

P.- 35.985

Pos-11717 Sumitomo



344031

## Memoria descriptiva

para solicitar PATENTE DE INVENCION, en España por 20 años

a nombre de SUMITOMO CHEMICAL COMPANY, LTD.

entidad / ~~de nacionalidad~~ japonesa

con domicilio en 15, Kitahama-5-chome, Higashi-ku, Osaka, Ja  
pón.

por: "UN PROCEDIMIENTO PARA PRODUCIR UNA COMPOSICION DE DL-  
METIONINA", (Clase Internacional CO7c)



La presente invención se refiere a un procedimiento para producir una composición consistente en DL-metionina y sales cálcicas de ácido fosfórico. Más específicamente, la presente invención se refiere a un procedimiento para producir una composición consistente en DL-metionina y sales cálcicas de ácido fosfórico, que comprende formar una sal cálcica de DL-metionina, hidrolizando 5-beta-metilmercaptoetilhidantoína en presencia de hidróxido cálcico, o haciendo reaccionar DL-metionina con hidróxido cálcico, y neutralizar luego la sal cálcica de DL-metionina, con ácido fosfórico.

La DL-metionina se usa como ingrediente enriquecedor para alimentos para animales. Hasta ahora, el componente metionina de los alimentos para animales ha sido introducido como suplemento, usualmente, mediante harina de pescado, que es una fuente natural. Sin embargo, debido a la escasez de harina de pescado en los últimos años, se ha usado como sustituto la DL-metionina sintética. Sin embargo, en este caso es necesario añadir sales cálcicas de ácido fosfórico y torta de judías, a la DL-metionina, ya que esta última sola no puede sustituir a otros constituyentes eficaces de la harina de pescado.

La presente invención pretende proporcionar una composición consistente en DL-metionina y sales cálcicas de ácido fosfórico, todo de una vez, por el procedimiento de producir o refinar DL-metionina.

El procedimiento usual para producir DL-metionina, según se expone en la patente EE.UU. nº 2.557.920, comprende hidrolizar 5-beta-metilmercaptoetilhidantoína a temperatura elevada, bajo presión, usando álcali cáustico o

344031



carbonato alcalino; tratar la solución acuosa resultante, que contiene sal alcalina de DL-metionina, con un ácido tal como ácido clorhídrico o ácido acético; y separar la resultante sal alcalina de dicho ácido y la DL-metionina, por cristalización fraccionada.

5

Sin embargo, tal procedimiento usual, que implica una cristalización fraccionada, tiene los inconvenientes de que la operación de separar la DL-metionina de la sal alcalina es complicada, que la separación no se puede efectuar de forma suficientemente satisfactoria, y que la pureza y rendimiento de la DL-metionina obtenida son pequeños.

10

Para evitar tal operación complicada, se han propuesto varios procedimientos. Según uno de estos procedimientos, la sal alcalina de DL-metionina, obtenida de la forma descrita, es desalcalinizada con resina intercambiadora de iones, en vez de neutralizarla con ácido, y luego se cristaliza DL-metionina de la solución resultante. Según otro procedimiento, la 5-beta-metilmercaptoetilhidantoína es hidrolizada usando hidróxido de bario, como en la patente

15

20

25

30

ME.UU. nº 2.557.913, o usando hidróxido cálcico, como en J. Chem. Soc., 1952, págs. 3403-3409, se obtiene luego la sal de bario o sal cálcica de DL-metionina, y el bario o calcio combinados con la DL-metionina son separados de la solución acuosa, en forma de sal apenas soluble, tal como el carbonato, lo que es seguido por cristalización de la DL-metionina. Sin embargo, el primer método implica un cierto número de problemas respecto a la disposición de la DL-metionina unida a la resina, regeneración de la resina y vida de la resina en servicio, mientras que el último método tiene los inconvenientes de que, aunque la sal apenas soluble produ-

344031



cida como producto secundario puede ser separada de la solución con relativa facilidad, es difícil evitar completamente que la sal producto secundario se mezcle con la DL-metionina, y que haya alguna pérdida de DL-metionina debida a que parte de la DL-metionina se une a dicha sal producto secundario, y es eliminada junto con ella. Así, los procedimientos usuales para producir DL-metionina no son aún enteramente satisfactorios respecto a la separación de la sal producto secundario.

5  
10 Además, se requiere que la DL-metionina para uso en alimentos para animales sea proporcionada con gran pureza, lo que exige un refinado concienzudo. Sin embargo, la DL-metionina tiene los inconvenientes de que es apenas soluble en el agua que se usa normalmente como medio de refinado, y que tal operación de refinado requiere mucho trabajo.

15 Por tanto, un objeto de la presente invención es proporcionar un procedimiento para producir una composición de DL-metionina, que evita los inconvenientes de los procedimientos usuales, antes mencionados, y que permite producir o refinar DL-metionina de forma industrialmente ventajosa.

20 Otro objeto es proporcionar un procedimiento para producir una composición de DL-metionina particularmente adecuada como ingrediente para alimentos para animales, todo de una vez, en la síntesis o refinado de DL-metionina.

25 Para conseguir estos objetos, la presente invención proporciona un procedimiento para producir una composición de DL-metionina, que comprende formar sal cálcica de DL-metionina durante el procedimiento de producción o refinado de DL-metionina, y hacer reaccionar luego dicha sal cálcica

30  
**344031**

7 OCT.



de DL-metionina con ácido fosfórico, dando una composición consistente en DL-metionina y sales cálcicas de ácido fosfórico.

5 En la realización más preferible, la presente  
invención se aplica al procedimiento para producir DL-metio-  
nina, y la presente invención proporciona un procedimiento  
para producir una composición de DL-metionina, que compren-  
de hidrolizar 5-beta-metilmercaptoetilhidantoína en presen-  
cia de hidróxido cálcico, para formar la sal cálcica de DL-  
10 metionina, y hacer reaccionar dicha sal cálcica de DL-metio-  
nina con ácido fosfórico, para obtener una composición con-  
sistente en una mezcla de DL-metionina y sales cálcicas de  
ácido fosfórico. Empleando tal procedimiento, no solo se pue-  
de obtener de una sola vez una composición que es adecuada  
15 para ser usada en alimentos para animales, sino que también  
se puede perfeccionar drásticamente el rendimiento de la hi-  
drólisis de dicha hidantoína, así como el rendimiento de la  
recuperación de DL-metionina.

La presente invención es aplicable también al pro-  
20 cedimiento para refinar DL-metionina cruda. Concretamente,  
en este caso, se disuelve DL-metionina cruda en un medio  
acuosa, junto con hidróxido cálcico, para formar sal cálcica  
de DL-metionina, y después de refinar la solución de la  
sal cálcica de DL-metionina, tal como mediante carbono ac-  
25 tivo, dicha sal cálcica es neutralizada con ácido fosfórico,  
obteniéndose una mezcla de DL-metionina y sales cálcicas de  
ácido fosfórico. Según este método se puede disolver la DL-  
metionina con facilidad, en forma de sal cálcica, y por tan-  
to se puede efectuar la operación de refino con gran efica-  
30 cia.

344031



La presente invención, que ha sido esquematizada antes, se describirá a continuación con más detalle.

En el funcionamiento del procedimiento de la invención, lo primero que se forma es sal cálcica de DL-metionina. Un método preferible para conseguir esto consiste en hidrolizar 5-beta-metilmercaptoetilhidantoína en presencia de hidróxido cálcico. La hidrólisis se efectúa convenientemente en un medio acuoso tal como agua o alcohol acuoso, a temperatura de 130 a 250°C, preferiblemente de 150 a 220°C, y a presión de 2,7 a 44 atm, preferiblemente de 4,9 a 27 atm. El hidróxido cálcico se usa preferiblemente en cantidad de 1 mol o más, preferiblemente de 2 a 6 moles, por mol de hidantoína. Se ha averiguado que el rendimiento de la hidrólisis de hidantoína se hace mayor a medida que aumenta la cantidad de álcali usada en la reacción. Sin embargo, en relación con esto había la contradicción de - que el uso de álcali en cantidad grande, aunque era preferible para perfeccionar el rendimiento de la hidrólisis, presentaba desventajas económicas, debido a que aumenta correspondientemente la cantidad de sal producto secundario, innecesaria. Sin embargo, según el procedimiento de la presente invención, las sales cálcicas de ácido fosfórico que se producen como producto secundario se pueden usar como constituyentes de la composición de DL-metionina, de manera que se puede usar el compuesto cálcico en cantidad grande, sin que ello implique la desventaja económica antes mencionada, y por tanto se puede reforzar el rendimiento de la hidrólisis.

La hidrólisis está acompañada por generación de gases de amoníaco y dióxido de carbono. Estos gases pueden

344031



ser retirados del sistema de reacción durante la hidrólisis. Haciéndolo así, se puede reforzar el rendimiento de la hidrólisis. Sin embargo, en este caso se ha de observar que la concentración de la solución de reacción tiende a aumentar, debido en parte a que el medio de reacción se está evaporando junto con los gases que se están retirando, y la concentración excesivamente elevada de la solución de reacción causará reacciones secundarias que reducen el rendimiento de la hidrólisis. Para evitar la disminución de rendimiento causada por una cantidad insuficiente de medio de reacción durante la hidrólisis, es preferible usualmente efectuar la hidrólisis en presencia de 1,5 litros, o más, de medio de reacción, por mol de hidantoína empleado inicialmente, independientemente de que la hidrólisis se efectúe, o no, sacando del sistema de reacción los gases generados. Por otra parte, una cantidad excesivamente grande de medio de reacción tampoco es deseable, debido a que tal cantidad grande de medio de reacción hace que disminuya la velocidad de reacción, o provoca otras desventajas de funcionamiento. Por tanto, preferiblemente, la cantidad de medio de reacción es de aproximadamente 5 litros, como máximo, por mol de hidantoína empleado inicialmente.

Haciendo funcionar el procedimiento de la presente invención de la forma antes descrita, el rendimiento puede ser elevado hasta 90% o más, y en la mayoría de los casos hasta de 93 a 96%, fácilmente, en comparación con el rendimiento de 76% que se podría obtener por el procedimiento usual, en el que también se efectúa la hidrólisis usando hidróxido cálcico, y además se puede obtener una composición que contiene menor cantidad de impurezas.

344031

17 OCT



5 El otro método para formar sal cálcica de DL-metionina consiste en disolver una DL-metionina cruda e hidróxido cálcico, en un medio de refino. La DL-metionina cruda usada puede ser una que contenga, por ejemplo, impurezas colorantes y/o impurezas orgánicas, tales como polímeros, y que exija un refino para ser usada en la práctica. Como medio de refino se usa más preferiblemente agua, pero también se pueden usar alcoholes acuosos.

10 La sal cálcica de DL-metionina producida de la forma antes descrita se proporciona preferiblemente en forma de líquido. Cuando la sal cálcica es proporcionada en forma de suspensión o sólido, puede ser sometida a los procedimientos subsiguientes después de haber sido convertida al estado líquido, disolviéndola en agua, etc.

15 La solución de sal cálcica de DL-metionina así obtenida contiene frecuentemente amoníaco, carbonato o hidróxido amónico o cálcico, o impurezas orgánicas, que son introducidas durante el procedimiento de producción. Si sucede tal cosa, la solución de sal cálcica puede ser refinada de la forma descrita a continuación, antes de ser sometida a neutralización con ácido fosfórico. Concretamente, la solución de sal cálcica es filtrada para separar de ella las impurezas sólidas, y la torta formada es lavada con agua, según sea necesario, Como alternativa, las sustancias sólidas se pueden separar en la etapa de tratamiento con carbono activo, como se describirá. El filtrado y los lavados son combinados entre sí, y la solución combinada es descolorada por adición de un agente descolorante, con eliminación subsiguiente del agente descolorante, por filtración. Entre los agentes descolorantes son ilustrativos,

20  
25  
30

344031

17 OCT 1967



por ejemplo, el carbono activo y la greda.

La solución que ha sido refinada de la forma descrita, o una solución no refinada, que no necesite particularmente ser refinada, han de ser concentradas siempre que contengan amoníaco o carbonato amónico, con lo que se pueden eliminar casi completamente el amoníaco y la sal amónica. Tal concentración es deseable incluso cuando la solución no contiene compuestos sólidos. La concentración se puede efectuar a presión normal o bajo vacío. Se debe evitar el calentamiento de la solución a temperaturas altas durante periodos largos. Preferiblemente, la solución de sal cálcica de DL-metionina es concentrada hasta aproximadamente de 20 a 80% de la solución. Durante la concentración precipita ocasionalmente parte de la sal cálcica de DL-metionina, pero es innecesario separarla.

La solución o suspensión acuosa así obtenida, que contiene sal cálcica de DL-metionina, es neutralizada luego con ácido fosfórico hasta un pH de 2 a 8, preferiblemente de 4 a 6,5, para aislar la DL-metionina. En este caso, aunque la concentración del ácido fosfórico usado no está sujeta a restricciones específicas, es necesario usar uno que tenga la mayor pureza posible. Esta neutralización se puede efectuar añadiendo la solución o suspensión antes mencionadas al ácido fosfórico, o viceversa. La temperatura a que se efectúa la neutralización no está particularmente restringida, pero para evitar el posible deterioro de la DL-metionina es recomendable abstenerse de usar temperaturas mayores de 100°C. También es recomendable efectuar la neutralización con agitación, con el fin de evitar que la temperatura se eleve excesivamente en áreas locales, así co

344031



5 mo de dispersar las sales cálcicas sólidas de ácido fosfórico. También se puede enfriar la mezcla, para eliminar el calor de neutralización, o bien, por el contrario, calentarla para facilitar en cualquier medida la manipulación de la suspensión. El ácido fosfórico se debe añadir de tal manera que sea dispersado en la solución lo más uniformemente posible.

10 Una vez completada la neutralización de la forma descrita, se producen la DL-metionina y sales cálcicas de ácido fosfórico. Dichas sales cálcicas de ácido fosfórico comprenden fosfato cálcico, fosfato de calcio e hidrógeno, y fosfato de calcio dihidrógeno.

15 De la suspensión así formada se obtiene una mezcla de DL-metionina y sales cálcicas de ácido fosfórico, concentrando más dicha suspensión para formar una suspensión mixta de ambos compuestos, y separando luego dicha suspensión mixta. Más preferiblemente, la mezcla de ambos compuestos se obtiene concentrando la suspensión hasta formar un sólido. La composición mixta resultante se seca subsiguientemente, y se pulveriza según se requiera. Es particularmente importante que no se deje elevar excesivamente la temperatura de la suspensión, durante las operaciones de concentrar la suspensión y secar la mezcla obtenida. Por ejemplo, cuando la suspensión es concentrada y secada usando un secador tipo acanalado, o aparato similar, la temperatura del medio de calentamiento usado debe ser menor de 150°C, preferiblemente menor de 120°C, según el periodo de calentamiento. La concentración se puede efectuar a la presión normal, y evidentemente es preferible efectuar la concentración bajo vacío, para poder re

20

25

30

344031



ducir lo más posible la temperatura de calentamiento. Como alternativa, la suspensión se puede secar en un breve periodo, con gran eficacia, empleando un secador por pulverización. Es ventajoso el uso del secador por pulverización, ya que se puede obtener fácilmente una composición particularmente homogénea, y no es necesario pulverizar la composición de producto. En algunos casos, la mezcla de DL-metionina y sales cálcicas de ácido fosfórico se puede obtener en forma de suspensión o mezcla húmeda, en vez de sólido, que se pueden usar fácilmente como tales en alimentos para animales.

Como se puede entender por la descripción anterior, según el procedimiento de la invención se pueden obtener DL-metionina y sales cálcicas de ácido fosfórico, en mezcla, y no individualmente, de manera que se puede eliminar la operación de separación de la sal producto secundario, necesaria según los procedimientos usuales para producir DL-metionina, y por tanto se puede perfeccionar notablemente la relación de recuperación de DL-metionina,

La clase de sales cálcicas de ácido fosfórico producidas depende del pH a que se llegue en la operación de neutralización. Por ejemplo, cuando la solución de sal cálcica de DL-metionina se neutraliza a un pH de 4 a 6,5, que es el caso preferible en el procedimiento de la invención, se produce principalmente fosfato de calcio e hidrógeno, y se obtiene una composición que contiene aproximadamente de 0,5 a 7,0 partes en peso de fosfato de calcio e hidrógeno ( $\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ) por cada parte en peso de DL-metionina. Desde luego, es posible obtener una composición de DL-metionina que contenga más sales cálcicas de ácido

344031

17 OCT.



fosfórico, según se requiera, usando mayores cantidades de hidróxido de calcio y ácido fosfórico, o aumentar el contenido de calcio añadiendo subsiguientemente sales cálcicas de ácido fosfórico a la composición obtenida.

5                   La composición producida según la presente invención se puede mezclar con torta de judías, u otros productos, proporcionando un alimento excelente para animales. Si solo se mezcla DL-metionina con otros constituyentes del alimento para animales, es difícil producir una mezcla  
10 homogénea, debido a que la cantidad de DL-metionina a añadir es relativamente pequeña. Sin embargo, dado que la DL-metionina se obtiene según la presente invención en mezcla con sales cálcicas de ácido fosfórico, su mezclado con otros constituyentes del alimento para animales se puede  
15 conseguir con gran facilidad.

A continuación se ilustrará el procedimiento de la presente invención mediante los siguientes ejemplos, pero se ha de entender que la presente invención no está restringida a solo los ejemplos que se presentan a continuación.  
20

#### Ejemplo 1

En un autoclave de 2 litros provisto de agitador electromagnético se cargaron 0,4 moles de 5-beta-metilmercaptoetilhidantoína refinada, 1500 ml de agua, y 1,2 moles  
25 de hidróxido cálcico, y la reacción se efectuó durante 60 min a temperatura de 155°C. Durante la reacción se retiraron continuamente los gases generados, de manera que se man

344031

17 OCT



tuviese a  $5 \text{ kg/cm}^2$  la presión en el autoclave, Una vez com-  
pletada la reacción, el producto de reacción fué enfriado  
y retirado del autoclave, y pesó 1607 g. El producto de  
reacción obtenido en estado de suspensión fué cargado en  
5 un matraz de 2 litros, y fué concentrado bajo vacío, a -  
temperatura de  $80^\circ\text{C}$  o menos, hasta que su volumen se redu-  
jo a la mitad, para eliminar así el contenido de amoníaco.  
Se añadió al concentrado obtenido 62% en peso de ácido fos-  
fórico acuoso, y se neutralizó hasta un pH igual a 5,5,  
10 con agitación suficiente. Después, la suspensión resultan-  
te fué concentrada de nuevo, y secada, bajo vacío, a tem-  
peratura de  $80^\circ\text{C}$  o menos, con lo que se obtuvieron 266 g  
de un producto que era un sólido ligeramente amarillento.  
Una parte del sólido fué extraída con agua caliente para  
15 ser analizada, y el resultado del análisis mostró que el  
sólido contenía 21,7% en peso de DL-metionina, y el rendi-  
miento de DL-metionina, basado en la hidantoina, fué 96,8%.

También se halló que el contenido de CaO en el  
producto sólido era 25,2% en peso, el contenido de  $\text{P}_2\text{O}_5$   
20 era 32,0% en peso, y la relación en peso entre  $\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$   
y DL-metionina era 3,65.

#### Ejemplo 2

Se hicieron reaccionar 0,4 moles de beta-metil-  
mercaptopropionaldehído con ácido cianhídrico y bicarbona-  
25 to amónico, de forma conocida, para dar una solución que  
contenía 5-beta-metilmercaptoetilhidantoina. Se añadió -  
agua a la solución, hasta llegar a 1500 g, y luego fué car-

344031



17

gada en un autoclave de 2 litros, con agitador, al que se  
añadió 1,0 mol de hidróxido cálcico, y la reacción se efec-  
tuó durante 30 min a una temperatura de 160°C. Durante la  
reacción, los gases generados fueron retirados continua-  
5 mente, de manera que se mantuviese la presión a 6,5 kg/cm<sup>2</sup>.  
Una vez completada la reacción, el producto de reacción  
fué enfriado para reducir la presión, y fué retirado del  
autoclave. La suspensión obtenida pesó 1522 g. La suspen-  
sión fué filtrada para eliminar de ella los sólidos, y la  
10 torta resultante fué lavada dos veces con 50 g de agua.  
Los lavados fueron combinados con el filtrado, y se descó-  
loró por adición de 2 g de carbón activo, con agitación.  
Luego se separó el carbón activo, por filtración, y se la-  
vó con 30 ml de agua. El agua de lavado fué combinada con  
15 el filtrado, y se concentró en un matraz, bajo vacío, a  
temperatura de 80°C o menos, hasta que se redujo el volu-  
men hasta aproximadamente 1/3. La suspensión así obtenida  
fué neutralizada con 90% en peso de ácido fosfórico acuoso,  
hasta un pH igual a 5,8, durante el cual periodo precipitó  
20 gran cantidad de sales cálcicas de ácido fosfórico, compues-  
ta principalmente por fosfato de calcio e hidrógeno. La  
suspensión fué concentrada más, bajo vacío, a temperatura  
no mayor de 80°C, hasta que se secó sustancialmente forman-  
do un sólido, y luego se secó el sólido en un secador a  
25 80°C. El sólido así obtenido pesó 97,3 g, y su color era  
casi blanco. El análisis mostró que el sólido contenía -  
57,6% en peso de DL-metionina. Es decir, el rendimiento de  
DL-metionina, basado en el beta-metilmercaptopropionalde-  
hído fué 94,0%. El sólido contenía también 14,1% en peso  
30 de CaO y 17,9% en peso de P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>. La relación en peso entre

344031

CaHPO<sub>4</sub>.2H<sub>2</sub>O y DL-metionina fué 0,734.



### Ejemplo 3

5                    Se suspendieron en 100 g de agua 50 g de DL-me-  
tionina cruda que contenía 82,3% en peso de DL-metionina,  
3,8% en peso de impurezas orgánicas, 0,8% en peso de sul-  
fato sódico y 13,1% en peso de agua. Se añadieron a la sus-  
pensión obtenida 12 g de hidróxido cálcico y 2 g de carbo-  
no activo, y se calentó hasta 50°C con agitación. Después  
10 de efectuar la reacción durante 30 min, la mezcla fué fil-  
trada, con lo que se obtuvo un filtrado amarillo transpa-  
rente. La torta resultante fué lavada concienzudamente tres  
veces con 10 g de agua, y los lavados fueron combinados -  
con el filtrado. Se añadió gota a gota a la solución com-  
binada 90% en peso de ácido fosfórico acuoso, para llevar  
15 el pH hasta 5,0, mientras se agitaba suficientemente la so-  
lución. Se efectuó la agitación suficiente debido a que du-  
rante la neutralización precipitó gran cantidad de sales  
cálcicas de ácido fosfórico, compuesta principalmente por  
fosfato de calcio e hidrógeno. Después, la solución obte-  
nida fué secada en un secador de vacío, a 80°C. El sólido  
20 resultante pesó 66,4 g, y contenía 61,8% en peso de DL-me-  
tionina (siendo la relación de recuperación igual a 99,8%),  
11,8% en peso de CaO y 15,3% en peso de P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>. La relación  
en peso entre CaHPO<sub>4</sub>.2H<sub>2</sub>O y DL-metionina fué 0,585.

25                    La presente solicitud que corresponde a la pre-  
sentada en Japón, el 11 de Agosto de 1.966, con el número  
52.982/66, se acoge a los beneficios del artículo 51 del  
vigente Estatuto sobre Propiedad Industrial.

344031

N O T A



Los puntos de invención propia y nueva que se presentan para que sean objeto de esta solicitud de Patente de Invención en España, por VEINTE años, son los siguientes:

5

1.- Un procedimiento para producir una composición de DL-metionina, que comprende formar sal cálcica de DL-metionina durante el procedimiento de producir o refinar DL-metionina, y hacer reaccionar dicha sal cálcica de DL-metionina con ácido fosfórico, dando una composición consistente en DL-metionina y sales cálcicas de ácido fosfórico.

10

2.- Un procedimiento para producir una composición de DL-metionina, que comprende hidrolizar 5-beta-metilmercaptoetilhidantoína en un medio acuoso, en presencia de hidróxido cálcico, para formar sal cálcica de DL-metionina, y hacer reaccionar dicha sal cálcica de DL-metionina con ácido fosfórico, dando una composición que contiene DL-metionina y sales cálcicas de ácido fosfórico.

15

3.- Un procedimiento para producir una composición de DL-metionina, que comprende disolver DL-metionina cruda en un medio acuoso, junto con hidróxido cálcico, y, después de refinar la solución obtenida, añadir a dicha solución ácido fosfórico, para dar una composición consistente en DL-metionina y sales cálcicas de ácido fosfórico.

20

25

4.- Un procedimiento según la reivindicación 1,

**344031**



donde la sal cálcica de DL-metionina se hace reaccionar con ácido fosfórico hasta un pH comprendido entre 2 y 8.

5.- Un procedimiento para producir una composición de DL-metionina.

5

Tal y como se ha descrito en la Memoria que antecede y para los fines que se han especificado.

Esta memoria consta de diecisiete hojas escritas a máquina por una sola cara.

Madrid. 17 OCT 1962

P.A.

*[Handwritten signature]*  
Director de Estudios  
del Instituto

344031

10-x-67

PBG.