniu, co jego działanie istotnie ogranicza. Usuwania tych zanieczyszczeń nieorganicznych nie udało się dotąd rozwiązać.

W opisie patentowym St. Zjedn. Am. nr 3 742 002 i węgierskim opisie patentowym nr 162 649 przedstawiono chelaty z metalami ciężkimi, które jako substancję chelatotwórczą zawierają podstawione w położeniu — 5 grupy benzylowej pochodne N,N'-/2-hydroksybenzylo/-aminokwasu. Te związki również stosuje się do leczenia u roślin chorób wywołanych brakiem składników pokarmowych. Ich wada polega na tym, że wytwarzanie chelatotwórczych pochodnych aminokwasów wskutek niezbyt łatwej dostępności aminokwasów, wykorzystywanych jako substrat, jest niezwykle kosztowne. Poza tym w przypadku tych związków cząsteczka chelatotwórcza nie wykazuje żadnego działania azotowego nawozu sztucznego.

Znane jest również to, że można wytwarzać N,N'-dwufenylo-mocznik i że związek ten może tworzyć chelaty z metalami ciężkimi. [Canad. J. Soil. Sei., 49, 357 /1969/ i Weed Res., 11, 103

/1971/]. Niedogodność polega na tym, że chelaty te są bardzo trudne do wytworzenia /albo mocznik albo benzen musi być uprzednio chlorowany/.

Podejmowano liczne próby wytworzenia ze znacznie łatwiej i prościej dostępnych substratów substancji chelatotwórczej, dającej z metalami ciężkimi stabilne kompleksy metalowe.

Stwierdzono, że nowe pochodne N,N'-bis-/2-hydroksy-benzylo/-mocznika o ogólnym wzorze 1 w pełni odpowiadają tym wymaganiom. Oprócz chelatotwórczych właściwości wykazują związki o ogólnym wzorze 1 również działanie sztucznego nawozu azotowego. Dzięki próbom resorpcyjnym z izotopami promieniotwórczymi dowiedziono, że metal zawarty w chelacie o wzorze 4 szybko uwalnia się i jest dlatego szybko wchłaniany zarówno przez ulistnienie jak i przez korzenie. Wskutek tego zawartość metalu chelatów metalowych wykorzystuje się w najwyższej mierze. Ponieważ w pochodnych mocznika o ogólnym wzorze 1 pierścienie benzenowe zawierają jako podstawniki grupy karboksylowe i/lub sulfonyloksylowe i z nimi mogą być utworzone sole, a do utworzenia soli można stosować także magnez, to na tej drodze powstaje możliwość równoczesnego doprowadzenia do roślin magnezu niezbędnego do tworzenia chlorofilu.

Pochodne mocznika o ogólnym wzorze 1, w którym wszystkie symbole mają wyżej podane znaczenie, oraz chelaty tych związków z żelazem /II/, żelazem /III/, miedzią /II/, cynkiem, manganem /II/, kobaltem /II/ i/lub niklem /II/ o wzorze 4, w którym X_1 i X_2 mają wyżej podane znaczenie, wytwarza się sposobem według wynalazku, polegającym na tym, że mocznik poddaje się reakcji z formaldehydem i ze związkami o ogólnym wzorach 2 i 3, w których X_1 i X_2 mają wyżej podane znaczenie, przy czym na 1 mol mocznika stosuje się 2—2,5 mola formaldehydu i w przypadku gdy we wzorach 2 i 3 $X_1 = X_2$ stosuje się 2—2,5 mola związku o ogólnym wzorze 2 lub 3 a w przypadku niejednakowych X_1 i X_2 stosuje się 1—1,3 mola związku o ogólnym wzorze 2 i 1—1,3 mola związku o ogólnym wzorze 3, otrzymany związek o ogólnym wzorze 1 ewentualnie poddaje się reakcji z 0,5—1 mola jednej lub więcej rozpuszczalnych w wodzie soli żelaza /II/, żelaza /III/, miedzi /II/, cynku, manganu /II/, kobaltu /II/ i/lub niklu /II/, w przeliczeniu na 1 mol związku o wzorze 1.

Reakcję mocznika z formaldehydem i związkami o ogólnym wzorach 2 i 3 przeprowadza się w środowisku wodnym, ewentualnie w obecności metanolu. Reakcję prowadzi się celowo w temperaturze 30—60°C. Powstałe związki o ogólnym wzorze 1 można wyodrębniać i oczyszczać za pomocą znanych metod, takich jak odparowywanie, przekryształowywanie itd.

Stosowane jako substrat związki o ogólnym wzorze 2 i 3 są znanymi handlowymi odczynnikami lub mogą być wytwarzane sposobami znanymi w chemii organicznej.

Kompleksy chelatowe związków o ogólnym wzorze 1 z solami wyżej określonych metali ciężkich wytwarza się również w środowisku wodnym. Również i w tym przypadku środowisko wodne

może zawierać metanol. Jak wspomniano, można tworzenie soli przeprowadzać za pomocą jednej soli metalu ciężkiego lecz też za pomocą równocześnie kilku soli metali ciężkich. I tak np. można wytwarzać kompleksowe chelaty, które jako metal zawierają jony żelaza /III/, miedzi /II/ i manganu /II/.

Nowe pochodne mocznika o ogólnym wzorze I stosuje się przede wszystkim do wytwarzania chelatów o wzorze 4 sposobem według wynalazku lecz można je też stosować jako sztuczny nawóz, gdyż zawierają azot. Chelaty o wzorze 4 stosuje się natomiast jako dodatki do nawozów sztucznych, dostarczające roślinom pierwiastki śladowe, niezbędne dla prawidłowego rozwoju tych roślin.

Chelaty metali ciężkich, wytworzone sposobem według wynalazku, można same np. w postaci 0,5—50% roztworów wodnych, stosować do sztucznego nawożenia. Przeważnie jednak stosuje się je razem ze znanymi nawozami sztucznymi, np. razem z mocznikiem, superfosfatem, solą potasową i/lub azotanem amonowym. Preparaty zawierające te chelaty metali ciężkich i znane nawozy sztuczne, mogą być ciekłe lub stałe i oprócz substancji czynnej mogą dodatkowo zawierać znane środki rozrzedzające i/lub pomocnicze. Jako środki pomocnicze wchodzi w rachubę np. substancje ograniczające przyczepność i środki dyspergujące.

Podane niżej przykłady objaśniają bliżej sposób według wynalazku.

Przykład I. Wytwarzanie bis-/soli potasowej/ N,N'-bis-/2-hydroksy-5-sulfobenzyl-/mocznika.

W kolbie o pojemności 1000 ml, zaopatrzonej w mieszadło i chłodnicę zwrotną, umieszcza się 426,42 g technicznej soli potasowej kwasu p-fenolosulfonowego i 400 ml wody. Po rozpuszczeniu substancji sprawdza się wartość pH tego roztworu i w razie potrzeby doprowadza odczyn 50% ługiem potasowym do wartości pH=6—7. Następnie do roztworu tego dodaje się 60 g mocznika, a po jego rozpuszczeniu dodaje się 167,25 g 37% formaliny. Mieszaninę reakcyjną utrzymuje się w ciągu 30 minut w temperaturze 30—60°C, po czym wartość pH tej mieszaniny doprowadza się do wartości 7,2—7,5 a mieszaninę ogrzewa się w ciągu 7 godzin w temperaturze wrzenia pod chłodnicą zwrotną. Następnie mieszaninę reakcyjną odparowuje się do sucha, otrzymując z wydajnością równą 90% wydajności teoretycznej bis-/sól potasową/ N,N'-bis-/2-hydroksy-5-sulfobenzyl-/mocznika o temperaturze topnienia 270°C z rozkładem. Zawartość azotu obliczona wynosi 5,51%, a znaleziona 5,41%.

Przykład II. Wytwarzanie bis-/soli magnezowej/ N,N'-bis-/2-hydroksy-5-sulfobenzyl-/mocznika.

W kolbie o pojemności 1000 ml, zaopatrzonej w mieszadło i chłodnicę zwrotną, umieszcza się 370,30 g soli magnezowej kwasu p-fenolosulfonowego i 400 ml wody. Otrzymaną mieszaninę ogrzewa w temperaturze 35—60°C do rozpuszczenia tej soli magnezowej, po czym do roztworu dodaje się 60 g mocznika a po jego rozpuszczeniu ewentualnie dodaje się 50% ług potasowy w celu

doprowadzenia odczynu do wartości pH=6—7. Następnie mieszaninę reakcyjną zadaje się 185,2 ml 37% formaliny, po czym całość utrzymuje się w ciągu 30 minut w temperaturze 35—60°C i wreszcie doprowadza się odczyn 50% ługiem sodowym do wartości pH=7,2—7,5. Mieszaninę tę ogrzewa się w ciągu 7 godzin w temperaturze wrzenia pod chłodnicą zwrotną, po czym odparowuje się ją do sucha. Z wydajnością równą 96% wydajności teoretycznej otrzymuje się bis-/sól magnezową/ N,N'-bis-/2-hydroksy-5-sulfobenzyl-/mocznika o temperaturze topnienia 254°C z rozkładem. Zawartość azotu obliczona wynosi 6,16% a znaleziona 6,07%.

Przykład III. Wytwarzanie bis-/soli potasowej/ N,N'-bis-/2-hydroksy-5-sulfobenzyl-/mocznika.

W kolbie o pojemności 1000 ml, zaopatrzonej w chłodnicę zwrotną, termometr, wkraplacz dozujący i mieszadło, umieszcza się 60 g mocznika i 200 ml wody, po czym dodaje się 164,5 g 37% formaliny. Odczyn ten mieszaniny doprowadza się 50% ługiem potasowym do wartości pH=7—8 i wówczas rozpoczyna się dodawanie technicznego kwasu p-fenolosulfonowego. Dozowanie prowadzi się tak, by temperatura mieszaniny nie przewyższała 60°C. Po dodaniu całej ilości kwasu p-fenolosulfonowego mieszaninę reakcyjną zadaje się 112,2 g stałego wodorotlenku potasowego, stale przy tym mieszając. Następnie mieszaninę reakcyjną odparowuje się. Z wydajnością równą 96,4% wydajności teoretycznej otrzymuje się bis-/sól potasową/ N,N'-bis-/2-hydroksy-5-sulfobenzyl-/mocznika o temperaturze topnienia 271°C z rozkładem. Zawartość azotu obliczona wynosi 5,51% a znaleziona 5,44%.

Przykład IV. Związek kompleksowy żelaza /III/ z bis-/solą potasową/ N,N'-bis-/2-hydroksy-5-sulfobenzyl-/mocznika.

1 mol wytworzonej według przykładu I substancji chelatotwórczej rozpuszcza się w 500 ml wody. Otrzymany roztwór ogrzewa się w temperaturze 40—70°C, po czym dodaje się roztwór 244,5 g /0,9 mola/ sześciowodzianu chlorku żelaza /III/. Mieszaninę reakcyjną utrzymuje się w ciągu 30 minut w temperaturze 40—60°C a otrzymany roztwór odparowuje się do sucha. Z wydajnością równą 95% wydajności teoretycznej otrzymuje się związek kompleksowy żelaza /III/ z bis-/solą potasową/ N,N'-bis-/2-hydroksy-5-sulfobenzyl-/mocznika, o temperaturze topnienia 203°C z rozkładem. Zawartość azotu obliczona wynosi 4,99% a znaleziona 4,83%.

Przykład V. Mieszany chelat utworzony z jonów żelaza /III/, miedzi /II/ oraz manganu /II/ z bis-/solą magnezową/ N,N'-bis-/2-hydroksy-5-sulfobenzyl-/mocznika.

1 mol wytworzonej według przykładu II substancji chelatotwórczej rozpuszcza się w 500 ml wody. Roztwór ogrzewa się w temperaturze 40—70°C. Następnie dodaje się roztwór 0,3 mola sześciowodzianu chlorku żelaza /III/, 0,3 mola pięciowodzianu siarczanu miedzi /II/ i 0,3 mola czterowodzianu siarczanu manganu /II/ w łącznie 500 ml wody ogrzanej do temperatury 70°C. Miesza-

ninę reakcyjną utrzymuje się w ciągu 30 minut w temperaturze 60—80°C, po czym odparowuje do sucha. Z wydajnością równą 97% wydajności teoretycznej otrzymuje się mieszany chelat o temperaturze topnienia 231°C z rozkładem. Zawartość azotu obliczona wynosi 5,07% a znaleziona 4,92%.

Przykład VI. Związek kompleksowy żelaza /II/ z N,N'-bis-/2-hydroksy-5-karboksybenzylo/-mocznikiem.

Postępuje się analogicznie jak w przykładzie I, lecz zamiast kwasu p-fenolosulfonowego stosuje się 232 g kwasu p-hydroksy-benzoesowy a do mieszaniny reakcyjnej dodaje się 300 ml metanolu. Otrzymaną substancję chelatowującą miesza się w temperaturze 40—70°C z wodnym roztworem 1 mola siedmiowodzianu siarczanu żelaza /II/. Mieszaninę reakcyjną utrzymuje się w ciągu 30 minut w temperaturze 60—80°C, po czym odparowuje ją do sucha. Z wydajnością równą 96% wydajności teoretycznej otrzymuje się związek kompleksowy żelaza /II/ z N,N'-bis-/2-hydroksy-5-karboksybenzylo/-mocznikiem o temperaturze topnienia 223°C z rozkładem. Zawartość azotu obliczona wynosi 7,05% a znaleziona 6,88%.

Przykład VII. Związek kompleksowy cynku z bis-/solą potasową/ N,N'-bis-/2-hydroksy-5-karboksybenzylo/-mocznika.

Postępuje się analogicznie jak w przykładzie I, lecz zamiast kwasu p-fenolosulfonowego stosuje się 308 g soli potasowej kwasu p-hydroksybenzoowego i do mieszaniny reakcyjnej dodaje się 300 ml metanolu. Otrzymaną substancję chelatowującą miesza się w temperaturze 40—70°C z wodnym roztworem 1 mola siedmiowodzianu siarczanu cynkowego. Mieszaninę tę utrzymuje się w ciągu 0,5 godziny w temperaturze 60—80°C, po czym odparowuje. Z wydajnością równą 94% wydajności teoretycznej otrzymuje się kompleksowy związek cynku z bis-/solą potasową/ N,N'-bis-/2-hydroksy-5-karboksybenzylo/-mocznika o temperaturze topnienia 229°C z rozkładem. Zawartość azotu obliczona wynosi 4,97% a znaleziona 4,81%.

Przykład VIII. Związek kompleksowy miedzi /II/ z N-/2-hydroksy-5-metylobenzylo/-N'-/2-hydroksy-5-karboksybenzylo/-mocznikiem.

Postępuje się analogicznie jak w przykładzie I, lecz zamiast kwasu p-fenolosulfonowego stosuje się 154 g kwasu p-hydroksybenzoowego i 107 g p-krezolu a do mieszaniny reakcyjnej dodaje się 300 ml metanolu. Otrzymaną substancję chelatowującą miesza się z roztworem 1 mola pięciowodzianu siarczanu miedzi /II/ w wodzie. Mieszaninę tę utrzymuje się w ciągu 0,5 godziny w temperaturze 60—80°C, po czym ją odparowuje się. Z wydajnością równą 90% wydajności teoretycznej otrzymuje się związek kompleksowy miedzi /II/ o temperaturze topnienia 169°C z rozkładem. Zawartość azotu obliczona wynosi 7,11% a znaleziona 7,02%.

Przykład IX. Mieszanina nawozu sztucznego:

94 części wagowe mocznika,
5 części wagowych chelatu według przykładu IV lub V

1 część wagowa sproszkowanych ługów posiarzynowych.

Składniki razem mieły się do postaci jednorodnego pudru. Z niego można sporządzać roztwory wodne.

Przykład X. Kompleksowa mieszanina nawozu sztucznego.

30 części wagowych superfosfatu,
20 części wagowych technicznego chlorku potasowego /soli potasowej/,
38 części wagowych azotanu amonowego,
2 części wagowe chelatu według przykładu V.

Składniki razem mieły się do postaci jednorodnej mieszaniny. Można je wprowadzać na rynek handlowy w postaci proszku lub w postaci zawiesiny.

Przykład XI. Kompleksowa mieszanina nawozu sztucznego:

30 części wagowych fosforanu monoamonowego,
40 części wagowych soli potasowej,
25 części wagowych mocznika,
5 części wagowych chelatu według przykładu V,

Składniki razem mieły się do postaci jednorodnej mieszaniny, którą można rozprowadzać w handlu jako proszek lub jako ciekłą kompozycję.

Przykład XII. Kompleksowa mieszanina nawozu sztucznego:

30 części wagowych superfosfatu,
30 części wagowych soli potasowej,
30 części wagowych mocznika,
10 części chelatu według przykładu V.

Przykład XIII. Zawierająca cynk mieszanina nawozu sztucznego:

20 części wagowych mocznika,
20 części wagowych soli potasowej,
30 części wagowych chelatu według przykładu VII.

Składniki razem mieły się jednorodnie i rozprowadza w handlu w postaci pudru lub w postaci ciekłej kompozycji.

Przykład XIV. W spółdzielni rolniczej „Postęp” w miejscowości Pacsa /Węgry/ przeprowadzono niżej omówione próby.

Jako substancje doświadczalne stosowano następujące substancje:

a/ Nawóz sztuczny, składający się z 97% wagowych mocznika i 3% wagowych mieszaniny o składzie:

składniki	% wagowe
związek kompleksowy żelaza /III/ z bis-/solą potasową/ N,N'-bis-/2-hydroksy-5-sulfobenzyllo/-mocznika	74,30
związek kompleksowy manganu /II/ z bis-/solą potasową/ N,N'-bis-/2-hydroksy-5-sulfobenzyllo/-mocznika	14,50
związek kompleksowy miedzi /II/ z bis-/solą potasową/ N,N'-bis-/2-hydroksy-5-sulfobenzyllo/-mocznika	0,04
związek kompleksowy cynku z bis-/solą potasową/ N,N'-bis-/2-hydroksy-5-sulfobenzyllo/-mocznika	0,07
$(\text{NH}_4)_2\text{MoO}_4$	0,01
H_3BO_3	11,08;
	oraz
b/ Środek porównawczy, a mianowicie ciekły nawóz Wuxal ^R /wytworzony przez firmę BASF,	

RFN/ zawierający 3% wagowych mikroelementów /a mianowicie Fe, Mn, Cu, Zn i Co/ w postaci chelatów z nieujawnioną substancją chelatotwórczą oraz podstawowe składniki — NPK.

Próby przeprowadzono na polu doświadczalnym o wielkości 110 ha a jako rośliny doświadczalne stosuje się kukurydzę /odmiany KE SC 360/. Wielkość pola traktowanego substancją doświadczalną względnie pola nie traktowanego wynosiła 30 ha.

Całe pole doświadczalne poddano nawożeniu podstawowemu /to jest nawożeniu przed przeprowadzeniem niżej opisanych prób/ w dawce 118 kg na 1 ha. 259 kg N na 1 ha i 193 kg K na 1 ha.

Nawozy określone w punktach a/ i b/ rozproszono drogą deszczowania nawożącemu w dniach 16 lipca 1977 r. i 31 lipca 1977 r. w dawce 8 kg/ha [50 litrów brzożki/ha].

Podczas określania wyników próby zmierzono następujące dane:

- 1/ stosunek długości kolb kukurydzianych okrytych ziarnem i długości całych kolb;
- 2/ ilość krzaków kukurydzy i kolb kukurydzianych.

Wyniki zestawiono w niżej podanej tablicy.

Tablica

	Kompozycja według wynalazku	Wuxal ^R	Sprawdzian
1	2	3	4
1/ Długość kolb kukurydzianych, w cm	18,95	20,20	21,14
Długość kolb kukurydzianych okrytych ziarnem, w cm	17,75	15,20	15,70
2/ Ilość krzaków kukurydzy, w tys. sztuk/ha	59	53	58
Ilość kolb kukurydzianych, w tys. sztuk/ha	70	69	61
3/ Plon zbioru w q/ha	70	69	61

Wyniki powyższe jednoznacznie dowiodły, że działanie kompozycji zawierającej chelatowe związki kompleksowe, jest korzystniejsze niż działanie nawozu o nazwie Wuxal^R.

Zastrzeżenia patentowe

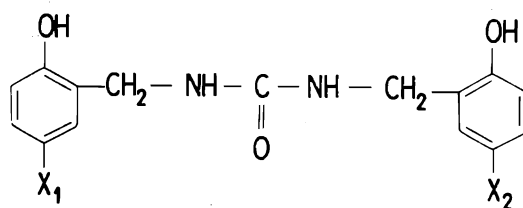
1. Sposób wytwarzania nowych pochodnych mocznika o ogólnym wzorze 1, w którym X_1 i X_2 niezależnie od siebie oznaczają proste lub rozga-

łązione rodniki alkilowe o 1—4 atomach węgla lub grupy o wzorze $-SO_3M$ lub $-COOM$, gdzie M stanowi atom wodoru, atom metalu alkalicznego, atom metalu ziem alkalicznych, grupę amoniową, monoetyloaminową, dwuetyloaminową lub trójetyloaminową, przy czym jeśli jeden z rodników X_1 lub X_2 oznacza rodnik alkilowy, to drugi ma inne znaczenie niż rodnik alkilowy, **znamienny tym**, że mocznik poddaje się reakcji z formaldehydem i ze związkami o ogólnych wzorach 2 i 3, w których X_1 i X_2 mają wyżej podane znaczenie, przy czym na 1 mol mocznika stosuje się 2—2,5 mola formaldehydu i w przypadku gdy we wzorach 2 i 3 $X_1 = X_2$ stosuje się 2—2,5 mola związku o ogólnym wzorze 2 lub 3, a w przypadku niejednakowych X_1 i X_2 stosuje się 1—1,3 mola związku o ogólnym wzorze 2 i 1—1,3 mola związku o ogólnym wzorze 3.

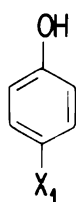
2. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że reakcję mocznika z formaldehydem i związkami o ogólnych wzorach 2 i 3 prowadzi się w środowisku wodnym, ewentualnie w obecności metanolu.

3. Sposób wytwarzania chelatów nowych pochodnych mocznika o ogólnym wzorze 4, w którym X_1 i X_2 niezależnie od siebie oznaczają proste lub rozgałęzione rodniki alkilowe o 1—4 atomach węgla lub grupy o wzorze $-SO_3M$ lub $-COOM$, gdzie M stanowi atom wodoru, atom metalu alkalicznego, atom metalu ziem alkalicznych, grupę amoniową, monoetyloaminową, dwuetyloaminową lub trójetyloaminową, przy czym jeśli jeden z rodników X_1 lub X_2 oznacza rodnik alkilowy, to drugi ma inne znaczenie niż rodnik alkilowy, a Me oznacza atom żelaza /II/, żelaza /III/, miedzi /II/, cynku, manganu /II/, kobaltu /II/ i/lub niklu /II/, **znamienny tym**, że mocznik poddaje się reakcji z formaldehydem i ze związkami o ogólnych wzorach 2 i 3, w których X_1 i X_2 mają wyżej podane znaczenie, przy czym na 1 mol mocznika stosuje się 2—2,5 mola formaldehydu i w przypadku gdy we wzorach 2 i 3 $X_1 = X_2$ stosuje się 2—2,5 mola związku o ogólnym wzorze 2 lub 3 a w przypadku niejednakowych X_1 i X_2 stosuje się 1—1,3 mola związku o ogólnym wzorze 2 i 1—1,3 mola związku o ogólnym wzorze 3, i otrzymany związek o ogólnym wzorze 1 poddaje się reakcji z 0,5—1 mola jednej lub więcej rozpuszczalnych w wodzie soli żelaza /II/, żelaza /III/, miedzi /II/, cynku, manganu /II/, kobaltu /II/ i/lub niklu /II/, w przeliczeniu na 1 mol związku o wzorze 1.

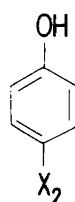
4. Sposób według zastrz. 3, **znamienny tym**, że reakcję związków o ogólnym wzorze 1 z solami metali ciężkich prowadzi się w środowisku wodnym, ewentualnie w obecności metanolu.



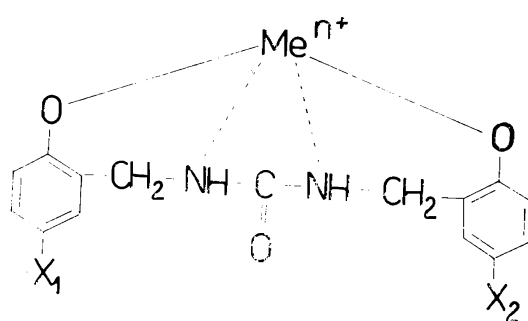
Wzór 1



Wzór 2



Wzór 3



Wzór 4