

SKSP-213/e/xz
(Case B)
EX-JA-11



406352

nº 406.352

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

por VEINTE años

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

SANKYO KASEI COMPANY, LIMITED

entidad japonesa, domiciliada en 63,
1-chome, Dojima-Hamadori, Kita-ku,
Osaka-shi, Japón, relativa a:

"METODO PARA TRATAR SUELOS"

=====

Inventores: Yoshiro Nakamura, Akira Umehara
e Itsuyo Yamada

Prioridad: Solicitud de patente en Japón nº
63740 de fecha 20 agosto 1971.

Int. Cl.²: A01N



406352

MEMORIA DESCRIPTIVA

Esta invención se refiere a un método para mejorar suelos y, más particularmente, a un método para tratar suelos que contienen metales perjudiciales. - - - - -

5. Con el reciente desarrollo de las industrias, se han acumulado gradualmente en el suelo iones metálicos perjudiciales tales como Cd, Hg, Pb, etc., descargados de las industrias. En suelos alcalinos, tales iones metálicos no producen problemas dado que son fijados en el suelo en forma de hidróxidos estables. En suelos ácidos o neutros, sin embargo, son susceptibles de ser absorbidos por las plantas y luego por los animales a través de las plantas, originando la muerte de los árboles y varias enfermedades en los animales. - -

10. Por ello, es esencial que los iones metálicos que contaminan el suelo sean eliminados del mismo o fijados establemente en el mismo. Sin embargo, no se ha propuesto aún, por lo que conoce el solicitante, ningún método adecuado. - -

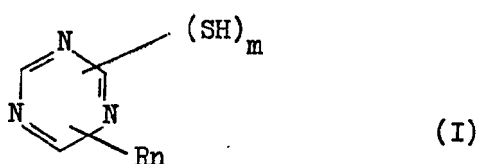
15. Un objetivo principal de la invención es, según ello, proporcionar un método para tratar suelos el cual hace posible fijar establemente iones metálicos perjudiciales contenidos en un suelo ácido o neutro, haciendo por ello que el metal no se ionice ya, para evitar la absorción por parte de las plantas. - - - - -

4063527 A



El método de tratar suelos se caracteriza porque al suelo que contiene un ion metálico perjudicial se le aña de por lo menos un miembro elegido del grupo que comprende mercapto-s-triacinas y sales de las mismas solubles en agua,

5. teniendo dicha mercapto-s-triacina la fórmula - - - - -



en la cual R es hidrógeno, $-NH_4$, $-OH$, alquilo con de 1 a 8 átomos de carbono, alcoxi con de 1 a 8 átomos de carbono, fe

10. nilo, ciclohexilo, oxacinilo, fenoxi, $-NR'_2$ ó SR'' , siendo R' hidrógeno, alquilo con de 1 a 8 átomos de carbono, fenilo, ciclohexilo, naftilo o bencilo, siendo R'' alquilo con de 1 a 8 átomos de carbono, fenilo, ciclohexilo, naftilo o bencilo; siendo m un entero de 1 a 3 y siendo n 0 o un entero de 1 a 2. - - - - -

Las investigaciones de los inventores han revelado

15. que, cuando se añade al suelo el anterior derivado específico de triacina, reacciona con un ion metálico perjudicial contenido en el suelo para producir un compuesto estable que no formará nunca ion metálico ni será absorbido por las plantas. Así, el ion metálico perjudicial es fijado eficazmente.

20. Además, se ha hallado según las investigaciones de los inventores que los anteriores derivados de s-triacina tienen una selectividad peculiar tal que reaccionan con iones metálicos que tienen un potencial de electrodo normal de por lo menos

406352

17



- 0,440 V (a 25°C) pero no con iones metálicos que tengan un potencial de electrodo normal inferior. Según la presente invención, por ello, pueden fijarse eficazmente varios iones metálicos perjudiciales que tienen un potencial de electrodo normal no inferior a -0,440 V (a 25°C) tales como Ag^+ , Cd^{++} , Pb^{++} , Hg^{++} , Cu^{++} , Sn^{++} , Ni^{++} , Fe^{++} y Fe^{+++} , por medio de los derivados de s-triacina según la invención, pero los iones metálicos que son esenciales para el crecimiento de las plantas y que tienen un potencial de electrodo normal inferior, tales como K^+ , Ca^{++} , Mg^{++} permanecen en el suelo en la forma en que estaban. Así el suelo resulta eficazmente mejorado. -

- Los derivados de s-triacina utilizados en la invención son una mercapto-s-triacina representada por la fórmula (I) indicada anteriormente y una sal de la misma soluble en agua, tal como una sal de metal alcalino, sal amónica y sal de metal alcalinotérreo. La mercapto-s-triacina incluye una monomercapto-s-triacina, dimercapto-s-triacina y trimercapto-s-triacina. De éstas son preferibles las di- y trimercapto-s-triacinas y sus sales solubles en agua. Estos compuestos son estables y no sufren cambios cuando se dejan permanecer en el aire durante un largo período de tiempo. Los derivados de s-triacina no precisan tener una alta solubilidad en agua, en tanto se disuelvan en agua en la cantidad mínima necesaria para adsorber iones metálicos del agua. Las mono-, di- y trimercapto-s-triacinas y sus sales de metal alcalino, amónicas y de metal alcalinotérreo se disuelven usualmente en agua con una concentración de 0,01 a 25% en peso a 25°C, lo que es suficiente para los fines de la invención. -

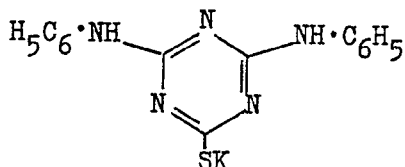
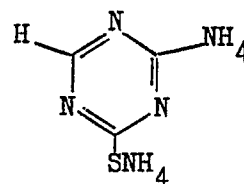
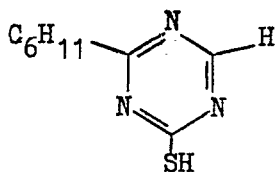
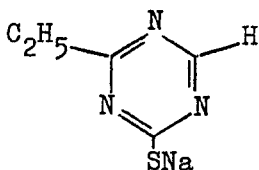
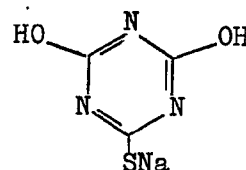
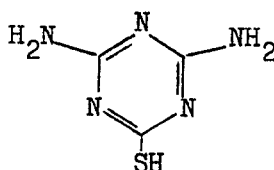
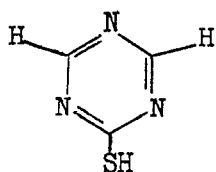
406352

17 AS

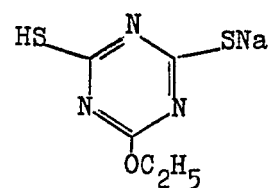
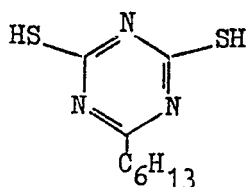
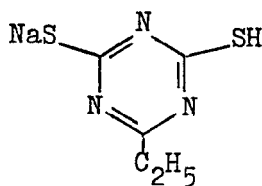
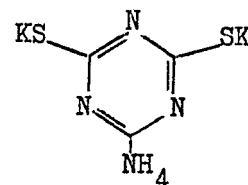
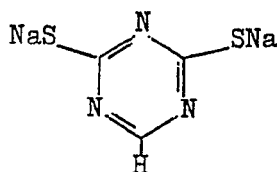
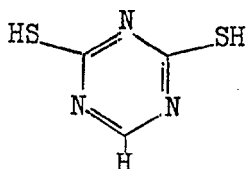


Los ejemplos de los derivados de s-triacina son como sigue: - - - - -

(A) Monomercapto-s-triacinas y sales de las mismas solubles en agua: - - - - -

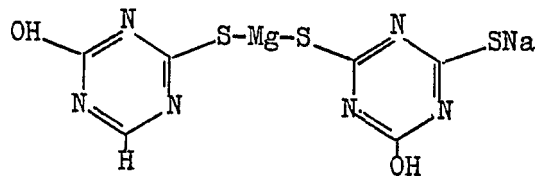
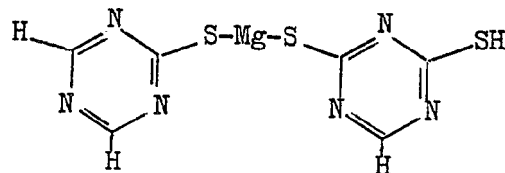
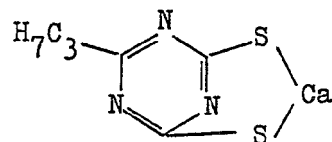
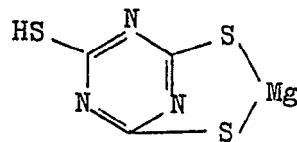
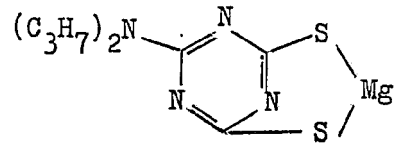
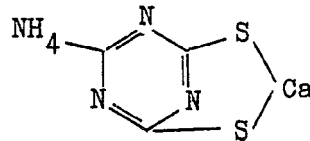
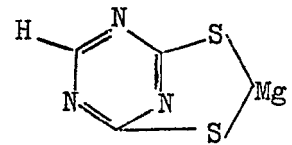
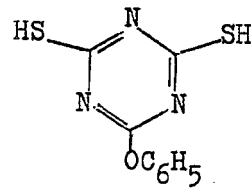
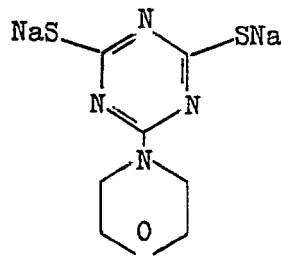
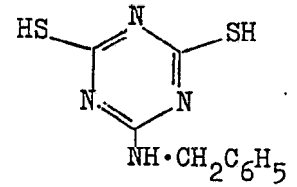
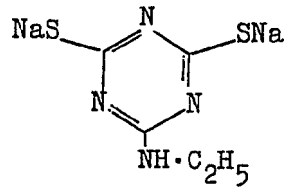
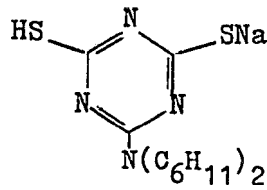
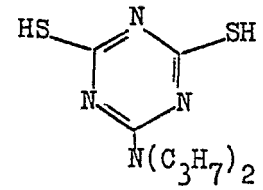
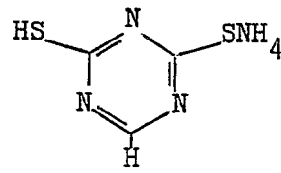
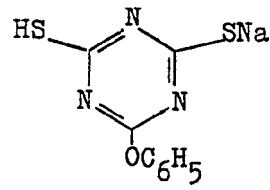


5. (B) Dimercapto-s-triacinas y sales de las mismas solubles en agua: - - - - -





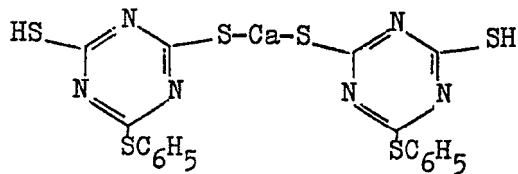
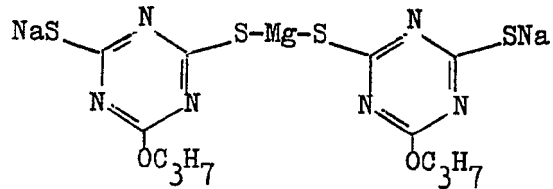
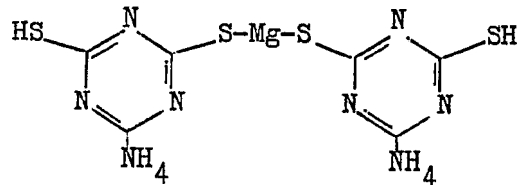
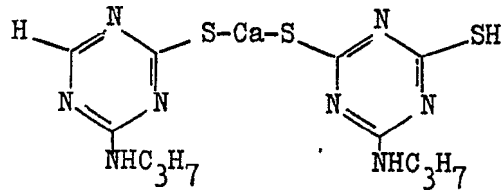
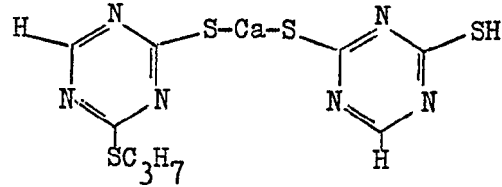
406352



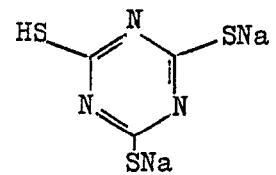
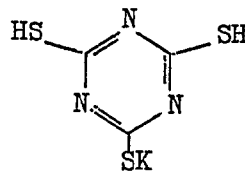
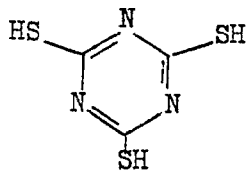
17



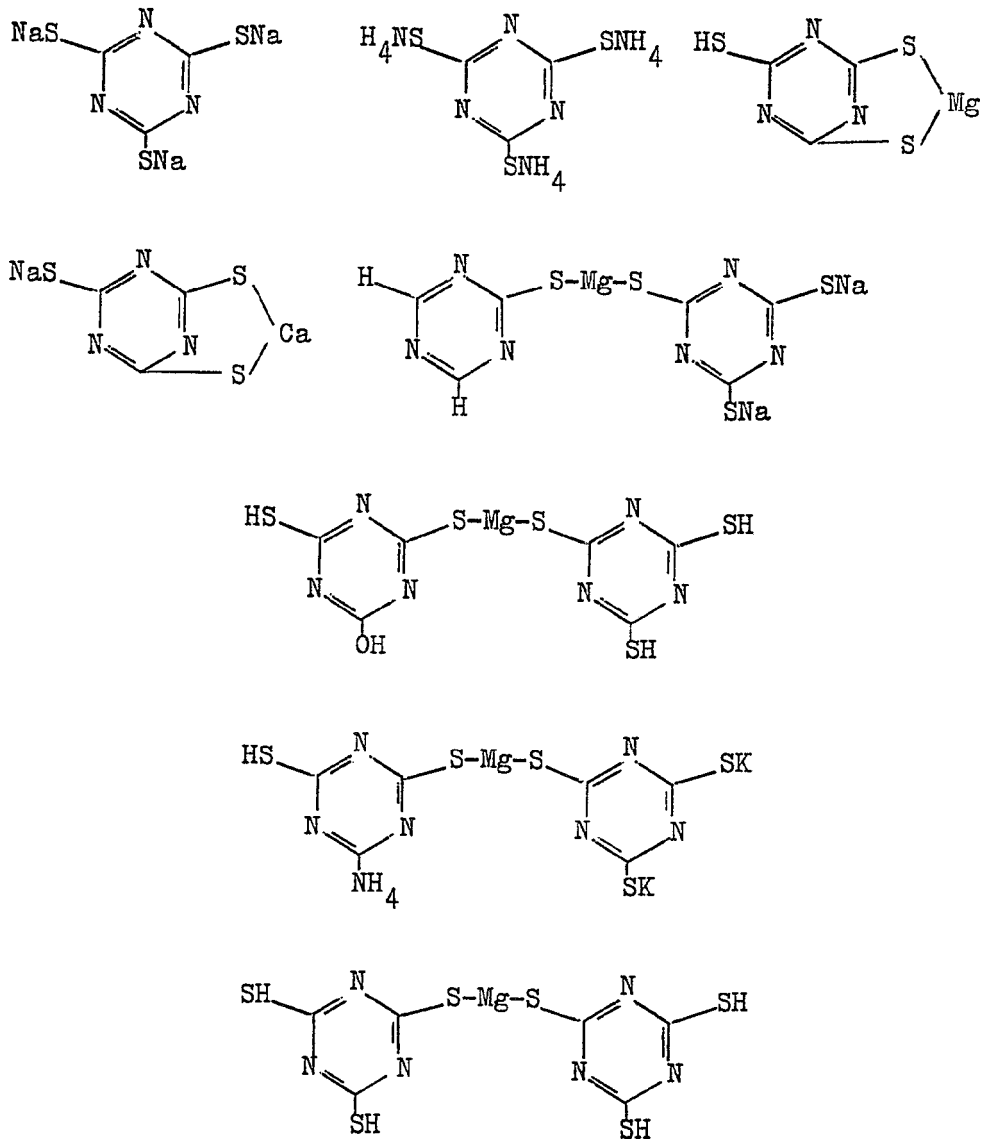
406352



(C) Trimercapto-s-triacinas y sales de las mismas
solubles en agua: - - - - -



406352



5. Estos compuestos son inodoros y estables y fácilmente obtenibles en la técnica. Además, los compuestos tienen una acción bactericida, de forma que impiden la conversión de nitrógeno de amoníaco a nitrógeno de nitrato debida a la acción de las bacterias. - - - - -

El método de la invención es aplicable a suelos áci



406352

17

dos o neutros que contienen por lo menos uno de los iones me-
 tállicos que tienen un potencial de electrodo normal de por
 lo menos -0,440 V (a 25°C). Particularmente, el presente mé-
 todo es eficaz en suelo ácido con un valor de pH de 4,0 a
 5. 6,5. Los iones metállicos que tienen un potencial normal de
 por lo menos -0,440 V (a 25°C) y a fijar por medio del méto-
 do de la presente invención incluyen, por ejemplo, Au⁺, Ag⁺,
 Cd⁺⁺, Pb⁺⁺, Hg⁺⁺, Cu⁺⁺, Sn⁺⁺, Ni⁺⁺, Fe⁺⁺, Fe⁺⁺⁺, etc. - - - -

Los derivados de s-triacina utilizados según la
 10. invención pueden aplicarse a los suelos por varios métodos,
 por ejemplo por aspersion del compuesto en forma de solución
 acuosa o de dispersión acuosa, por aspersion del compuesto
 con un fertilizante o por mezcla del compuesto con el suelo
 en combinación con cargas en polvo tales como caliza, tie-
 15. rra de diatomeas, etc. De estos métodos se prefiere en parti-
 cular aplicar el compuesto en forma de una solución o disper-
 sión acuosa. - - - - -

La cantidad de derivados de s-triacina a utilizar
 según la invención puede variar en una amplia gama según los
 20. tipos de iones metállicos a eliminar y los derivados de tria-
 cina a utilizar. Los derivados de triacina pueden añadirse
 usualmente al suelo en una cantidad tal que proporcione por
 lo menos un grupo mercapto por valencia del ion metállico. Pue-
 de utilizarse una cantidad en exceso de los derivados de s-
 25. -triacina sin ningún efecto adverso, dado que los compuestos
 no tienen substancialmente toxicidad ni efectos perjudiciales



406352

sobre el hombre ni sobre los animales y plantas. Sin embargo, una cantidad muy excesiva de los mismos no da un mejor efecto, de modo que es preferible utilizar el compuesto en una cantidad inferior a 10 moles por valencia de los iones metálicos. La cantidad particularmente preferible es del orden de 1 a 3 moles por valencia de los iones metálicos. - - - - -

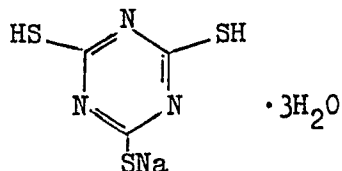
Los metales fijados según la presente invención permanecen en una forma muy estable en el suelo y no liberan nunca iones metálicos. - - - - -

10. Para una mejor comprensión de la invención se dan, a continuación, ejemplos en los cuales los p.p.m. y los % lo son todos en peso. La concentración de ion metálico en el suelo no tratado se determinó como sigue: a 10 g de una muestra de suelo se les añadieron 50 ml de ácido clorhídrico 0,1 N y la mezcla se agitó a 30°C durante 60 minutos. Después de que la mezcla se filtró, se determinó la concentración de ion metálico en el filtrado por medio del análisis de absorción atómica expuesto en JIS 0102-1971. - - - - -

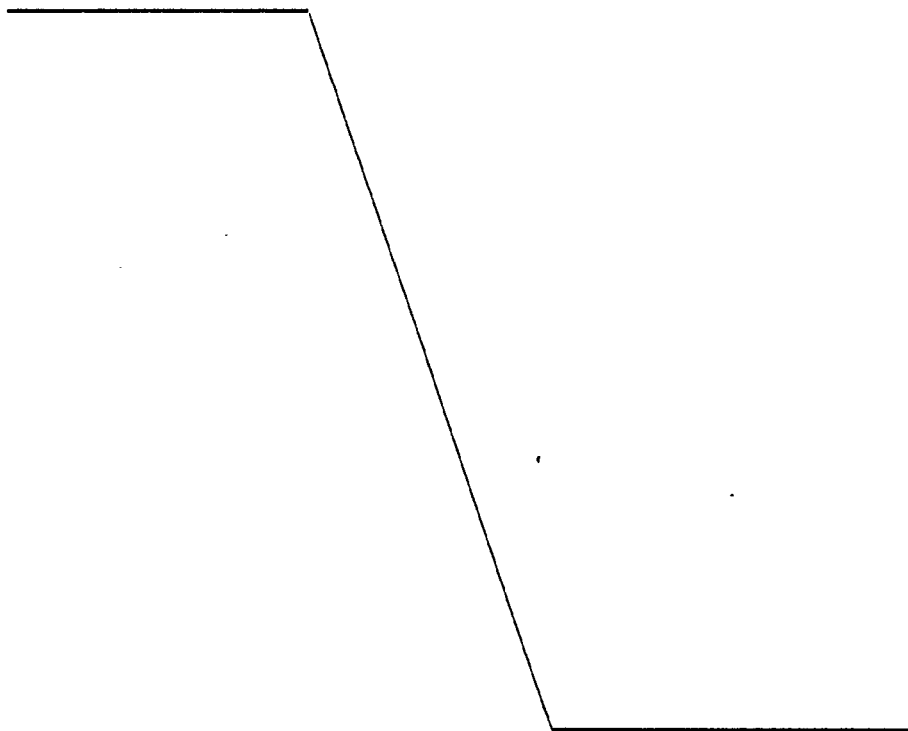
Ejemplo 1

20. Se rociaron uniformemente 100 g de muestras de suelos secados al aire que tenían un diámetro inferior a 2000 μ , contaminadas con varios iones de metales pesados, con 30 ml de agua y se añadió a las muestras de suelos sal monosódica de trihidrato de 2,4,6-trimercapto-s-triacina, de la fórmula

406352 17



5. en las cantidades especificadas en la siguiente Tabla 1. Después de mezclado vigoroso en una mezcladora de tambor durante 60 minutos, las muestras se lavaron con 500 ml de una solución acuosa al 2% de ácido cítrico durante 60 minutos. La concentración de iones metálicos pesados en la solución se midió según el análisis de absorción atómica expuesto en JIS 0102-1971 para determinar la concentración de iones residuales en el suelo. Los resultados se ilustran en la Tabla 1 siguiente. - - - - -



406352

17



Tabla 1

<u>Muestra</u> <u>Nº</u>	<u>Tipo de</u> <u>ión metálico</u>	<u>Concentración de</u> <u>ión metálico</u> <u>(p.p.m.)</u>	<u>pH</u>	<u>Cantidad de compuesto</u> <u>de triacina (g)</u>	<u>Concentración de ion</u> <u>metálico en el suelo</u> <u>(p.p.m.)</u>
1	Cd ⁺⁺	460	5,5	0,42	0,05
2	Pb ⁺⁺	150	6,0	0,07	0,1
3	Hg ⁺⁺	400	4,5	0,11	0,01
4	Cu ⁺⁺	100	4,0	0,12	0,1

406352 17



De la anterior Tabla 1 resulta evidente que según la presente invención pueden fijarse fácil y establemente en el suelo iones metálicos pesados perjudiciales tales como Cd^{++} , Pb^{++} , Hg^{++} , Cu^{++} . - - - - -

- 5. Las muestras de suelos tratadas en el Ejemplo 1 se añadieron a agua y a soluciones acuosas de varios ácidos y se dejaron reposar durante 3 días, para determinar la estabilidad de los productos insolubles fijados en los suelos midiendo los iones metálicos disueltos en el agua y las soluciones. Los resultados se dan en la Tabla 2. - - - - -

Tabla 2

Suelo nº	Solución acuosa al 2% de ácido cítrico	Solución acuosa de ácido nítrico (pH 2)	Agua
15. 1	Ninguno	Trazas	Ninguna
2	Ninguno	Ninguno	Ninguna
3	Ninguno	Ninguno	Ninguna
4	Ninguno	Ninguno	Ninguna

- 20. De la anterior Tabla 2 resulta evidente que los metales pesados fijados en el suelo según la presente invención son muy estables como productos insolubles. - - - - -

Ejemplo 2

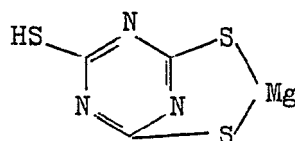
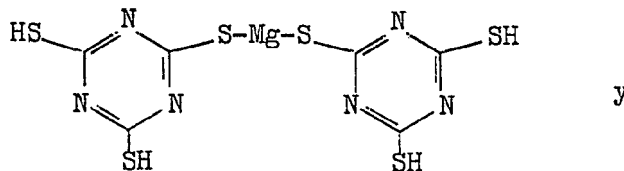
20 ml de una solución acuosa al 0,1% de sal magnésica de 2,4,6-trimercapto-s-triacina (una mezcla de compues

406352

17 AGO 1971



tos de las fórmulas - - - - -



5. se roció sobre 100 g de un suelo secado al aire de pH 5,0 que tenía un diámetro inferior a 2000 μ y que contenía 6 p.p.m. de Pb⁺⁺ y 19 p.p.m. de Cu⁺⁺. Después que el suelo se dejó en reposo durante 1 día, se determinó, como en el Ejemplo 1, la concentración de iones metálicos residuales en el suelo. Los resultados se dan en la siguiente Tabla 3. - - -

Tabla 3

	<u>Concentración de iones metálicos residuales en el suelo (p.p.m.)</u>	
10.	Pb ⁺⁺	0,1
	Cu ⁺⁺	0,1

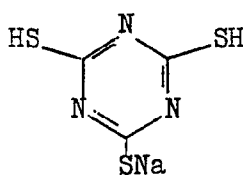
15. De la anterior Tabla 3 resulta evidente que la presente invención es eficaz para fijar iones metálicos pesados en el suelo. - - - - -

406352 17 AGO



Ejemplo 3

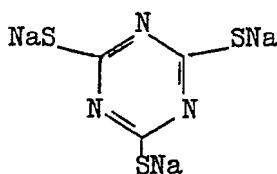
Se rociaron 20 ml de una solución acuosa al 0,1% de sal monosódica de 2,4,6-trimercapto-s-triacina, de la fórmula -----



- 5. sobre 100 g de una muestra de suelo secado al aire que tenía un diámetro inferior a 2000 μ y que contenía 50 p.p.m. de Hg⁺⁺ y se rociaron adicionalmente 10 ml de agua. Después de dejar en reposo durante un día, la concentración del Hg⁺⁺ residual en el suelo se determinó como en el Ejemplo 1, con el resultado de menos de 0,01 p.p.m. de Hg⁺⁺. -----
- 10.

Ejemplo 4

Se rociaron 20 ml de una solución acuosa al 0,05% de sal trisódica de 2,4,6-trimercapto-s-triacina, de la fórmula -----



- 15. sobre 100 g de una muestra de suelo secado al aire que tenía un diámetro inferior a 2000 μ y que contenía 20 p.p.m. de

406352 17



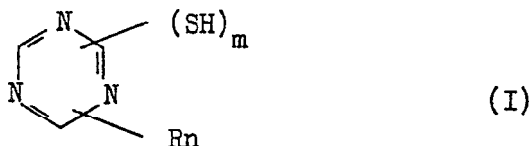
- Hg⁺⁺. Después de agitar vigorosamente en una mezcladora de tambor durante 60 minutos, se agitaron 10 g del suelo con 50 ml de ácido clorhídrico 0,1 N y se determinó, como en Ejemplo 1, la concentración del Hg⁺⁺ residual en el suelo. El Hg⁺⁺ residual era inferior a 0,01 p.p.m. - - - - -
- 5.

N O T A

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

R E I V I N D I C A C I O N E S

10. 1.- Método para tratar suelos, con el fin de fijar un metal perjudicial contenido en los mismos, caracterizado porque al suelo que contiene un ion metálico perjudicial se le añade por lo menos un miembro elegido del grupo que comprende mercapto-s-triacinas y sales de las mismas solubles en agua, teniendo dicha mercapto-s-triacina la fórmula - - -
- 15.



en la cual R es hidrógeno, -NH₄, -OH, alquilo con de 1 a 8 átomos de carbono, alcoxi con de 1 a 8 átomos de carbono, fenilo, ciclohexilo, oxacinilo, fenoxi, -NR'₂ o SR'', siendo R' hidrógeno, alquilo con de 1 a 8 átomos de carbono, fenilo, ciclohexilo, naftilo o bencilo, siendo R'' alquilo con de 1 a 8 átomos de carbono, fenilo, ciclohexilo, naftilo o bencilo;

20.
B

406352



siendo m un entero de 1 a 3 y siendo n 0 o un entero de 1 a

2. - - - - -

5. 2.- Método según la reivindicación 1, caracterizado porque dicha mercapto-s-triacina es una monomercapto-s-triacina. - - - - -

3.- Método según la reivindicación 1, caracterizado porque dicha mercapto-s-triacina es una dimercapto-s-triacina. - - - - -

10. 4.- Método según la reivindicación 1, caracterizado porque dicha mercapto-s-triacina es una trimercapto-s-triacina. - - - - -

15. 5.- Método según la reivindicación 1, caracterizado porque dicha sal soluble en agua de mercapto-s-triacina es una sal de metal alcalino de mercapto-s-triacina, sal amónica de mercapto-s-triacina o sal de metal alcalinotérreo de mercapto-s-triacina. - - - - -

20. 6.- Método según la reivindicación 1, caracterizado porque dicha sal soluble en agua de mercapto-s-triacina se añade al suelo en una cantidad de 1 a 3 moles por valencia del ion metálico a eliminar. - - - - -

7.- Método según la reivindicación 1, caracterizado porque dicho suelo a tratar tiene un valor de pH de 4,0 a 6,5. - - - - -

Handwritten mark resembling the number 123.

406352



8.- "METODO PARA TRATAR SUELOS". - - - - -

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.

BARCELONA, 17 AGO. 1972
P.A. M. CURELL SUÑOL

M. Curell Suñol

mpm.

Ry