



(12)

BREVET DE INVENȚIE

(21) Nr. cerere: **a 2013 00426**

(22) Data de depozit: **03/06/2013**

(45) Data publicării mențiunii acordării brevetului: **30/08/2019** BOPI nr. **8/2019**

(41) Data publicării cererii:
29/08/2014 BOPI nr. **8/2014**

(73) Titular:
• **ROMCHIM PROTECT S.A., NR.288,**
COMUNA FILIPEȘTI, BC, RO

(72) Inventatori:
• **ONISCU CORNELIU, STR.SF.LAZĂR**
NR.1, BL.GHICA VODĂ, SC.1 B, ET.2, AP.7,
IAȘI, IS, RO;
• **ONISCU GABRIEL CORNELIU,**
STR. SF. LAZĂR NR.1, BL. GHICA VODĂ,
SC. 1 B, ET.2, AP.7, IAȘI, IS, RO;
• **NECULCEA ION, CALEA MOLDOVEI**
NR.219, BACĂU, BC, RO;
• **NECULCEA I. ION, CALEA MOLDOVEI**
NR.219, BACĂU, BC, RO

(56) Documente din stadiul tehnicii:
TROFIN A., ONISCU C., "THE
PRODUCTION INCREASE FOR
TOMATOES IN FIELD CROPS UNDER THE
INFLUENCE OF TREATMENTS WITH
GROWTH STIMULATORS", LUCRĂRI
ȘTIINȚIFICE, SERIA HORTICULTURĂ,
FACULTATEA DE HORTICULTURĂ, VOL.
54, IAȘI, 2011; TROFIN A., ONISCU C.,
"THE STUDY OF INFLUENCE OF BCO-4
SODIUM SALT BIO STIMULATOR ON
GERMINATION, ROOT, FORMATION,
GROWTH AND PRODUCTION AT TOMATO
PLANTS", ROMANIAN
BIOTECHNOLOGICAL LETTERS, NR. 4,
VOL. 14, PP. 4501-4510, 2009, RO 109646
B1

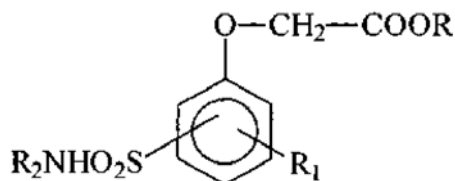
(54) **COMPOZIȚIE BIOSTIMULATOARE PENTRU CULTURI**
AGRICOLE, ȘI PROCEDEU DE OBTINERE



RO 129689 B1

1 Invenția se referă la o compoziție biostimulatoare pentru culturi agricole și la
procedeul de obținere al acesteia, din săruri ale acizilor R-fenoxiacetici sulfonamidați,
3 substanțe cu valoroase proprietăți biologice, ca stimulatori de creștere la plante, în amestec
omogen cu derivați biologic activi cu acțiune sinergică sau/și cu microelemente și
5 oligoelemente.

Derivații acizilor R-fenoxiacetici sulfonamidați au structura generală prezentată mai
7 jos:



13 în care R este un ion de litiu, sodiu, potasiu, amoniu, dimetilamoniu, dietilamoniu sau
procaină, R₁ este un atom de hidrogen, un atom de clor în pozițiile *orto*, *meta*, *para* sau o
15 grupare metil în poziția *orto* sau *para* față de oxigenul eteric, R₂ este un ion de litiu, sodiu sau
potasiu, iar compușii sinergici utilizați sunt nitrofenoli (*orto*-nitrofenol, *para*-
17 nitrofenol), novocaină, acetat de zinc sau ioni de zinc complexat cu EDTA sau acid citric, molibdat de
sodiu, compuși ai borului, eventual și sulfat de magneziu.

19 Se cunoaște acțiunea regulatoare de creștere a auxinelor naturale, precum acidul
indolilacetic, gibberelinele, citochinele, inhibitori naturali, cât și acțiunea regulatoare de
21 creștere a compușilor sintetici, precum acidul clorindolilacetic, acizii indolil 3- alchilcarboxilici
(acizii indolil propionici, indolil butirici), acizii alfa-naftil- și beta-naftiloxi-alchilcarboxilici, clor-
23 amino picolinici, clor-benzoici, clorfenoxi-alchilcarboxilici, utilizați în cultura plantelor agricole,
pomicultură, legumicultură (**G. Neamțu, F. Irimie, *Fitoregulatori de creștere*, Ed. Ceres,**
25 **București, 1991**).

27 Se cunosc, de asemenea, din cererea de brevet **JP 118493**, acizii clorfenoxiacetici
sulfonamidați, precum și sărurile acestora, din brevetul **RO 109646 B1**, sau esterii, amidele
și sulfonilureidele, din brevetul **RO 75522 B1**, care s-au dovedit a fi produse cu activitate
29 biologică ridicată în cultura plantelor agricole (grâu, rapiță, porumb, floarea soarelui, pomi
fructiferi, viță de vie, legume, sfeclă de zahăr etc.), medicamente ale sistemului nervos
31 central cu acțiune energizantă, anticonvulsivantă, antidepresivă, brevetele **RO 82051 B1** și
RO 110060 B1, sau mediatori chimici, **RO 103317 B1**.

33 De asemenea, au fost publicate studii privind efectele biostimulatoare ale sărurilor
acizilor fenoxiacetici sulfonamidați. Astfel, **Trofin, A., Oniscu, C., *The production increase***
35 ***for tomatoes in field crops under the influence of treatments with growth stimulators***,
Lucrări științifice vol. 54, seria Horticultură, Facultatea de Horticultură Iași, 2011, este
37 un studiu privind creșterea producției de tomate prin utilizarea unor regulatori de creștere din
clasa sulfonamidelor pentru care s-a folosit drept suport netoxic acidul fenoxiacetic. Compușii
39 testați au fost acidul 4-cloro, 2-sulfonamido fenoxiacetic, respectiv 2-cloro, 4-sulfonamido
fenoxiacetic, care a fost condiționat în prealabil ca sare de potasiu și sare dimetilamină.
41 Testele au avut în vedere stabilirea unui interval optim de diluție pentru inducerea efectului
de stimulare a creșterii. Au fost testate mai multe variante de tratament foliar, între care și
43 variante de aplicare a sărurilor BCO 4 K, respectiv BCO 4 DMA, în combinație cu zinc. Un
alt studiu, **Trofin, A., Oniscu, C., *The study of the influence of BCO-4 sodium salt bio***
45 ***stimulator on germination, root, formation, growth and production at tomato plants***,
Romanian Biotechnological Letters, vol. 14, nr. 4, 2009, pp. 4501-4510, a fost făcut
47 asupra efectelor biostimulatoare ale acidului 4-cloro, 2-sulfonamido-fenoxiacetic condiționat
ca sare de sodiu, asupra germinării, formării rădăcinilor și creșterii plantelor de tomate.

49 Lucrări de cercetare ulterioare au evidențiat un efect sinergic obținut prin utilizarea
unor combinații ale acizilor și derivaților acizilor fenoxiacetici sulfonamidați cu diferiți compuși
51 cu acțiune de reglare a creșterii și microelemente sau oligoelemente.

RO 129689 B1

Problema tehnică pe care o rezolvă invenția constă în identificarea componentelor și a rapoartelor de asociere ale acestora în compoziții biologice active pe bază de săruri ale unor derivați ai acizilor fenoxiacetici sulfonamidați în combinație cu compuși cu rol sinergic, compoziții utilizate ca stimulator de creștere a plantelor, în condiții de toxicitate minimă.

Compoziția biostimulatoare pentru culturi agricole, conform invenției, este constituită din 75...95% 4-clor-2-sulfonamido-fenoxiacetat de potasiu, până la 3,74% o-nitrofenolat de potasiu, până la 5,61% p-nitrofenolat de potasiu, până la 2,62% ioni de zinc, până la 1,87% ioni de molibden, până la 11,83% novocaină și o cantitate echivalentă de până la 1,2% bor din acid boric sau borat de sodiu.

Procedeele de obținere a unei compoziții biostimulatoare conform invenției constă în aceea că acidul 4-clor-2-sulfonamido-fenoxiacetic sub formă de sare de potasiu este tratat cu o-nitrofenolat de potasiu, respectiv, p-nitrofenolat de potasiu, în mediu apos sau alcoolic, după care se adaugă novocaină sau procaină și micro- și oligoelemente, de preferință, zinc, molibden, bor sub formă ionică, furnizați de compuși solubili în apă, cum ar fi, acetat de zinc, molibdat de amoniu sau ioni chelatați cu EDTA și acid boric, sub agitare, timp de 30...40 min, după care amestecul se prelucrează în mod corespunzător, rezultând un amestec omogen biologic activ.

Într-o variantă preferată, procedeul conform invenției constă în aceea că acidul 4-clor-2-sulfonamido-fenoxiacetic se dispersează în apă dedurizată la 25...30°C, se tratează cu o soluție apoasă 20% de hidroxid de potasiu, se adaugă o-nitrofenolat de potasiu și/sau p-nitrofenolat de potasiu, novocaină, micro- și oligoelemente, și se menține sub agitare timp de 30...40 min, după care masa de reacție se distilează azeotrop cu n-butanol, se răcește, se filtrează și se usucă.

Într-o altă variantă preferată, procedeul conform invenției constă în aceea că un amestec de acid 4-clor-2-sulfonamido-fenoxiacetic și o-nitrofenol și/sau p-nitrofenol se dizolvă în alcool etilic sau acetonă, după care se adaugă o soluție alcoolică de hidroxid de potasiu 15...20%, amestecul se menține sub agitare la 30...40°C timp de 30...35 min, după care se adaugă procaina și micro- și oligoelementele, iar în final masa de reacție se filtrează și se usucă.

Amestecului omogen de săruri ale acizilor clorfenoxiacetici sulfonamidați cu derivați cu acțiune sinergică, conform invenției, se obține, într-o primă variantă, prin tratarea, sub agitare continuă, la 22...25°C, în mediu apos, a acizilor clor-fenoxiacetici sulfonamidați cu hidroxid sau carbonat de sodiu, potasiu, litiu, amoniu, cu soluții apoase concentrate de dimetilamină, dietilamină sau novocaină, se continuă agitarea 30...40 min, după care tot sub agitare se adaugă soluțiile apoase de o-nitrofenolat de potasiu, p-nitrofenolat de potasiu și, în final, soluțiile apoase ale sărurilor organice sau anorganice care conțin micro- și oligoelementele necesare în formă ionică. Amestecul obținut se anhidrizează prin distilarea azeotropă a apei cu alcoolii cu formula $\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_n-\text{OH}$, unde n are valori de la 3 la 10, de preferință butanol, sau cu solvenți organici precum toluen, cloroform, diclormetan, iar masa solidă obținută se macină în mori cu bile, când rezultă un amestec solid cu o compoziție omogenă în toată masa. Soluția apoasă a amestecului obținut se poate anhidriza și prin liofilizare urmată de măcinare sau prin atomizare, în ambele cazuri rezultând compoziții omogene.

Într-o altă variantă de realizare a acestui procedeu, acizii clorfenoxiacetici sulfonamidați, împreună cu o-nitrofenol și p-nitrofenol, se dizolvă în alcool inferior, de preferință alcool etilic de 96%, după care se tratează stoichiometric cu soluție alcoolică de hidroxid de potasiu, sodiu sau litiu sub agitare timp de 20...30 min, când rezultă sărurile de sodiu, potasiu și litiu ale acizilor clorfenoxiacetici sulfonamidați și ale o- și p-nitrofenolilor, care se separă prin filtrare sau centrifugare, se usucă și, în final, se amestecă cu sărurile micro- și oligoelementelor într-o moară cu bile, rezultând amestecul omogen biologic activ.

RO 129689 B1

1 Procedeul, indiferent de varianta de lucru, conduce la obținerea compoziției omogene
de acizi clorfenoxiacetici sulfonamidați și compuși sinergici cu randamente de 95...97%.

3 Aplicarea invenției are ca rezultat obținerea unui amestec omogen cu remarcabile
proprietăți biostimulatoare de creștere pentru culturi agricole de cereale, porumb, sfeclă
5 zahăr, rapiță, floarea soarelui, sfeclă de zahăr, pomicultură, etc. De asemenea, amestecul
omogen obținut se caracterizează prin toxicitate redusă, acțiune fiziologică remarcabilă, fără
7 efecte poluante asupra mediului înconjurător și eficiență economică superioară.

9 Se dau, în continuare, exemple de realizare a amestecurilor omogene conform
invenției.

Exemplul 1

11 Într-un balon de 2 l, prevăzut cu agitator și termometru, se introduc 1200 ml apă
deionizată peste care se adaugă 0,076 mol (20,178 g) acid 4-clor-2-sulfonamido-
13 fenoxiacetic, se agită până se realizează o dispersie fină a acidului în apă, după care se
adaugă în porțiuni 0,076 mol (4,256 g) hidroxid de potasiu sub forma unei soluții apoase de
15 20% (21,28 g soluție) și se continuă agitarea timp de 20...25 min când rezultă o soluție
perfect clară de 4-clor-2-sulfonamido fenoxiacetat de potasiu. În continuare, sub agitare se
17 adaugă 0,0072 mol (1,00 g) *orto*-nitrofenolat de potasiu, 0,01 mol (1,39 g) *para*-nitrofenolat
de potasiu, 0,704 g acetat de zinc (corespunzător la 0,266 g zinc ionic) și 0,76 g molibdat de
19 sodiu (corespunzător la 0,3 g molibden ionic), și se continuă agitarea 10...12 min, obținându-
se în final o soluție apoasă clară. Peste această soluție se adaugă butanol și se distilează
21 azeotrop întreaga cantitate de apă. În toată această perioadă, agitarea este permanentă și
asigură obținerea de cristale fine. În final, masa de reacție se răcește și se filtrează (sau se
23 centrifughează), se spală pe filtru cu acetonă. Masa solidă se usucă și apoi se macină în
mori cu bile rezultând un amestec omogen. În mod similar se prepară și sărurile cu litiu,
25 sodiu, dimetilamină, dietilamină și procaină.

Exemplul 2

27 Într-un balon de 1 l prevăzut cu agitator, se introduc 700 ml alcool etilic, peste care
se adaugă, în porțiuni, 20 g acid 4-clor-2-sulfonamido-fenoxiacetic, agitând până la dizol-
29 varea acidului adăugat, apoi, continuând agitarea, se adaugă 1 g *orto*-nitrofenol, 1,39 g *para*-
nitrofenol și, în porțiuni mici, 25 g soluție de alcool etilic care conține 5 g hidroxid de potasiu.
31 Rezultă o suspensie care conține sărurile de potasiu formate. Se filtrează masa solidă
obținută, se usucă și se macină în mori cu bile împreună cu 0,7 g acetat de zinc și 0,75 g
33 molibdat de sodiu, rezultând în final amestecul omogen. În mod similar se obțin și
amestecurile cu litiu, sodiu, amine.

Exemplul 3

35 Într-un balon de 500 ml prevăzut cu agitator, termometru și refrigerent de reflux, se
37 introduc 250 ml acetonă, peste care se adaugă 20 g acid 4-clor-2-sulfonamido-fenoxiacetic,
1 g *o*-nitrofenol și 1,4 g *p*-nitrofenol, apoi, la temperatura de 35...40°C, se adaugă 25 ml
39 alcool etilic conținând 4,3 g hidroxid de potasiu și se continuă agitarea timp de 30 min. În
continuare, se adaugă sub agitare 6,5 g novocaină, 0,65 g acetat de zinc, 0,7 g molibdat de
41 sodiu, 0,5 g borat de sodiu și se continuă agitarea timp de 30 min pentru dispersarea
sărurilor în masa de reacție. În final, se recuperează acetona, iar masa de reacție solidă din
43 balon se filtrează, iar după uscare, rezultă compoziția solubilă în apă.

Exemplul 4

45 Se procedează ca la exemplul 1, dar se adaugă cantitate dublă de soluție de hidroxid
de potasiu 20% (42,4 g soluție) când rezultă sarea dublă a acidului 4-clor-2-sulfonamido-
47 fenoxiacetic în amestecul omogen final, fiind favorabilă pentru culturi cu necesități mari de
potasiu.

Exemplul 5

49 Se procedează ca la exemplul 2, dar se adaugă cantitate dublă de hidroxid de
51 potasiu, litiu, sodiu, amine, iar separarea se face prin procedeele descrise mai sus.

1. Compoziție biostimulatoare pentru culturi agricole, **caracterizată prin aceea că** este constituită din 75...95% 4-clor-2-sulfonamido-fenoxiacetat de potasiu, până la 3,74% o-nitrofenolat de potasiu, până la 5,61% p-nitrofenolat de potasiu, până la 2,62% ioni de zinc, până la 1,87% ioni de molibden, până la 11,83% novocaină și o cantitate echivalentă de până la 1,2% bor din acid boric sau borat de sodiu. 1
2. Procedeu de obținere a unei compoziții biostimulatoare definită în revendicarea 1, **caracterizat prin aceea că** acidul 4-clor-2-sulfonamido-fenoxiacetic sub formă de sare de potasiu este tratat cu o-nitrofenolat de potasiu, respectiv p-nitrofenolat de potasiu, în mediu apos sau alcoolic, după care se adaugă novocaină sau procaină și micro- și oligoelemente, de preferință zinc, molibden, bor, sub formă de ioni furnizați de compuși solubili în apă, cum ar fi acetat de zinc, molibdat de amoniu sau ioni de zinc chelatați cu EDTA și acid boric, sub agitare, timp de 30...40 min, după care amestecul se prelucrează în mod corespunzător, rezultând un amestec omogen biologic activ. 3
3. Procedeu de obținere a unei compoziții biostimulatoare conform revendicării 2, **caracterizat prin aceea că** acidul 4-clor-2-sulfonamido-fenoxiacetic se dispersează în apă dedurizată la 25...30°C, se tratează cu o soluție apoasă 20% de hidroxid de potasiu, se adaugă o-nitrofenolat de potasiu și/sau p-nitrofenolat de potasiu, novocaină, micro- și oligoelemente și se menține sub agitare timp de 30...40 min, după care masa de reacție se anhidriază prin distilare azeotropă cu n-butanol, se răcește, se filtrează și se usucă. 5
4. Procedeu de obținere a unei compoziții biostimulatoare conform revendicării 2, **caracterizat prin aceea că** un amestec de acid 4-clor-2-sulfonamido-fenoxiacetic și o-nitrofenol și/sau p-nitrofenol se dizolvă în alcool etilic sau acetonă, după care se tratează stoechiometric cu o soluție alcoolică de hidroxid de potasiu 15...20%, amestecul se menține sub agitare la 30...40°C timp de 30...35 min, după care se adaugă procaina și micro- și oligoelementele, iar în final masa de reacție se filtrează și se usucă. 7

