



Cas 3a-2917/GG 333

372938

SECCION TECNICA
CLASIFICACION I. P. C.
CLASE <u>C-07</u> <u>A-01</u>
SUBCLASE <u>F</u> <u>N</u>

P A T E N T E
D E
I N V E N C I O N

por "UN PROCEDIMIENTO PARA LA PREPARACION DE UN QUELATO METALICO", a favor de la firma suiza AGRIPAT, S.A., residente en BASILEA (Suiza)

= . =

MEMORIA DESCRIPTIVA

Este invento se refiere a un método mejorado para la producción, con rendimiento extremadamente alto, de quelatos sódicos o potásicos de metal polivalente, por un procedimiento que implica hacer reaccionar, a temperatura

5. entre unos 80°C y unos 110°C: (a) tetraacetoniitrilo de etilendiamina con (b) una solución acuosa de hidróxido sódico y potásico y (c) un óxido metálico, un hidróxido metálico o una sal metálica.

Los quelatos metálicos así obtenidos son compuestos

10. de valor comercial, que se emplean para corregir deficiencias de los oligoelementos en las plantas o como micronutrientes para las plantas. Los quelatos pueden aplicarse



372938

a las plantas en forma seca o líquida por los procedimientos convencionales y se usan en cantidades hasta unas 10 libras por acre o en solución al 1% aproximadamente o en soluciones todavía más concentradas.

5. En el pasado, se ha preparado un quelato típico, el etilendiamin-tetraacetato disódico de zinc ($\text{EDTA Na}_2\text{Zn}$), haciendo reaccionar primeramente etilendiamina (EDA) con HCN y formaldehído, para obtener el tetranitrilo; este último compuesto se hacía reaccionar luego con un metal
10. alcalino, como hidróxido sódico o potásico, para obtener etilendiamin-tetraacetato tetrasódico y tetrapotásico. La etapa siguiente de la síntesis implicaba mezclar y hacer reaccionar cantidades estequiométricas de ácido tetraacético de etilendiamina (EDTA), óxido de zinc o carbonato de
15. zinc y una solución de etilendiamin-tetraacetato tetrasódico ($\text{Na}_4\text{ EDTA}$). En esta última etapa, se preparaba primeramente ácido tetraacético de etilendiamina acidificando una solución de tetraacetato tetrasódico de etilendiamina con un ácido mineral (como, por ejemplo, ácido sulfúrico
20. o clorhídrico), para formar una solución de sulfato sódico o cloruro sódico (o de sulfato potásico o cloruro potásico) y un precipitado insoluble de ácido tetraacético de etilendiamina. Luego se separaba dicho sólido de la solución de sal sódica, por medios convenientes, y se le lavaba para
25. eximirlo de la solución salina adherida. Seguía a esto la reacción del ácido tetraacético de etilendiamina con tetraacetato tetrasódico de etilendiamina y óxido de zinc o car-

372938



bonato de zinc, para formar el producto deseado, o sea el etilendiamin-tetraacetato disódico de zinc. Las citadas reacciones están representadas por las ecuaciones siguientes:

- (1) $\text{EDA} + 4\text{HCN} + 4\text{HCHO} \rightarrow (\text{NC-CH}_2)_2\text{-N-CH}_2\text{-CH}_2\text{-N(CH}_2\text{-CN)}_2$
5. (2) $(\text{NC-CH}_2)_2\text{-N-CH}_2\text{-CH}_2\text{-N(CH}_2\text{-CN)}_2 + 4\text{NaOH} \rightarrow \text{NaEDTA-4NH}_3$
- (3) $\text{Na}_4\text{EDTA} + 2\text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow \text{EDTA} + 2\text{Na}_2\text{SO}_4$
- (4) $\text{EDTA} + \text{Na}_4\text{EDTA} + 2\text{ZnO} \rightarrow 2 \text{EDTA Na}_2\text{Zn} + 2\text{H}_2\text{O}$

10. Utilizando el procedimiento anterior, se obtenía etilendiamin-tetraacetato disódico de zinc en forma de una solución concentrada y, si se deseaba un producto sólido, se evaporaba el agua de la solución por procedimientos convencionales, como por ejemplo, el uso de un secador de tambor o un secador de pulverización.

15. Las reacciones indicadas antes demuestran que por cada molécula de zinc quelado se formaba una molécula de sulfato sódico y cuatro moléculas de hidróxido sódico y se utilizaba una molécula de ácido sulfúrico. Además, era necesario preparar el tetraacetónitrilo de EDA, hidrolizarlo con cáutico para obtener etilendiamin-tetraacetato tetra-
20. sódico, hacer reaccionar la mitad de este material con ácido para formar el EDTA, aislar este ácido y luego eximirlo de las impurezas. Una mezcla de cantidades iguales de EDTA y Na_4EDTA producía la solución de EDTA Na_2 , que se quelaba con ZnO para formar el respectivo $\text{EDTA Na}_2\text{Zn}$.

372938



- De acuerdo con el invento que ahora se expone, se obtienen quelatos metálicos con rendimiento extremadamente alto por un procedimiento bastante sencillo, práctico y muy barato, que implica hacer reaccionar tetraacet-
5. nitrilo de etilendiamina con una solución de hidróxido sódico o potásico y un óxido metálico, un hidróxido metálico o una sal metálica. Utilizando este procedimiento, el producto deseado se obtiene en una sola etapa (siguiendo a la preparación del tetraacetónitrilo de etilendiamina) y
10. se evitan todas las desventajas del procedimiento de la práctica anterior que se ha descrito antes. Además, a causa de su sencillez, este procedimiento se adapta idealmente para la producción comercial o en gran escala.

- Asi pues, con el uso de este procedimiento no solo
15. se obtienen ahorros considerables en el empleo de los reactivos químicos de partida, o sea la reducción de la cantidad de hidróxido sódico o potásico utilizado y la eliminación de la necesidad de ácido mineral, sino que además se obtiene un modo operatorio sencillo y económicamente factible, con el cual el producto deseado se obtiene directamente.
- 20.

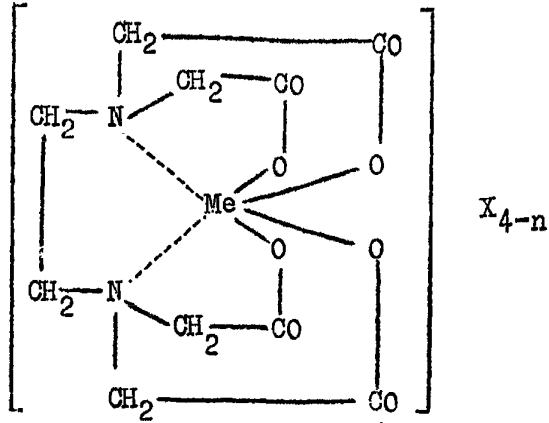
- Según este invento, se hace reaccionar tetraacetónitrilo de etilendiamina con hidróxido sódico o potásico y un óxido metálico, un hidróxido metálico o una sal metálica, para producir, con gran rendimiento, el quelato
25. metálico deseado.

372938



El quelato metálico que se obtiene en este procedimiento está representado por la fórmula presunta

5.



en la que

10. Me es calcio, cobre, hierro, níquel, o balto, magnesio, manganeso o zinc;
n es 2 o 3 y
X es sodio o potasio.

15. De los óxidos metálicos divalentes que se han citado, se prefiere el óxido de zinc.

20. El procedimiento se lleva a cabo a temperatura entre unos 80°C y unos 110°C; la temperatura de reacción preferida es la de 85°C aproximadamente. Dentro de dicha gama de temperatura, el tetraacetonitrilo de etilendiamina empieza a hidrolizarse y la hidrólisis se acompaña de desprendimiento de amoníaco. El curso de la reacción puede



372938

seguirse titulando con un ácido mineral (como, por ejemplo, ácido clorhídrico o sulfúrico) el amoníaco desprendido.

Para facilitar la eliminación completa del amoníaco, se hace burbujear por la mezcla reaccional aire o un gas inerte al final de la reacción.

5. Según los reactivos que se emplean y la temperatura de la reacción, ésta se produce generalmente en un período de tiempo que varía entre unos 10 y 600 minutos.

10. Se prefiere, pero no es esencial, que la reacción se lleve a cabo en atmósfera inerte (como, por ejemplo, atmósfera de nitrógeno) y se ha comprobado que esto reduce al mínimo o evita las reacciones oxidativas indeseables.

15. Representantes típicos de los óxidos metálicos, los hidróxidos metálicos o las sales metálicas que se usan en este procedimiento son, por ejemplo, el óxido de cobre, el óxido de manganeso, el óxido de zinc, el hidróxido de calcio y las sales de los metales divalentes o trivalentes como las sales de ácido mineral, por ejemplo cloruro de cobalto, cloruro de manganeso, cloruro férrico, sulfato cálcico y sulfato magnésico.
20. Se prefieren las sales de ácido mineral. Entre ellas, las preferidas son las sales de ácido mineral solubles en agua.

25. Generalmente, el tetraacetonitrilo de etilendiamina y el óxido metálico, hidróxido metálico o sal metálica se usan en cantidades equimolares y se prefiere normalmente

372938



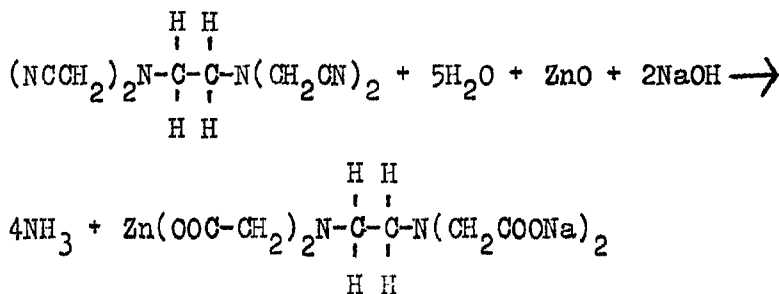
que sea de 0,5 a 1,0 moles aproximadamente. En cuanto a la cantidad de hidróxido sódico o potásico utilizada, preferentemente como mínimo, debe ser a lo menos el doble de la cantidad de tetraacetónitrilo de etilendiamina o de óxido metálico, hidróxido metálico o sal metálica y generalmente, cuando se usa 0,5 moles de dichos reactivos, se utiliza ordinariamente 1,0 mol de hidróxido sódico o potásico para efectuar la reacción.

5.

10.

En una modalidad específica del invento, se hace reaccionar tetraacetónitrilo de etilendiamina con una solución de hidróxido sódico y óxido de zinc sólido, en polvo, en las proporciones que muestra la ecuación simplificada siguiente:

15.



para obtener el producto de quelato de zinc.

20.

Los ejemplos no limitativos que siguen se usan para ilustrar el procedimiento del invento. A menos que se advierta otra cosa, las partes se entienden en peso y las temperaturas en grados centígrados.



372938

EJEMPLO 1

- En un matraz de fondo redondo se cargaron 109 g (0,5 moles) de tetraacetónitrilo de etilendiamina, 80 g (1 mol) de hidróxido sódico (al 50%) y 435 g de agua y se calentó la mezcla con agitación vigorosa. A 85°C, el nitrilo empezó a hidrolizarse y se absorbió el amoníaco y se le tituló con ácido clorhídrico. Al cabo de 10 minutos, la hidrólisis estaba avanzada hasta el punto de formarse una solución límpida y entonces se añadieron 41,0 g (0,5 moles) de óxido de zinc. Veinte minutos más tarde el desprendimiento de amoníaco se volvió lento y entonces se hizo burbujear aire por la mezcla reaccional, con el fin de facilitar la eliminación del amoníaco. Se obtuvo una solución límpida, de color amarillo. Con el secado se obtuvo con rendimiento del 86%, etilendiamino-tetraacetato disódico de zinc, en forma de un polvo de color ligeramente amarillo.
- 5.
- 10.
- 15.

- Siguiendo el procedimiento que se ha descrito antes, con la excepción de substituir el óxido de zinc por óxido de cobre y utilizar 0,5 moles de dicho óxido de cobre, se obtuvo el respectivo compuesto de quelato de cobre.
- 20.

EJEMPLO 2

- En un matraz de fondo redondo se cargaron 109 g (0,5 moles) de tetraacetónitrilo de etilendiamina, 82 g (1,0 mol) de hidróxido sódico (al 50%) y 435 g de agua y
- 25.



372938

- se calentó la mezcla con agitación enérgica. A temperatura entre 85°C y 94°C, se observó desprendimiento de amoníaco, lo que fue confirmado por la titulación con ácido sulfúrico. Al cabo de 5 minutos, la hidrólisis estaba suficientemente avanzada y se añadieron 39,0 g (0,5 moles) de hidróxido de calcio. Para facilitar el desprendimiento del amoníaco, se hizo burbujear aire a través de la mezcla reaccional. Luego se diluyó la mezcla con agua, se hirvió y se filtró en caliente. El producto, etilendiamino-tetraacetato disódico de calcio, se obtuvo con rendimiento de 97,3%.
- 5.
- 10.

EJEMPLO 3

- En un matraz de fondo redondo y 1 litro de capacidad, provisto de agitador, termómetro y electrodo de pH, se cargaron 109 g de tetraacetoniitrilo de etilendiamina, 40 g de hidróxido sódico (al 50%) y 460 g de agua. Después de calentar hasta 85°C, en cuyo punto el compuesto de nitrilo entró en disolución, el pH empezó a decaer y se desprendió amoníaco. Cuando el pH de la mezcla hubo llegado a 9,5, se añadió una solución de cloruro férrico (136 g de $\text{FeCl}_3 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$; 0,5 moles) al mismo tiempo que hidróxido sódico para mantener el pH entre 9,0 y 9,5. Se inició la insuflación de aire para acelerar el desprendimiento del amoníaco y se obtuvo, con rendimiento del 60%, etilendiamino-tetraacetato sódico de hierro.
- 15.
- 20.

372938



EJEMPLO 4

- En un matraz de fondo redondo y 2 litros de capacidad, provisto de agitador, termómetro, embudo de goteo de 250 cc y condensador de reflujo, se depositaron 109 g de tetraacetónitrilo de etilendiamina, 80 g de hidróxido sódico (al 50%) y 675 g de agua. Después de calentar la mezcla hasta 85°C (momento en que el nitrilo entró en disolución y se inició el desprendimiento de amoníaco), se instilaron en la solución hidrolizante 119 g de $\text{CoCl}_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ disueltos en agua y se mantuvo la solución a temperatura entre 85°C y 95°C. Terminada la instilación de la solución de CoCl_2 (que duró aproximadamente 40 minutos), se aumentó la temperatura hasta la de reflujo y se introdujo bajo la superficie una corriente de nitrógeno para acelerar el desprendimiento de amoníaco. Al cabo de 250 a 300 minutos remitió el desprendimiento de amoníaco, que fue seguido por absorción y acidificación con ácido sulfúrico, y se obtuvo con rendimiento del 86% EDTANa_2CO .

20. Siguiendo el procedimiento que acaba de describirse, salvo la substitución del cloruro de cobalto por 0,5 moles de cloruro de níquel, se obtuvo el respectivo compuesto de quelato de níquel.



372938

EJEMPLO 5

- En un matraz de fondo redondo de cinco cuellos y dos litros de capacidad, provisto de agitador, termómetro, embudo de goteo de 250 cc, admisión de gas y condensador de reflujo, se depositaron 110 g de tetraacetoni-trilo de etilendiamina, 80 g de hidróxido sódico (al 50%) y 460 g de agua. Después de calentar la mezcla hasta 85°C, momento en que el nitrilo entró en disolución y se inició el desprendimiento de amoníaco, se puso en marcha una corriente de gas inerte y se instilaron en la corriente hidrolizante, que se mantuvo entre 85°C y 95°C, 100 g de $MnCl_2 \cdot 4 H_2O$ disueltos en agua. Una vez terminada la instilación de la solución de $MnCl_2$ (la cual requirió unos 30 minutos), se elevó la temperatura hasta la de reflujo. Al cabo de 250 a 300 minutos remitió el desprendimiento de amoníaco, que se había comprobado por absorción en agua y titulación con ácido sulfúrico, y se obtuvieron 810 g de solución, la cual se solidificó parcialmente con el reposo. Se obtuvo, con rendimiento del 88,5%, etilendiamino-tetraacetato di-sódico de manganeso.
- 5.
- 10.
- 15.
- 20.

Se entiende que en las modalidades preferidas del procedimiento que aquí se ha descrito caben diversos cambios. En consecuencia, la descripción que antecede se asume como meramente ilustrativa y no debe considerarse en sentido limitativo.



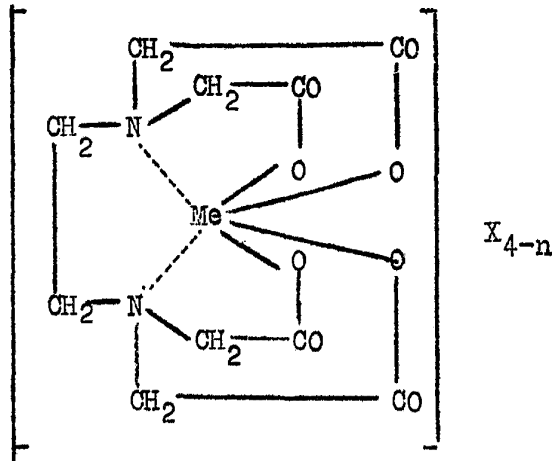
372938

NOTA

Se declaran nuevas y de propia invención, las siguientes reivindicaciones con prioridad de la solicitud de patente estadounidense serial nº 771.653 del 29.10.68.

1. Un procedimiento para la preparación de un quelato metálico de la fórmula presunta

5.



en la que Me es calcio, cobre, hierro, níquel, cobalto, magnesio, manganeso o zinc; n es 2 ó 3; y X es sodio o potasio,

caracterizado por hacerse reaccionar, a temperaturas entre 80°C y 110°C:

15.

- (a) tetraacetónitrilo de etilendiamina,
- (b) hidróxido sódico o potásico y
- (c) un óxido metálico, hidróxido metálico o sal metálica de cobre, hierro, magnesio, manganeso,

372938



zinc, calcio, níquel o cobalto.

2. Un procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado por efectuarse la reacción a temperatura de unos 85°C.
5. 3. Un procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado en que la sal metálica es una sal de ácido mineral.
10. 4. Un procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado en que el óxido metálico que se utiliza es el óxido de zinc.
5. 5. Un procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado en que el hidróxido metálico que se utiliza es el hidróxido de calcio.
15. 6. Un procedimiento según la reivindicación 3, caracterizado en que la sal metálica es soluble en agua.
7. 7. Un procedimiento según la reivindicación 3, caracterizado en que la sal de ácido mineral del metal es el cloruro férrico, el cloruro de cobalto o el cloruro de manganeso.
20. 8. Un procedimiento según las reivindicaciones 1 y 7, caracterizado por usarse, con 2 cantidades molares a lo menos de hidróxido sódico, cantidades esencialmente equimolares de tetraacetónitrilo de etilendiamina y óxido

372938



metálico hidróxido metálico o sal mineral soluble en agua del metal.

5. 9. Un procedimiento según la reivindicación 8, caracterizado por usarse alrededor de 2 moles de hidróxido sódico alrededor de 1 mol de tetraacetoniitrilo de etilendiamina y alrededor de 1 mol de óxido metálico, hidróxido metálico o sal de ácido mineral soluble en agua del metal.
10. 10. Un procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado por obtenerse etilendiaminotetraacetato disódico de zinc por hidrólisis de tetraaceto nitrilo de etilendiamina con hidróxido sódico, seguida por reacción con óxido de zinc del producto de la hidrólisis.
15. 11. Un procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado por obtenerse etilendiaminotetraacetato disódico de calcio por hidrólisis de tetraacetoniitrilo de etilendiamina con hidróxido sódico, seguida por reacción con hidróxido cálcico del producto de la hidrólisis.
12. Un procedimiento para la preparación de un quelato metálico.
20. Según se describe y reivindica en la presente memoria descriptiva, que conata de 14 páginas foliadas y escritas a máquina por una sola cara.

Madrid, a 28 de Mayo de 1950
p.a.

El suscrito
firmado: JOSE RODRIGUEZ