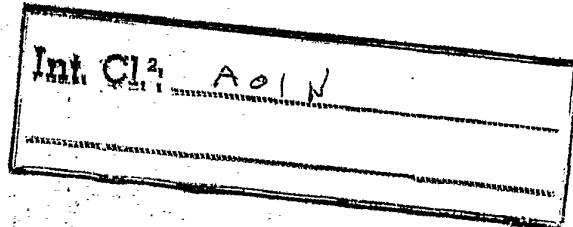


Nº



REF.: Caso Nº 15,664-F

407920



Nº 407.920

MEMORIA DESCRIPTIVA

correspondiente a la solicitud de concesión de una

PATENTE DE INVENCION

SOLICITANTE: THE DOW CHEMICAL COMPANY

RESIDENCIA: 929 EAST MAIN STREET, MIDLAND;

MICHIGAN Estados Unidos

ENUNCIADO: PROCEDIMIENTO PARA LA PREPARACION DE

UN AGENTE PARA LA QUELACION DE METALES

PESADOS Y EL TRATAMIENTO DE CLOROSIS

FERROSA EN PLANTAS

Prioridad: Patente n.º del

407920



1
5
10
15
20
25
30

Esta invención se refiere a un procedimiento para la preparación de nuevos agentes quelatantes y secuestrantes que son útiles dentro de un amplio intervalo de pH y especialmente aplicables para uso en un ambiente alcalino o neutro.

La composición de los terrenos varía generalmente de una región a otra y variará específicamente con el lugar dentro de una región dada. El terreno dentro de una región particular puede caracterizarse por su gran alcalinidad, contenido en cal o contenido en fosfato. En otra región, el terreno puede caracterizarse por su gran acidez. El cultivo de las plantas requiere que el terreno contenga trazas de una variedad bastante amplia de metales. Además, algunos metales deben encontrarse en cantidades superiores a las trazas. Habitualmente el hierro se encuentra en todos los terrenos en cantidades sustanciales, pero normalmente no está en forma que sea asequible para la planta. Por ejemplo, los terrenos alcalinos inducen la formación de óxido de hierro y compuestos de hierro insolubles que no son asequibles a la planta. La deficiencia resultante de hierro da lugar a un estado que es comúnmente identificado como clorosis ferrosa.

El quelato férrico del ácido etilendiaminotetraacético (EDTA) ha sido utilizado para corregir las deficiencias de hierro en el cultivo de plantas en terrenos ácidos. Sin embargo, en terrenos alcalinos, el material no es eficaz debido a la hidrólisis del quelato y subsiguiente inactivación del hierro en forma de hidróxido de hierro insoluble. Los compuestos de esta invención son capaces de formar quelatos con el hierro dentro de un amplio intervalo de pH y, por lo tanto, pueden ser utilizados en terrenos ácidos o

407920



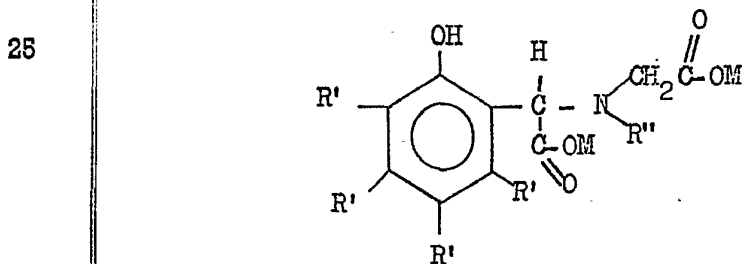
1 alcalinos para corregir las deficiencias en metales traza.

Algunos de los inconvenientes del uso del quelato
férico del ácido etilendiaminotetraacético (EDTA) han sido
superados mediante el uso de compuestos fenólicos. Sin em-
5 bargo, su empleo no es tan económico como el de los compues-
tos de esta invención, debido a su mayor peso molecular.

Otra aplicación de los agentes de quelatación impli-
ca el uso de eliminadores de incrustaciones. Sin embargo,
la mayoría de éstos se utilizan en una solución ácida y,
10 por lo tanto, presentan una acción corrosiva indeseable fren-
te al metal de base y a la piel. Las composiciones de esta
invención tienen la capacidad de limpiar las superficies
ferrosas dentro de un amplio intervalo de pH y, por lo tan-
to, pueden ser utilizadas en sistemas neutros y ligeramente
15 alcalinos donde la corrosión es mínima.

Debido a la eficacia de estas nuevas composiciones
para operar en sistemas neutros o ligeramente alcalinos,
son ventajosas como eliminadoras de las manchas de hierro
para uso doméstico, v.g. limpieza de manchas de hierro en
20 tejidos y artículos de porcelana.

De acuerdo con esta invención, se proporcionan agen-
tes para quelatar metales pesados y tratar la clorosis fe-
rrosa en las plantas, cuyos agentes están constituidos o
contienen uno o más compuestos de fórmula:



30 Además la invención se refiere al uso de agentes



407920

1 de quelatación en el tratamiento o prevención de la cloro-
sis ferrosa en las plantas y en la eliminación de las in-
crustaciones de óxido de las superficies de los equipos cam-
biadores de calor.

5 Estos nuevos agentes de quelatación pueden ser pre-
parados convenientemente por condensación de ácido dicloro-
acético con aminas que contengan por lo menos un grupo car-
boximetilo y un compuesto fenólico.

Los agentes de quelatación del invento se preparan
10 como se indica en los siguientes ejemplos.

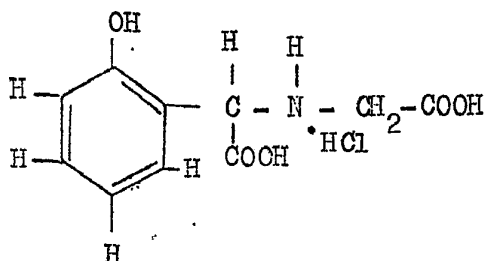
EJEMPLO 1

Una mezcla de 0,6 moles de ácido dicloroacético y
25 ml de agua se neutraliza con 100 ml de hidróxido sódico
6,0 N, enfriando al mismo tiempo. Al matraz de reacción se
añaden 0,5 moles de fenol, 0,5 moles de glicinato sódico y
15 200 ml de metanol y el pH se ajusta a 9,5. Después la mez-
cla de reacción se calienta durante 22 horas aproximadamen-
te a 80-90°C, mientras se mantiene el pH a 9,3-9,5 mediante
la adición gota a gota de 220 ml de hidróxido sódico 6,0 N.

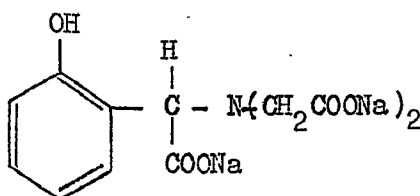
20 El producto de reacción es después ajustado con áci-
do clorhídrico a un pH inferior a 1 para asegurar la forma-
ción del hidrocloruro de amina del quelatante. La solución
se lleva después a sequedad (a vacío), se extrae con metanol
anhidro, se filtra y el metanol se separa por destilación.
25 El material se somete a análisis infrarrojo, de resonancia
magnética nuclear y elemental. Todos ellos concuerdan con la
estructura general del compuesto

407920⁻⁵

16

EJEMPLO 2

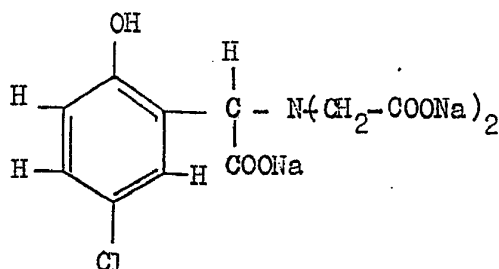
De forma similar se condensa fenol con iminodiacetato disódico y ácido dicloroacético para dar predominantemente el siguiente compuesto:

EJEMPLO 3

15

20

Una mezcla de 0,62 moles de ácido dicloroacético y 20 ml de agua se neutraliza con 85 ml de hidróxido sódico 6,0 N, enfriando al mismo tiempo. Al matraz de reacción se añaden 0,5 moles de p-clorofenol, 0,5 moles de iminodiacetato disódico y 100 ml de metanol y la carga se calienta durante 21 horas a 80-90°C. El pH se mantiene a 9,3-9,5 durante este tiempo mediante la adición gota a gota de 185 ml de hidróxido sódico 6,0 N. Se encuentra que el compuesto posee la siguiente estructura:



407920

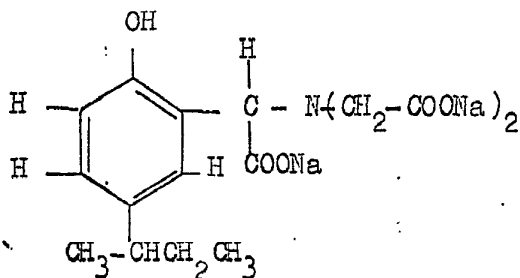


1

EJEMPLO 4

Se repite exactamente la reacción del Ejemplo 2, a excepción de que se condensa p-sec-butilfenol con el iminodiacetato disódico y el ácido dicloroacético. Puede predecirse que la estructura de este compuesto es

5



10

EJEMPLO 5

Una mezcla de 0,30 moles de ácido dicloroacético y 25 ml de agua se neutraliza con 50 ml de hidróxido sódico 6,0 N, enfriando al mismo tiempo. Al matraz de reacción se añaden 0,25 moles de ácido p-fenolsulfónico, 0,25 moles de iminodiacetato disódico y 150 ml de metanol y el pH se ajusta a 9,5 con hidróxido sódico 6,0 N. Después la mezcla de reacción se calienta durante 21 horas aproximadamente a 80-90°C, mientras se mantiene el pH a 9,3-9,5 mediante la adición gota a gota de 130 ml de hidróxido sódico 6,0 N.

15

20

La determinación de la capacidad de quelatación del hierro en función del pH se realiza por el siguiente método. En un frasco de 4 onzas (118 cm³), previamente tarado, se introduce 1 milimol del agente quelatante. A éste se añaden 50 g de agua destilada y 1 milimol de solución de nitrato férrico 0,5 M. El ajuste al pH deseado se realiza con hidróxido sódico diluído-ácido clorhídrico. El peso de la muestra se ajusta a 100 g y se deja en reposo durante dos semanas. Después se toma una muestra de la solución trans-

25

30



407920

1 parente que sobrenada y se analiza por espectroscopía de emisión para determinar el hierro.

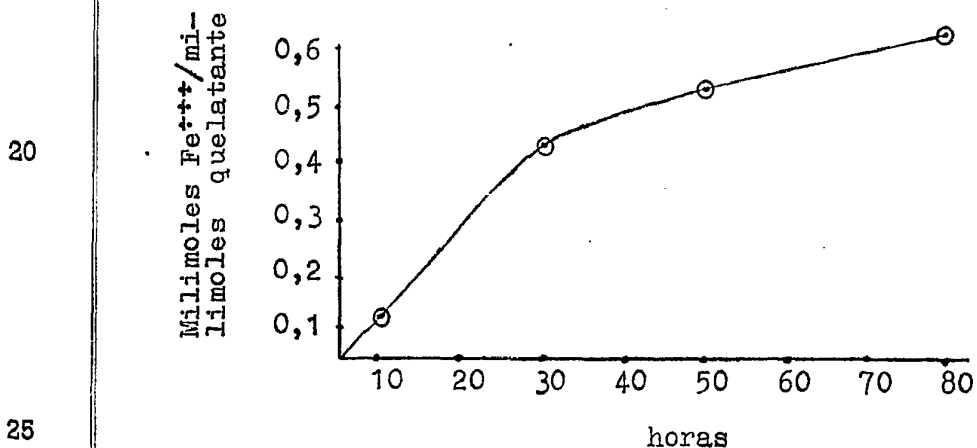
La actividad de quelatación obtenida para la composición del Ejemplo 2 es la siguiente:

5

Milimoles Fe ⁺⁺⁺ /milimoles de agente a pH					
<u>7</u>	<u>9</u>	<u>10</u>	<u>11</u>	<u>12</u>	<u>13</u>
1,0	1,0	1,0	0,98	0,93	0,60

10 Utilizando la nueva composición del Ejemplo 2, una pieza muy oxidada se introduce en 100 ml de una solución 0,1 M del ligando. El ligando tiene un pH ajustado de 8,3. La pieza queda completamente desoxidada dentro de 1 a 2 horas.

15 Un objeto muy oxidado se introduce en 100 ml de una solución 0,1 M de la nueva composición del Ejemplo 1. Las muestras se evalúan periódicamente para determinar el hierro quelatado y los resultados se encuentran en el siguiente gráfico.



30 En lugar del ácido, pueden utilizarse otros compuestos de partida con la actividad necesaria de grupos Cl del ácido dicloroacético y un -COOM. El glioxilato sódico y el ácido glioxálico se encuentran entre éstos, con sus grupos C=O y -COOM.

407920



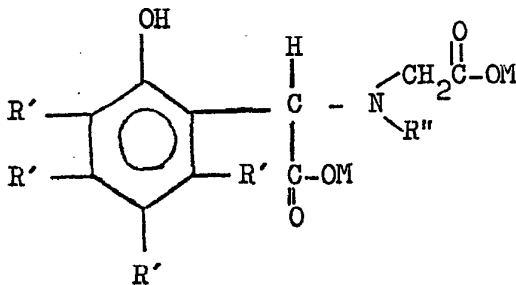
1 Los fenoles sustituidos ya han sido indicados en los ejemplos y en la fórmula general, mientras que en lugar de las sales sódicas pueden utilizarse la glicina o el ácido iminodiacético.

5 Los nuevos quelatantes de esta invención pueden ser utilizados eficazmente para combatir la clorosis ferrosa en las plantas por aplicación de los mismos directamente en solución o en forma de sólido desmenuzado para formar quelatos de hierro solubles con el hierro presente en el terreno; 10 / alternativamente, pueden utilizarse quelatos de hierro de estos agentes quelatantes. Las diversas unidades de administración pueden ser aplicadas por cualquiera de los diversos métodos existentes.

15 En resumen, la Patente de Invención que se solicita deberá recaer sobre las siguientes:

REIVINDICACIONES

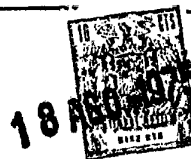
1. Procedimiento para la preparación de un agente para la quelación de metales pesados y el tratamiento de clorosis ferrosa en plantas, caracterizado porque se preparan 20 / compuestos de fórmula:



25

donde cada R' independientemente es hidrógeno, alquilo, -SO₂OM, o halógeno; R'' es hidrógeno o -CH₂COOM; y cada M independientemente es hidrógeno, un ión de metal alcalino, 30 / o un ión de metal pesado, mediante la etapa de condensar un

- 9 -
407920



1 ácido dicloroacético o ácido glioxálico con un compuesto fe
nólico y una amina que contiene por lo menos un grupo carbo
xi-metilo.

5 2. Procedimiento según la reivindicación 1, ca-
racterizado porque el compuesto fenólico es fenol, p-cloro-
fenol, p-sec-butilfenol, ó ácido p-fenol-sulfónico.

10 3. Procedimiento según la reivindicación 1, ca-
racterizado porque la amina que contiene al menos un grupo
carboximetilo es glicinato sódico o iminodiacetato disódi-
co.

15 4. Se reivindica por último como objeto sobre el
que ha de recaer la Patente de Invención que se solicita:
PROCEDIMIENTO PARA LA PREPARACION DE UN AGENTE PARA LA QUE
LACION DE METALES PESADOS Y EL TRATAMIENTO DE CLOROSIS
FERROSA EN PLANTAS

20 Todo conforme queda descrito y reivindicado en
la presente memoria descriptiva que consta de nueve páginas
mecanografiadas.

25 Madrid, 24 de Octubre de 1.972

BERNARDO JUNGRIA

P.P.

30

M/

30