

377233

REGISTRO NACIONAL		
CLASIFICACION		
CLASE C-07	B-01	C-11
ESPECIES F	N	D

PATENTE DE INVENCION

por VEINTE años

cuyo privilegio se solicita para España,
sus territorios y plazas de soberanía, a
favor de:

André POIGAR

de nacionalidad francesa, domiciliado en "La
Farinière", La Fontaine Simon, Francia, rela
tiva a:

"PROCEDIMIENTO DE FABRICACION DE FORMADORES
DE COMPLEJOS DE COVALENCIA"

Prioridad: Solicitud de patente en Francia,
nº 69 05143 de fecha 27 febrero 1969.

MEMORIA DESCRIPTIVA

5. La patente francesa n^o 1.402.132 y su adición n^o 67.833 se refieren a formadores de complejos de covalencia, preparados por reacción de la urea con el formaldehído y un cianuro alcalino. Estos formadores de complejos presentan como puntos de coordinación, los átomos de nitrógeno de la molécula de urea. - - - - -

10. La presente invención se refiere a variantes de estos formadores de complejos y a su procedimiento de fabricación que permite obtener o bien compuestos más estables, más eficaces o más apropiados para ciertas aplicaciones, o bien procedimientos de fabricación mejores. - - - - -

15. Para aumentar la estabilidad de los complejos de base de urea en medio alcalino, es preciso aumentar su solubilidad en medio alcalino. Para ello se emplean, según la invención, además de la urea, alcoanolureas que aumentan la hidrofiliía. Se obtienen buenos resultados con las alcoanolureas de bajo peso molecular, tales como las mono- y di-etanolureas, las mono- y di-etanolureas, las mono- y di-propanolureas, las mono- y di-isopropanolureas así como las alcoanolureas de bajo peso molecular mixtas. La mono-etanolurea de fórmula: - - -

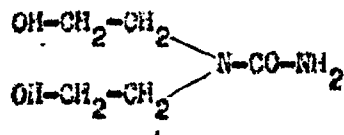
20.

mono-etanolurea



y la di-etanolurea de fórmula

di-etanolurea



son particularmente preferidas. - - - - -

5. Se obtienen con las alcanolureas nuevos formadores de complejos estables y solubles que tienen un poder quelatante satisfactorio. - - - - -

Las alcanolureas se preparan fácilmente de forma conocida por reacción de la urea con una alcanolamina: - - - -



Se calientan conjuntamente la urea y la alcanolamina hasta el final del desprendimiento del amoníaco. - - - - -

15. También se puede emplear, en vez del cianuro alcalino, como materia prima en la reacción de condensación que engendra el formador de complejos, el ácido cianhídrico. - -

20. Se propone igualmente, según la invención, substituir las materias primas, cianuro de metal alcalino ó de hidrógeno y formaldehído, por productos de reacción intermedios de estas substancias entre sí y además eventualmente con la urea, como por ejemplo el glicolo-nitrilo, el ácido glicólico, los glicolatos alcalinos, el ácido imino-diacético y sus sales al-

calinas, la glicolamida. El ácido imino-diacético se produce por la reacción del ácido glicólico (2 mols) con el amoníaco (1 mol) procedente de la hidrólisis del glicolo-nitrilo y la glicolamida se produce por la reacción del ácido glicólico con la urea. El empleo de estas sustancias como materias primas aumenta el rendimiento de formador de complejos. - - -

El empleo de las alcanolureas en vez de la urea permite, en particular, obtener formadores de complejos o agentes quelatantes, a partir de los cuales se fabrican quelatos de hierro trivalente más solubles y más eficaces en agricultura, para el tratamiento de las plantas deficitarias, que los agentes quelatantes a base de urea. Una de las aplicaciones particularmente interesantes de los productos que constituyen el objeto de la invención es, de hecho, la formación de complejos con metales necesarios para la vida de las plantas, permitiendo estos complejos, distribuidos sobre el suelo, luchar contra las enfermedades de carencia de las plantas. Así, se ha podido constatar que la clorosis por carencia de hierro, por ejemplo de la viña y del maíz, puede combatirse con éxito mediante el empleo simultáneo o sucesivo de complejos de hierro y de magnesio preparados a partir de los agentes quelatantes según la invención. Los complejos de zinc son también útiles en los cultivos de maíz, de esparto, de caña de azúcar, etc. - - - - -

Se ha constatado también, según la invención, que se obtienen buenos rendimientos en la fabricación del formador de

- complejos haciendo reaccionar, primero, el cianuro de metal alcalino o de hidrógeno con el formaldehído, hidrolizando el producto intermedio formado bajo vacío y, finalmente, en caliente, en medio alcalino, neutro o ácido, haciendo reaccionar a continuación la mezcla de reacción con la urea o la alcanolurea, ventajosamente después de haber acidulado el medio de reacción enfriado, por ejemplo con ácido clorhídrico, hasta un pH comprendido entre 4 y 5 y preferentemente de 4,5. El producto final es un ácido mono- o poli-acético formador de complejos de covalencia. Es utilizable tal como se obtiene en forma de solución, pero puede también precipitarse en esta solución por adición de un ácido tal como el ácido clorhídrico, recogién dose el precipitado por filtración, lavándose con agua y secándose. - - - - -
- 5.
- 10.
15. Se emplean habitualmente de 2 a 4 moles de cianuro de metal alcalino o de hidrógeno y de 2 a 4 moles de formaldehído por cada mol de urea y de alcanolurea. - - - - -
20. Es ventajoso efectuar la reacción del cianuro de metal alcalino o de hidrógeno con el formaldehído a baja temperatura, comprendida entre 0 y 20°C, preferentemente 10°C, añadiendo progresivamente el formaldehído, preferentemente por fracciones, y facilitando la hidrólisis del glicolo-nitrilo formado como paso intermedio, eventualmente después de cada adición de formaldehído, trabajando bajo vacío para activar el desprendimiento de amoníaco y finalmente haciendo hervir la mezcla de reacción a la presión atmosférica y bajo vacío, para
- 25.

acabar la hidrólisis. La reacción final con la urea o la alcanolurea se efectúa por calentamiento a reflujo. - - - - -

5. El interés de este modo operatorio en varias etapas y del empleo de la urea sólo después de la reacción de hidrólisis, es evitar el calentamiento de la urea en el medio de partida alcalino que contiene el cianuro alcalino, lo que puede determinar una descomposición de la urea y por consiguiente una disminución del rendimiento de la operación. - - -

10. Por rendimiento, se entiende de una manera general la relación existente entre la cantidad de cianuro de metal alcalino o de hidrógeno empleada y la cantidad de CaCO_3 que puede complejarse por medio de la cantidad total de producto obtenida, sobreentendiéndose que el producto obtenido a partir de 4 mols de cianuro compleja, teóricamente, 1 mol de CaCO_3 .
15. Así, si 200 g de cianuro de sodio dieran una cantidad de producto final de condensación que complejara 100 g de CaCO_3 , el rendimiento se consideraría como de 100%. - - - - -

20. Los formadores de complejos obtenidos pueden emplearse en solución acuosa, tal como se obtienen antes de la precipitación final, o en forma sólida tal como se obtienen después de esta precipitación. - - - - -

25. Las soluciones de los formadores de complejos según la invención tienen aplicaciones interesantes en metalurgia; por ejemplo, pueden emplearse para la extracción de los metales de sus minerales pobres (minerales de cobre, níquel, cobalto,

vanadio, molibdeno, etc) o para la limpieza y el tratamiento de las superficies metálicas. - - - - -

5. Otra aplicación de los formadores de complejos según la invención es la preparación de polvos para lavar biodegradables, que se obtienen mezclando los formadores de complejos según la invención, generalmente en forma de solución, con jabón y un soporte mineral anhidro. - - - - -

Los ejemplos siguientes ilustran la invención, sin limitar de ninguna manera su alcance. - - - - -

10. Ejemplo 1

En este ejemplo, se hace reaccionar 1 mol de mono-etanolurea con 2 mols de NaCN y 2 mols de RCHO. - - - - -

15. Se prepara primero la mono-etanolurea colocando en un matras, provisto de un tubo de desprendimiento, 61 g de mono-etanolamina y 60 g de urea calentando a 110°C durante 4 horas. Se obtienen un líquido amarillo paja viscoso, que puede cuajar en una masa cristalina. Se disuelve esta masa en 50 cm³ de agua. - - - - -

20. Se le añaden entonces 98 g de NaCN disueltos en 200 g de agua. Luego, se hacen caer gota a gota en la mezcla 200 g de formaldehído acuoso al 30%. enfriando de manera que la temperatura no sobrepase los 10°C. Se deja a esta temperatura durante 12 horas, luego se deja a la temperatura ambien-

te. El líquido se convierte en amarillo ambarino. Se le pone bajo vacío para activar el desprendimiento de amoníaco y se le calienta a reflujo a 100°C durante 2 horas. - - - - -

5. Se obtiene una solución estable de un formador de complejos de aproximadamente 45% de productos sólidos, que da complejos de hierro estables a pH 9. - - - - -

Ejemplo 2

10. Se disuelven 98 g de NaCN en 200 cm³ de agua. Se añaden 200 g de formaldehído a 30% enfriando para retrasar la reacción y se mantiene la temperatura por debajo de 10°C. - -

Quando el amoníaco empieza a desprenderse, se pone bajo vacío para activar su desprendimiento y se calienta a 60°C durante 2 horas hasta el completo desprendimiento del amoníaco. - - - - -

15. Se acidula por medio de ácido clorhídrico hasta pH 4,5. No se produce precipitado. Se añaden 60 g de urea y se calienta a reflujo durante 2 horas. - - - - -

20. Se obtiene una solución de formador de complejos, que se puede acidular por medio de HCl para obtener un precipitado de dicho agente, que se separa por filtración, se lava con agua y se seca. - - - - -

Este formador de complejos da quelatos con numero-

ses metálicos, tales como calcio, magnesio, zinc, etc. Los quelatos de magnesio y de zinc actúan favorablemente sobre los vegetales que carecen de los mismos. - - - - -

Ejemplo 3

5. Se disuelven 93 g de cianuro sódico en 200 cm³ de agua. Se añaden gota a gota 200 g de formaldehído acuoso al 30%, enfriando de manera que no se sobrepasen los 10°C. Se deja a esta temperatura durante 2 horas. El líquido se colora. - - - - -

10. Cuando el amoníaco empieza a desprenderse, se dispone bajo vacío para activar el desprendimiento, luego se calienta bajo vacío para acabar la hidrólisis. Se obtiene una solución amarillina. - - - - -

15. Se añade a esta solución una solución de 1 mol de mono-etanolurea preparada como se ha indicado en el ejemplo 1. Se calienta a reflujo durante 1 hora, luego se pone bajo vacío para desprender el amoníaco restante. Se obtiene una solución pardo-roja de un agente quelatante que da complejos de hierro trivalente estables a pH 9. - - - - -

20. Ejemplo 4

Se prepara una solución de 1 mol de di-etanolurea

calentando a 110-115°C durante 4 horas 105 g de di-etanolamina y 60 g de urea. Se obtiene un líquido viscoso amarillo paja que se disuelve en 100 cm³ de agua. - - - - -

5. Se disuelven 98 g de cianuro sódico en 200 cm³ de agua y se dividen en tres fracciones 200 g de formaldehído acuoso al 30%. - - - - -

10. En un matraz se introduce el cianuro sódico y luego, lentamente, la primera fracción de formaldehído, enfriando por debajo de 10°C. Cuando el amoníaco empieza a desprenderse, se pone bajo vacío para activar su desprendimiento y se deja bajo vacío hasta el desprendimiento completo. - - - - -

15. Se añade a continuación la segunda fracción de formaldehído, se opera de la misma forma que con la primera fracción y se repite la operación con la tercera fracción. Se calienta finalmente para terminar la hidrólisis. Se obtiene una solución amarillina. - - - - -

20. Se añade a esta solución la solución precedentemente preparada de 1 mol de di-etanolurea. Se calienta a 90-100°C durante 1 hora, luego se calienta bajo vacío hasta el completo desprendimiento del amoníaco. Se obtienen 370 g de una solución viscosa, espesa, pardo-roja, que compleja 125 mg de hierro trivalente por gramo de solución, a pH 10. - - - - -

Ejemplo 5

Se repite el ensayo del ejemplo 3, pero acidulando la mezcla de reacción con HCl hasta pH 4,5, antes de añadir la solución de mono-etanolurea. - - - - -

- 5. La solución obtenida compleja 50 mg de calcio y de complejos de hierro trivalente estables a pH 10. - - - - -

- - - - -

- 10. Para preparar quelatos utilizables en agricultura, se añade, por ejemplo, una solución bruta de formador de complejos obtenida, según la presente invención, a una solución que contiene la cantidad conveniente de sal del metal a complejar. Si se desea obtener el complejo en estado sólido, se utilizan soluciones suficientemente concentradas de los reactivos, que se mezclan en caliente; cuando tiene lugar el enfriamiento, el complejo cristaliza. - - - - -

- 15. En ciertos casos, se puede utilizar, en vez de quelatos de los metales, la solución diluida del formador de complejos que no contiene metales, en particular cuando se quieren convertir en asimilables por la planta los metales ya contenidos en el suelo. - - - - -

- 20. Los complejos obtenidos según la invención son estables hasta pH 9 para el hierro y hasta pH 11 para el zinc, estables también en presencia de sales minerales utilizadas como abonos químicos, por ejemplo fosfato diamónico o los abonos

compuestos, por ejemplo del tipo 10% N- 10% P₂O₅ - 10% K₂O, incluso en presencia de tierra calodrea. - - - - -

5. Los quelatos de los metales obtenidos con los formadores de complejos a base de urea precedentemente conocidos no eran suficientemente eficaces para el tratamiento de plantas que carecían de metales. Uno de los objetos principales de la presente invención ha sido la obtención de agentes quelatantes perfeccionados que permiten la preparación de quelatos de metales eficaces en agricultura. Estos quelatos y su empleo se
10. ilustran por medio de los ejemplos siguientes. - - - - -

Ejemplo 6

Se prepara un complejo de hierro trivalente con 5,5% en peso de hierro, a pH 6, añadiendo 56 g de hierro, en forma de 560 g de solución de percloruro de hierro titulada al 10%
15. en peso de hierro trivalente, 472 g del formador de complejos del ejemplo 1 considerado al 100%. - - - - -

Ejemplo 7

Se prepara un complejo de magnesio con 3,5% en peso de magnesio, añadiendo 246 g de sulfato de magnesio heptahidratado a 472 g del formador de complejos del ejemplo 5 considerado al 100%. Se ajusta el pH a 6. - - - - -
20.

Ejemplo 8

Para tratar plantas clorosisadas, se esparce sobre el suelo alrededor de las raíces, por metro cuadrado, una mezcla

5. de 0,2 g de hierro en forma de quelato del ejemplo 6 y de 0,1 g de magnesio en forma de quelato del ejemplo 7 disueltos en el agua de riego. Se empieza el tratamiento con 10 días de intervalo. Se observa que las hojas inicialmente estriadas de amarillo sanan rápidamente y se quedan de un verde profundo y que las plantas se desarrollan más rápidamente y mejor. - - -

Ejemplo 9

10. Se hacen reaccionar, bajo agitación y en frío, 800 g de la solución de formador de complejo obtenida según el ejemplo 2 a partir de 109 g de NaCl y que contiene 1,11 mols del formador de complejo, denominado Covalon G, con una solución de 245 g de hidrato de acetato de zinc $[Zn(C_2H_3O_2)_2 \cdot 2 H_2O]$ en 1000 g de agua, conteniendo esta solución 72,57 g de Zn.
15. La mezcla de reacción que contiene un quelato de zinc del formador de complejo Covalon G se ha diluido en 20 l de agua. - - -

La solución diluida así obtenida se ha pulverizado sobre 1000 metros cuadrados en el centro de un campo de maíz de 5000 metros cuadrados, situado en Besouotte (Côte d'Or), Francia, habiéndose sembrado el maíz 1 mes antes. - - - - -

20. Después de la cosecha del maíz, se ha comparado y pesado el maíz producido en: - - - - -

1° Las hileras tratadas y las hileras no tratadas; - -

2° El campo tratado como se ha indicado anteriormente y los otros campos no tratados de la región. - - -

Los rendimientos por hectáreas han sido los siguientes: - - - - -

- 5. - Campo tratado, hileras tratadas 9.100 kg/ha
- Campo tratado, hileras no tratadas 7.500 kg/ha
- Campos de alrededor no tratados entre 3.500 y 4.500 kg/ha

10. Se ha constatado pues una mejora de 20% del rendimiento entre las hileras tratadas y las hileras no tratadas del mismo campo, y una gran diferencia de rendimiento entre el campo tratado y los campos no tratados de la región. Esto puede explicarse por la gran solubilidad del Covalon G y de sus quelatos metálicos, lo que permite una gran difusión, tanto del formador de complejos como de sus quelatos, en el suelo. - - - - -

15. Es preciso observar también que durante el mes que siguió a la pulverización, un insecto, la "pyrale", hizo grandes destrozos en los campos de la región y que la pulverización del quelato de zinc de Covalon G permitió a las plantas del campo tratado resistir los efectos de este insecto con éxito. - - - - -

20. Otra utilización de los formadores de complejos, según la invención, es la preparación de polvos para lavar big degradables. Se utiliza la solución de reacción bruta del

formador de complejos obtenida por el procedimiento según la invención y se la mezcla con jabón y un soporte mineral anhidro, como se ilustra por los ejemplos siguientes en los que las partes serán en peso. - - - - -

5. Ejemplo 10

Se toman 25 partes de pirofosfato de sodio, se añaden 18 partes de una solución complejante, tal como la obtenida por ejemplo en los precedentes ejemplos 1 a 9. Se mezcla íntimamente. Se añaden 7 partes de carbonato de sodio anhidro y 50 partes de jabón seco y se mezcla y homogeniza con un molino de martillos. - - - - -

Ejemplo 11

Para obtener un polvo detergente para máquina de lavar, se mezclan 31 partes de pirofosfato sódico con 23 partes de una solución complejante, tal como la obtenida por ejemplo en los precedentes ejemplos 1 a 9, 9 partes de carbonato sódico anhidro y 37 partes de jabón seco. Se mezcla y se homogeniza con el molino de martillos. - - - - -

N O T A

Se declaran de novedad y propiedad para España, sus territorios y plazas de soberanía, las siguientes: - - - -

REIVINDICACIONES

5. 1.- Procedimiento de fabricación de formadores de complejos de covalencia, por una reacción de condensación de la urea con formaldehído y un cianuro alcalino, caracterizado por que se emplean, como materias primas, además de la urea, las alcanolureas de bajo peso molecular y, además de los cianuros alcalinos, el cianuro de hidrógeno. - - - - -
10. 2.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque se emplean, como alcanolureas de bajo peso molecular las mono- y di-metanolureas las mono- y di-etanolureas, las mono- y di-propanolureas, las mono- y di-isopropanolureas y las alcanolureas de bajo peso molecular mixtas. - - - - -
15. 3.- Procedimiento según las reivindicaciones 1 y 2, caracterizado porque se emplean, como materias primas, en vez del cianuro de metal alcalino o de hidrógeno y del formaldehído, los productos de reacción intermedios de éstos entre sí y eventualmente además con la urea. - - - - -
20. 4.- Procedimiento según la reivindicación 3, caracterizados porque dichos productos intermedios de reacción empleados son el glicolo-nitrilo, el ácido glicólico, el ácido iminodiacético, la glicolamida y las sales alcalinas de dichos ácidos. - - - - -
- 25.

5. 5.- Procedimiento según las reivindicaciones 1 y 2, caracterizado porque se hace primero reaccionar el cianuro de metal alcalino o de hidrógeno con el formaldehído, porque se efectúa luego la hidrólisis del glicolo-nitrilo formado, bajo vacío y finalmente en caliente, y porque se hace reaccionar finalmente el producto intermedio resultante con la urea o la alcanolurea. - - - - -

10. 6.- Procedimiento según la reivindicación 5, caracterizado porque se hacen reaccionar de 2 a 4 mols de cianuro de metal alcalino o de hidrógeno y de 2 a 4 mols de formaldehído con 1 mol de urea o de alcanolurea. - - - - -

15. 7.- Procedimiento según las reivindicaciones 5 y 6, caracterizado porque se hace reaccionar el cianuro de metal alcalino o de hidrógeno con el formaldehído en solución acuosa a baja temperatura comprendida entre 0°C y 20°C, añadiendo el formaldehído acuoso lentamente a una solución acuosa del cianuro de metal alcalino o de hidrógeno, y porque después de la hidrólisis se hace reaccionar la mezcla de reacción con la urea o la alcanolurea por calentamiento a reflujo. - - - - -

20. 8.- Procedimiento según la reivindicación 7, caracterizado porque se añade el formaldehído acuoso en varias fracciones y porque se hidrolisa bajo vacío, después de la adición de cada fracción, efectuándose la hidrólisis final por calentamiento a reflujo. - - - - -

25. 9.- Procedimiento según las reivindicaciones 5 a 8, caracterizado porque después del final de la hidrólisis y antes

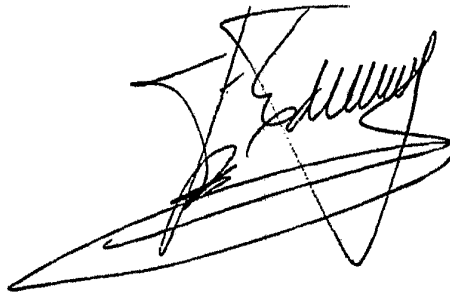
de la adición de la urea o de la alcanolurea, la mezcla de reacción se enfría y acidula hasta un pH comprendido entre 4 y 5. - - - - -

5. 10.- Procedimiento según las reivindicaciones 5 a 9, caracterizado porque se precipita el producto final en la solución de reacción por adición de un ácido, separándose el precipitado por filtración y lavándose con agua. - - - - -

11.- "PROCEDIMIENTO DE FABRICACION DE FORMADORES DE COMPLEJOS DE COVALENCIA". - - - - -

10. Todo ello conforme se describe y reivindica en la presente memoria que consta de dieciocho hojas, foliadas y mecanografiadas por una sola de sus caras.

MADRID, 15 FEB 1970
C. A. M. CUAL CUAL

A large, stylized handwritten signature in black ink, consisting of several overlapping loops and a long horizontal stroke at the bottom.