

MINISTERIO DE INDUSTRIA
REGISTRO DE LA PROPIEDAD INDUSTRIAL



19 ES	11 21	NUMERO 452.686	10 A 1
	22	FECHA DE PRESENTACION 25-10-76	

PATENTE DE INVENCION

20 PRIORIDADES: 21 NUMERO	22 FECHA	23 PAIS
630.792	11 de noviembre de 1.975	EE.UU. de A.

47 FECHA DE PUBLICIDAD	51 CLASIFICACION INTERNACIONAL C07F	52 PATENTE DE LA QUE ES DIVISIONARIA
------------------------	--	--------------------------------------

54 TITULO DE LA INVENCION Procedimiento para preparar quelatos metálicos.
--

71 SOLICITANTE (S) W.R. GRACE & CO., entidad norteamericana.

DOMICILIO DEL SOLICITANTE 1114 Avenue of the Americas, New York, N.Y. 10036, EE.UU. de A.
--

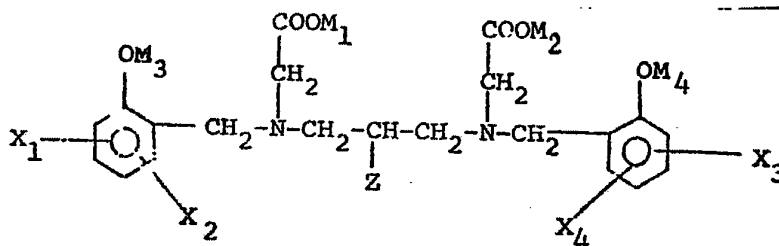
72 INVENTOR (ES) Roger Robert Gaudette, John Leonard Ohlson, Patricia Marie Scanlon.

73 TITULAR (ES)

74 REPRESENTANTE GOMEZ-ACEBO.

Esta invención se relaciona con un procedimiento para preparar compuestos de quelación y quelatos de dichos compuestos.

5 La presente invención proporciona un compuesto (un agente de quelación) que tiene la fórmula:

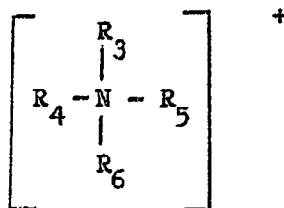


en la que:

(a) cada X_1 , X_2 , X_3 y X_4 representa independientemente hidrógeno, un grupo alquilo con 1 a 4 átomos de carbono, $-CN$;
 10 $-SO_3M_1$; $-COOM_1$; $-OM_3$; $-NO_2$; y $-N \begin{matrix} R_1 \\ R_2 \end{matrix}$, en donde cada R_1 y R_2

es independientemente un grupo alquilo que tiene de 1 a 4 átomos de carbono;

(b) cada M_1 , M_2 , M_3 y M_4 es independientemente un ión hidrógeno, un ión de metal alcalino, un ión de metal alcalinotérreo
 15 $1/2$ o un ión amonio que tiene la fórmula

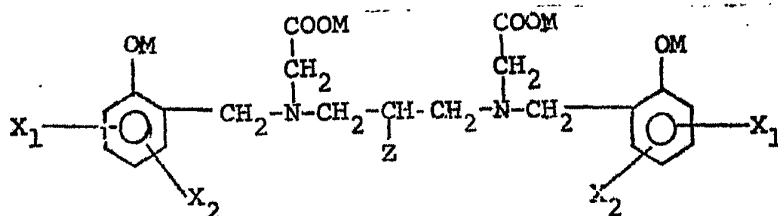


en donde cada R_3 , R_4 , R_5 y R_6 es independientemente hidrógeno, un grupo alquilo con 1 a 4 átomos de carbono o un grupo hidroxialquilo con 1 a 4 átomos de carbono; y

(c) Z es hidrógeno o hidroxilo.

Son especialmente útiles los compuestos en donde:
(a) cada X_1 , X_2 , X_3 y X_4 es hidrógeno; (b) cada M_1 , M_2 , M_3 y M_4 es independientemente hidrógeno o sodio; dichos compuestos pueden ser designados como "compuestos S-1".

5 Según otra forma de realización preferida ("Versión A"), el compuesto tiene la fórmula:



en la que:

10 (a) cada X_1 y X_2 es independientemente hidrógeno, un grupo alquilo con 1 a 4 átomos de carbono, $-\text{CN}$; $-\text{SO}_3\text{M}$; $-\text{COOM}$; $-\text{OM}$; $-\text{NO}_2$; ó $-\text{N} \begin{array}{l} \text{R}_1 \\ \text{R}_2 \end{array}$ en donde cada R_1 y R_2 es independientemente

un grupo alquilo que tiene de 1 a 4 átomos de carbono;

(b) M se define como para M_1 .

15 Compuestos particulares de esta invención incluyen aquellos en los cuales:

(a) M es un ión hidrógeno

(b) Z es hidrógeno;

(c) cada X_1 y X_2 es hidrógeno; o en donde:

(a) M es hidrógeno;

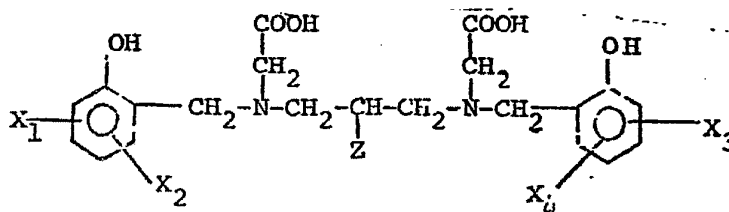
20 (b) Z es $-\text{OH}$;

(c) cada X_1 y X_2 es hidrógeno.

25 La presente invención proporciona también un quelato metálico de un compuesto de esta invención como anteriormente se ha definido e hierro, cobre, cobalto, manganeso, cromo, níquel, zinc, cadmio, molibdeno o plomo, preferiblemente hierro

(III) ó (II).

Los compuestos que tienen la fórmula:

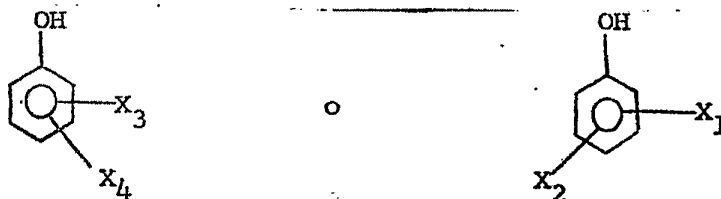


5

("Versión B") pueden prepararse convenientemente mezclando, en un medio de reacción inerte, que es: (i) agua; (ii) un alcohol consistente en alcohol metílico, alcohol etílico, alcohol isopropílico o alcohol propílico normal; (iii) una mezcla de agua y dicho alcohol; (iv) ácido acético; o (v) una mezcla de agua y ácido acético:

10

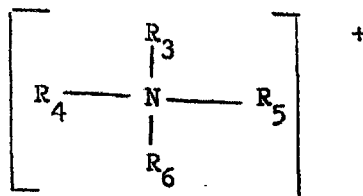
(a) por lo menos un fenol que tiene la fórmula:



en donde cada X_1 , X_2 , X_3 y X_4 es independientemente hidrógeno, un grupo alquilo con 1 a 4, por ejemplo 1 a 3, átomos de carbono, $-CN$; $-SO_3M$; $-SO_3H$; $-COOH$; $-OH$; $-NO_2$; ó $-N$ $\begin{matrix} / R_1 \\ \backslash R_2 \end{matrix}$ en donde

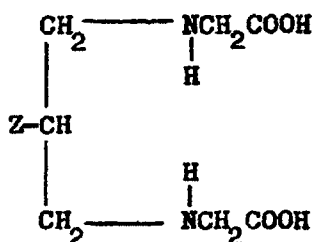
15

cada R_1 y R_2 es independientemente un grupo alquilo que tiene de 2 a 4 átomos de carbono, y M es un catión de metal alcalino, un catión de metal alcalinotérreo 1/2 o un ión amonio que tiene la fórmula:



en donde R_3 , R_4 , R_5 y R_6 se definen como anteriormente;

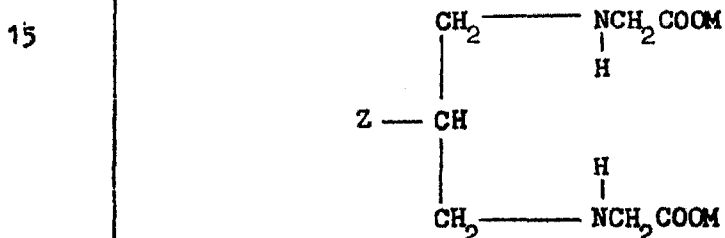
(b) un ácido de fórmula:



en la que Z es H u OH; y

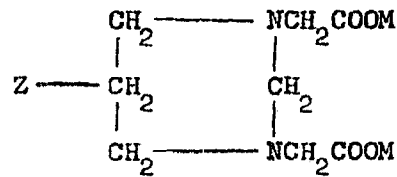
5 (c) una fuente de formaldehído consistente en formaldehído acuoso, dioxano o para-formaldehído, tras lo cual se mantiene la mezcla resultante a una temperatura de, por ejemplo, 50 a 90°C, especialmente 60-95°C durante por ejemplo 4 a 24 horas, especialmente 8 a 16 horas. Las relaciones molares preferidas del ácido (b) a fenol a formaldehído (como HCHO) son de 1:2 a 10 8:2 a 4, especialmente de 1:4:3 aproximadamente.

El ácido (b) se puede alimentar al sistema en el cual reaccionará para formar el ácido deseado, en forma del ácido libre o en forma de una sal de fórmula:



en la que Z se define como anteriormente y M se define como anteriormente pero no representa hidrógeno. Sin embargo, cuando el ácido se alimenta como sal, el pH de la mezcla resultante no deberá superar en general un valor de 6 aproximadamente, por ejemplo de 2 a 6 o 1,5 a 5,9 ó 3 a 6,5. Alternativamente, y a 20 condición de que se satisfaga este pH se puede usar una sal de

fórmula:



como fuente del ácido utilizado como material de partida.

5 Cuando se alimenta el ácido libre en el sistema, el pH de la mezcla resultante deberá establecerse convenientemente en la forma antes indicada.

La preparación del ácido (b) y la sal así como de la sal cíclica, se describe en la solicitud española copendiente No. , sobre la cual debe hacerse referencia para obtener otros detalles de la invención.

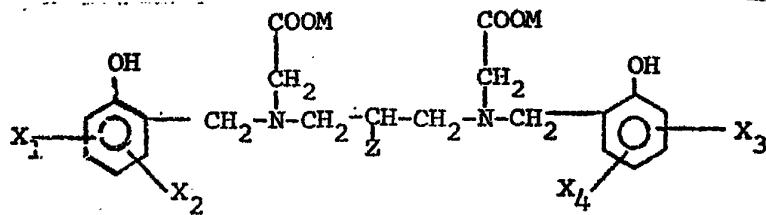
10 El ácido deseado se puede recuperar del medio de reacción inerte en el cual se forma mediante, por ejemplo, centrifugado, filtración o decantación. Alternativamente, se puede formar un quelato del ácido, preferiblemente con iones hierro, en el medio líquido en el cual se prepara el ácido, haciendo reaccionar el ácido con una sal tal como carbonato de hierro, sulfato de hierro, cloruro de hierro, nitrato de hierro, acetato de hierro o hidróxido de hierro. Si se desea, el quelato se puede separar del medio líquido, por ejemplo, por centrifugado, filtración o decantación.

15 Alternativamente, el ácido se puede convertir a una sal, por ejemplo la sal sódica, potásica, cálcica o amónica, haciendo reaccionar el ácido, por ejemplo, en el medio en el cual se forma, con carbonato sódico, bicarbonato sódico, hidróxido sódico, amoníaco, carbonato potásico, hidróxido cálcico o similares. La sal así formada del primer ácido se puede separar y recuperar, por ejemplo por evaporación y/o centrifugado, fil-

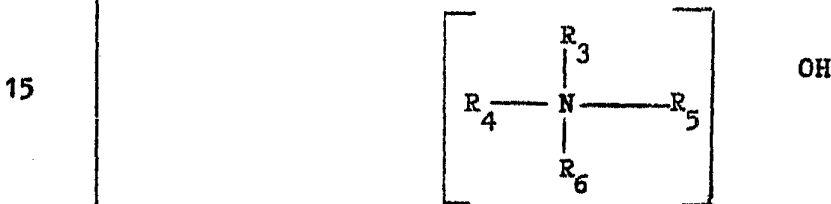
25

5 tración o decantación. Alternativamente, la sal, mientras está disuelta o suspendida en el medio líquido, se puede hacer reaccionar con una sal metálica, especialmente una sal de hierro, para formar un quelato. Si se desea, el quelato se puede separar del medio líquido, por ejemplo, mediante evaporación y/o centrifugado, filtración o decantación.

Más específicamente, un ácido de la versión B se puede convertir a una sal de fórmula:



10 en la que M, X₁, X₂, X₃, X₄ y Z se definen como en la versión B, por tratamiento de dicho ácido, preferiblemente en un medio acuoso, con un hidróxido o carbonato o bicarbonato de metal alcalino o un hidróxido de metal alcalinotérreo o un hidróxido de amonio que tiene la fórmula:

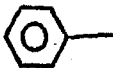


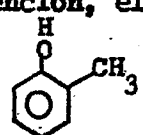
20 en una cantidad suficiente para llevar el pH del sistema a, por ejemplo, 8,5-10. A este pH, cualquier grupo -SO₃H presente y todos los grupos -COOH presentes en el primer ácido se convierten a grupos -SO₃M y -COOM, respectivamente, pero cualquier grupo -OH fenólico permanecerá como tal.

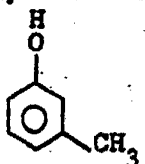
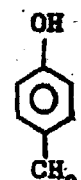
Si el pH se ajusta a, por ejemplo, 2-5, con un hidróxido o carbonato de metal alcalino o un hidróxido de metal

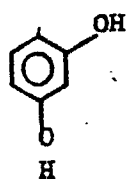
alcalinotérreo o con dicho hidróxido de amonio, cualquier grupo $-SO_3H$ se convertirá a un grupo $-SO_3M$, pero los grupos $-COOH$ y los grupos $-OH$ fenólicos permanecerán sin alterar.

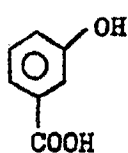
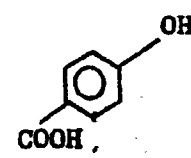
5 Si el pH se ajusta a, por ejemplo, 12-14 con un hidróxido de metal alcalino, un hidróxido de metal alcalinotérreo o con dicho hidróxido de amonio, todos los grupos $-SO_3H$, $-COOH$, y $-OH$ fenólico presentes, se convierten a grupos $-SO_3M$, $-COOM$ y $-OM$ fenólico, respectivamente.

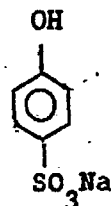
10 Según las formas de realización particulares del procedimiento de la invención, el fenol es  OH y Z es

H ó OH; ó el fenol es  y Z es H ó OH; o el fenol

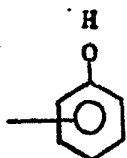

es  y Z es H ó OH; o el fenol es  y Z es

H ó OH; o el fenol es  y Z es H ó OH; o el

fenol es  y Z es H; o el fenol es  y

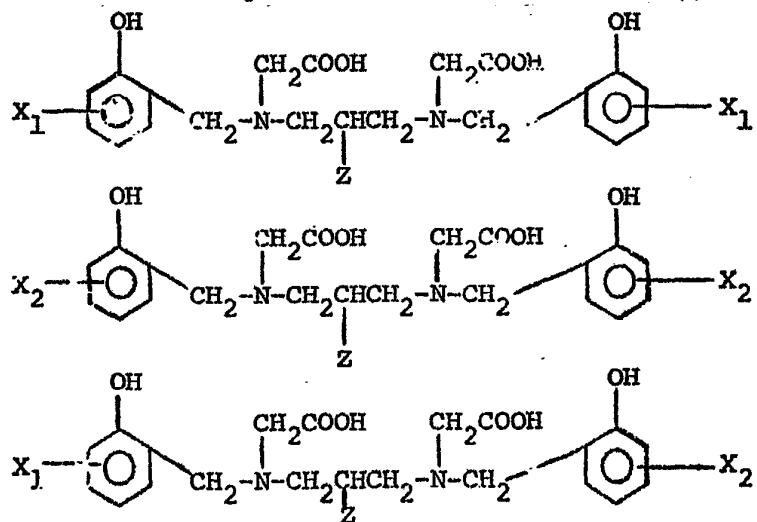
15 Z es H; o el fenol es  y Z es H ó OH.

Cuando se utiliza una mezcla de dos fenoles, uno de ellos teniendo la fórmula:

X_1  y el otro teniendo la fórmula X_2 

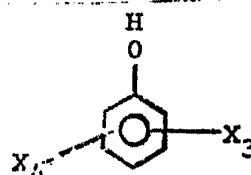
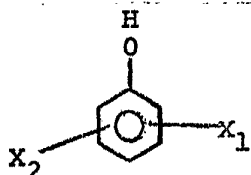
en donde X_1 y X_2 son diferentes, el producto será en general

una mezcla de tres compuestos de fórmulas:



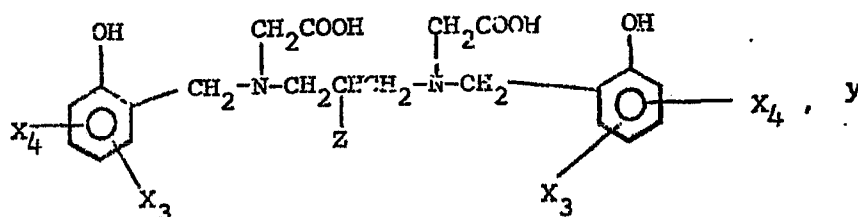
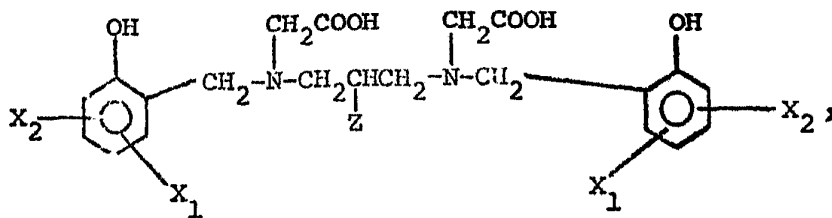
y

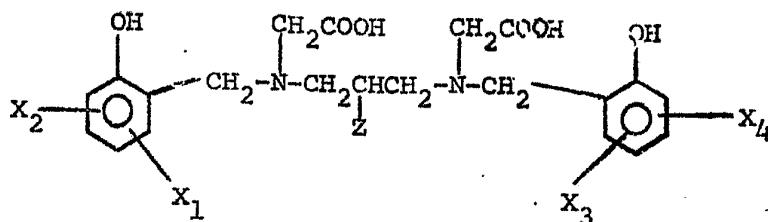
Igualmente, cuando se utiliza una mezcla de dos fenoles que tienen las fórmulas:



5

en donde X_1, X_2, X_3, X_4 son todos diferentes, el producto será en general una mezcla de tres compuestos de quelación de fórmulas:

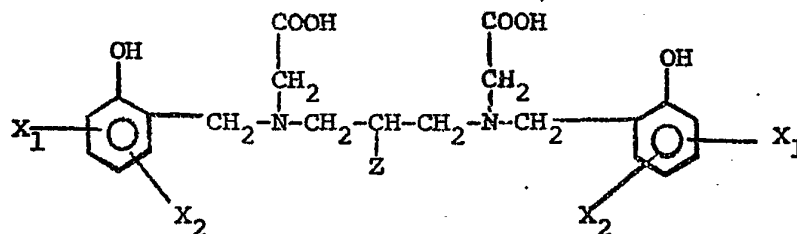




En dicha situación, se prefiere en general que los dos fenoles se mezclen en cantidades aproximadamente equimolares.

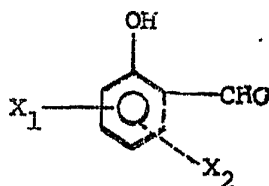
5

Los ácidos de fórmula:



en la que X_1 , X_2 y Z se definen como anteriormente, se pueden preparar también utilizando la siguiente secuencia, opcionalmente con una o más de las etapas anteriores, (a) formación de una solución de un aldehído que tiene la fórmula:

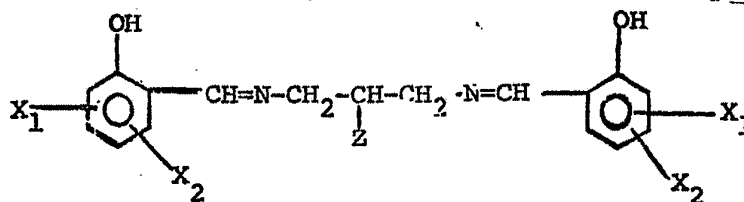
10



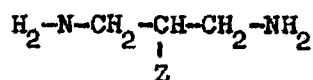
generalmente en alcohol metílico, alcohol etílico, alcohol isopropílico, alcohol n-propílico, tolueno, benceno o cloruro de etileno, utilizando preferiblemente de 1,5 a 8 partes aproximadamente de disolvente por parte de aldehído; (b) formación

15

de una base de Schiff de fórmula:

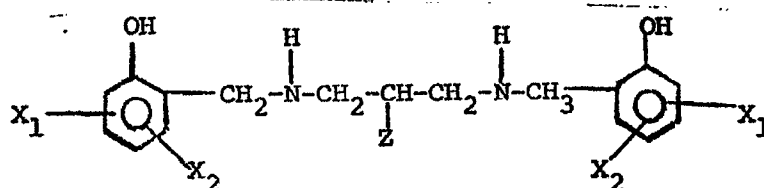


mezclando la solución con una amina que tiene la fórmula:

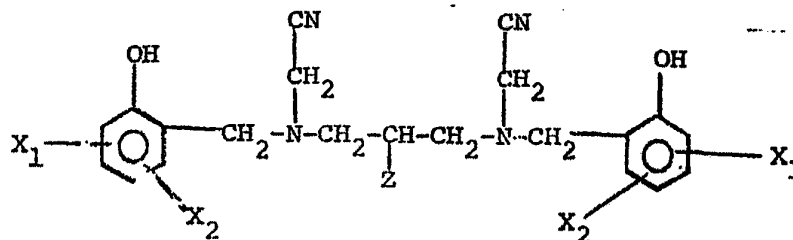


5 y refluendo la mezcla a su temperatura de ebullición durante, por ejemplo, 1 a 3 horas y separando el agua formada por destilación azeotrópica; (c) separación de la base de Schiff del licor madre; (d) reducción de la base de Schiff, por ejemplo, con NaBH_4 , LiAlH_4 ó H_2/Pd para formar una amina sustituida de fórmula:

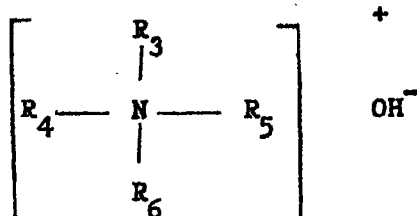
10



(e) formación de un nitrilo que tiene la fórmula:



mezclando dicha amina sustituida con glicolonitrilo en un disol-



es de 2 moles por mol de hidrocioruro de ácido y una cantidad estequiométrica de $Ba(OH)_2$ ó $Ca(OH)_2$ es la de 1 mol por mol del hidrocioruro de ácido.

5

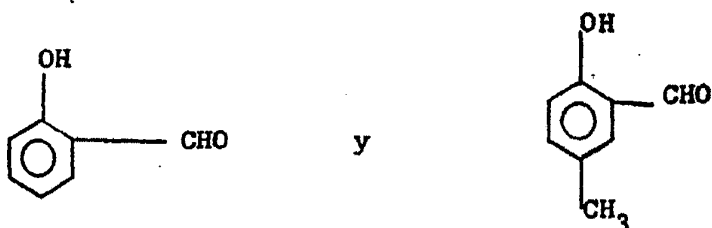
El hidrocioruro de ácido antes citado (o el correspondiente ácido libre) se puede convertir a una sal haciendo lo reaccionar con una cantidad de una base (por ejemplo una de las bases anteriormente indicadas) suficiente para neutralizar la mitad HCl del hidrocioruro y reemplazar los hidrógeno de los grupos $-COOH$ con el catión de la base. Si se desea, los hidrógenos de los grupos fenólicos pueden ser también reemplazados por el catión de dicha base.

10

Alternativamente, se puede utilizar un mol de formaldehido más 1 mol de HCN en lugar de cada mol de glicolónitrilo.

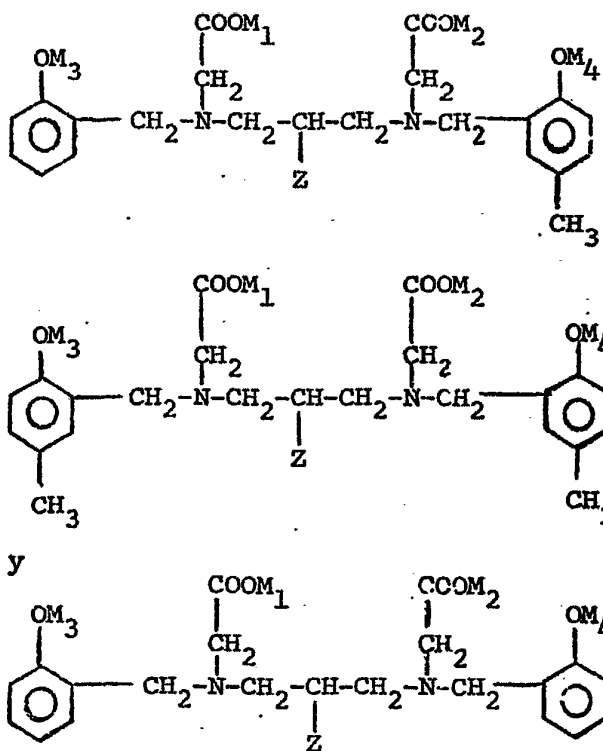
15

Evidentemente, cuando el aldehido de la etapa (a) es una mezcla de dos aldehidos, por ejemplo:



el producto final (sal) comprenderá hasta tres de los siguientes compuestos:

20



5 Cada una de estas tres especies puede ser identificada en general, por ejemplo, mediante cromatografía de gas en la mezcla producto final sin que sea necesario aislar las especies individuales de la mezcla final.

10 La mezcla de producto final puede utilizarse para preparar quelatos de excelente calidad, es decir sin separar las especies individuales.

15 La identidad de Z se controla seleccionando la amina que ha de reaccionar con el aldehído para formar la base de Schiff deseada. Cuando la amina es 1,3-propanodiamina, Z es H y cuando la amina es 1,3-diamino-2-propanol, Z es OH. La identidad de M₁, M₂, M₃ y M₄ se controla por la selección de la base o bases utilizadas para convertir el hidrocloreuro de ácido al ácido libre y una sal del mismo. Si el hidrocloreuro de ácido se trata con una cantidad estequiométrica de hidróxido sódico (o potásico) (2 moles de OH⁻ por mol de hidrocloreuro de ácido) los átomos de hidrógeno de los grupos carboxílico y

20

fenólico no serán reemplazados por Na ó K. Si el hidrocloreto de ácido (o el ácido libre) se trata con una cantidad de base eficaz para sustituir los hidrógenos de los grupos fenólico y carboxílico con el catión de la base, M_1 , M_2 , M_3 y M_4 serán idénticos al catión de dicha base.

5

Los agentes de quelación de esta invención son útiles para quelar diversos metales, como anteriormente se ha indicado. Esto les hace de utilidad como aditivos para incluirse en baños de electrodeposición de metales, controlando con ello la concentración.

10

Los quelatos metálicos de esta invención son útiles para suministrar trazas de elementos para el crecimiento de plantas, por ejemplo judías, guisantes, glicinas, tomates y pepinos. Los quelatos de hierro (tanto férrico como ferroso) de estos agentes de quelación son especialmente útiles para suministrar hierro a las plantas que crecen en terrenos calcáreos.

15

Los compuestos de quelación de esta invención pueden también utilizarse para quelar compuestos de hierro (tanto ferroso como férrico), incluyendo aquellos compuestos de hierro que están presentes como manchas de "herrumbres" sobre sustratos tales como telas, materiales cerámicos y porcelanas.

20

En la clorosis de hierro (un estado de mal nutrimiento de las plantas causado por defecto de hierro), el área de una hoja entre sus venas es de un color verde amarillento notable en contraste con el verde oscuro de las venas. Al progresar el defecto de hierro, este contraste desaparece y en su lugar las hojas tienen un color marfil, llegando las plantas a desfoliarse parcialmente y por último a morir. Dicho defecto de hierro puede ser causado por diversos factores. Algunos de estos son: (1) un defecto real de hierro en la tierra; (2) elevados

25

30

contenidos en manganeso y cobre en la tierra; y (3) una tierra alcalina (pH superior a 7), que puede ser causado por un elevado contenido en la tierra de carbonato cálcico.

Aunque se ha reconocido y utilizado en la agricultura e industria el valor del EDTA (ácido etilendiaminatetraacético), los quelatos EDTA de iones metálicos tri y tetravalentes son inestables en soluciones neutras y alcalinas, y estos quelatos metálicos se hidrolizan en agua para formar hidróxidos u óxidos metálicos hidratados insolubles, en cuya forma el ión metálico no puede ser absorbido por el sistema de raíces de la planta y, por lo tanto, no puede disponerse de los mismos para la nutrición de las plantas. La sal monosódica del quelato EDTA férrico se descompone en soluciones acuosas a pH 8 a hidróxido férrico y una sal EDTA soluble. Este comportamiento impone una limitación seria con respecto al empleo de EDTA. El quelato de EDTA férrico es eficaz a la hora de corregir los defectos de hierro en las plantas que crecen en terrenos ácidos. Sin embargo, en terrenos alcalinos, este compuesto es económicamente ineficaz en el tratamiento del defecto de hierro. Al objeto de salvar este defecto de las tierras alcalinas, el quelato de hierro de ácido hidroxietilendiaminatricacético ha sido recomendado también para la nutrición de las plantas y, aunque es algo mejor que el quelato EDTA, resulta económicamente ineficaz para corregir la clorosis de hierro en tierras calcáreas.

Los quelatos de hierro de esta invención están sustancialmente libres de estas dificultades. Si bien los quelatos de hierro de esta invención se pueden aplicar a plantas en crecimiento como una pulverización acuosa, se prefiere la aplicación de estos quelatos a la tierra. En general, se pueden emplear los métodos normales de aplicación de micronutrientes con

5 el hierro y otros quelatos de esta invención. Los mismos se pueden mezclar con agua y aplicarse como un líquido bien en la estación de crecimiento o bien aplicarse a una tierra absorbente que a continuación se aplicará a la tierra con o sin otros fertilizantes.

Los expertos en la técnica podrán reconocer otras diversas formas de aplicar los quelatos a la tierra.

10 Los quelatos de hierro férrico e hierro ferroso de mezclas de los tres agentes de quelación formados a partir de dos aldehidos, pueden utilizarse con excelentes resultados.

15 Una técnica preferida para eliminar las manchas de "herrumbre" de una superficie cerámica con los compuestos de quelación de esta invención, comprende permitir el contacto entre la superficie cubierta de errumbre con una solución del agente de quelación hasta que dicho errumbre ha sido eliminado. Se ha encontrado que las manchas de errumbre difieren grandemente en cuanto a su facilidad de eliminación. Probablemente, esto está relacionado con la forma en la cual las manchas se depositan o forman. Ha sido posible eliminar manchas de herrumbre frotando
20 simplemente la mancha con una solución acuosa al 10 % del agente de quelación con una bayeta o esponja. En otros casos, ha sido necesario dejar que el agente de quelación actue durante un largo periodo. En estos casos, se pueden emplear varias aplicaciones de una solución del agente de quelación o varios "esponjamientos". En la mayoría de los casos, el calor acelera la reacción
25 de eliminación del herrumbre.

30 Una técnica preferida para eliminar manchas de herrumbre de telas, consiste en sumergir la tela sucia en una solución acuosa del agente de quelación, por ejemplo una solución al 0,25-10 % en peso, y permitir que la solución permanezca en contacto con la tela hasta que desaparezca la mancha. Esta téc-

5 nica es excelente para eliminar manchas de herrumbre de una prenda sucia, una toalla o similar, pero en general resulta demasiado lenta para utilizarse en la fabricación de textiles debido a que los fabricantes de géneros prefieren utilizar una velocidad de la máquina constante. En este caso, es preferible añadir el agente de quelación a un baño de lavado en donde dicho agente evita la formación de manchas de herrumbre sobre la tela. Para los expertos en la técnica serán evidentes otras formas de eliminar manchas de herrumbre con los compuestos de esta invención.

10 Los siguientes ejemplos y procedimientos ilustran adicionalmente esta invención. Los ejemplos son experimentos reales.

EJEMPLO 1

15 (a) Se disuelven 244 g (2 moles) de aldehído salicílico en 400 ml de MeOH. Se alimentan 74,1 g (1 mol) de 1,3-propanodiamina en 100 ml de metanol en el aldehído, en un periodo de 1 hora, a una temperatura que oscila entre 20°C y la temperatura de reflujo. Después de agitar durante 2 horas y media, la mezcla de reacción se enfría a 10°C y se filtran los cristales amarillos brillante de N,N'-disalicilidina-1,3-propanodiamina (una base de Schiff). Después de secar en aire, se obtienen 277 g (98,2 % de rendimiento).

25 (b) Se reducen 70,5 g (0,25 moles) de la base de Schiff anterior añadiéndola, en porciones, a 10,1 g (0,26 moles) de NaBH_4 suspendido en 250 ml de isopropanol, en un periodo de 30 minutos, a una temperatura de 22-57°C. La lechada se mantiene a 50-58°C durante 1 hora y media. Se añaden gota a gota 150 ml de agua, con lento enfriamiento, y la masa espesa resultante se añade a 2 litros de agua para precipitar la amina blanca. Después
30 de agitar durante unos cuantos minutos (aproximadamente 10-15 mi-

nutos), la amina se filtra, se lava con agua y se seca en aire. Se obtienen 55,8 g (78 % de rendimiento) de N,N'-di(o-hidroxibencil)-1,3-propanodiamina. (Se llevan a cabo otras réplicas de la etapa (a) y de esta etapa (etapa b) para preparar unos 5 moles de N,N'-di(o-hidroxibencil)-1,3-propanodiamina).

(c) Se enlechan 1.662 g (4,56 moles) de N,N'-di(o-hidroxibencil)-1,3-propanodiamina en 6 litros de metanol a 50°C. A la amina se añaden 1.192 g (11,4 moles) de glicolonitrilo al 54,4 %. En el espacio de 10 minutos, la amina se disuelve. La solución se mantiene a 40-45°C durante 1 hora y 1/4. Después de enfriar durante 45 minutos a 36°C, precipita el nitrilo. El producto se filtra 1 hora después a 26°C y se seca al aire. Se obtienen 1.662 g (rendimiento 80 %) de N,N'-di(o-hidroxibencil)-1,3-propanodiamina-N,N'-diacetónitrilo.

(d) Se disuelve la totalidad del nitrilo anterior (4,56 moles) en 3 litros (unos 36 moles) de ácido clorhídrico concentrado. La solución se deja reposar 5 días a temperatura ambiente. Durante este tiempo precipita algo de cloruro amónico y los hidrocloruros producto.

A continuación, la mezcla de reacción se calienta a 84°C en un periodo de 2 horas. La mezcla se enfría a temperatura ambiente en 2 horas. Su volumen se dobla con agua y se ajusta el pH a 4 con una solución de hidróxido sódico al 50 %. Se utiliza el enfriamiento para mantener la mezcla por debajo de 50°C. Durante la neutralización, los hidrocloruros producto precipitan y se muestrean. Después de la neutralización completa con solución de hidróxido sódico, la lechada se agita durante la noche. El producto ácido se filtra, se vuelve a enlechar en 6 litros de agua, se filtra y se seca en aire. Se obtienen 636 g (34,6 % de rendimiento) de ácido N,N'-di(o-hidroxibencil)-1,3-

propanodiamina-N,N'-diacético (HBPD). El HBPD se identifica por análisis elemental, espectroscopía infrarroja, valoración con ácidos-bases y valoración con Cu^{2+} .

EJEMPLO 2

5 Se mezclan 13,2 g (0,069 moles) de ácido 1,3-propanodiamina-N,N'-diacético (PDDA) con 36 g (0,38 moles) de fenol, 50 g de ácido acético glacial y 50 ml de agua. A esta mezcla se añaden con agitación 13,4 g (0,165 moles) de formaldehído al 37% disuelto en 125 ml de agua. El pH es de 2,6. La mezcla de
10 reacción se agita durante la noche sin calor. Después de 2 días de reposo a temperatura ambiente, la mezcla precipita un producto sólido. Dos semanas más tarde, la mezcla de reacción se filtra para dar 13 g de producto o 47 % basado en PDDA. Después de
15 lavar con ácido acético y acetona, el producto produce un quelato de hierro de color rojo brillante en soluciones altamente alcalinas. El cromatograma de gas demuestra que el producto es (HHBPD), el mismo producto obtenido en el ejemplo 1, supra.

EJEMPLO 3

20 Se mezclan 37,6 g (0,4 moles) de fenol en 25 ml de metanol con 19 g (0,1 moles) de PDDA y 13,7 g (0,2 moles) de formaldehído al 44 % en 80 ml de agua. La mezcla se calienta durante 16 horas a 61°C. El producto precipita como sólidos gruesos de color blanco. Los sólidos se filtran de la mezcla de reacción fría, se lavan con metanol y se secan a 50°C. Se obtie-
25 nen 17 g de producto al 91,8 % o lo que equivale a un rendimiento del 38,8 % basado en PDDA. Se encuentra que el producto es HBPD como en el ejemplo 1 y tiene la misma actividad quelante de hierro (III).

EJEMPLO 4

30 Se acidifican a pH 3, con ácido clorhídrico con-

centrado, 62,6 g (0,1 moles) de hexahidropirimidina-1,3-diacetato de disodio al 39,3 % (HYPDANa₂), para dar una solución de 19 g (0,1 moles) de PDDA, 3 g (0,1 moles) de formaldehído y cloruro sódico. A dicha solución se añaden 6,9 g más (0,1 moles) de formaldehído al 44 %. Se diluye toda la mezcla a 100 ml con agua y se añade a 37,6 g (0,4 moles) de fenol en 30 ml de metanol. La mezcla se hace reaccionar y el producto se aísla del mismo modo que en el ejemplo 3. Se obtienen 16 g de HBPD al 91,8 %. De este modo, se demuestra la equivalencia de soluciones neutralizadas de HYPDANa₂ y soluciones de PDDA/formaldehído en la preparación de HBPD.

EJEMPLO 5

Se repite el procedimiento general del ejemplo 4 excepto que en lugar de 6,9 g se añaden 13,8 g más (0,3 moles) de formaldehído al 44 %. El rendimiento es de 20,8 g.

EJEMPLO 6

Se repite el procedimiento general del ejemplo 5. Sin embargo, en este caso, se omite el metanol. El producto precipita como una masa viscosa de grumos blandos. La masa del producto se mezcla con MeOH para obtener sólidos de producto, los cuales se filtran y se lavan con agua y metanol. Se obtienen 29,5 g de HBPD al 92 % después de secar a 50°C o lo que equivale a un rendimiento del 67,5 % basado en HYPDANa₂.

EJEMPLO 7

Se acidifican 62,6 g (0,1 moles) de solución de HYPDANa₂ al 39,3 %, a pH 3,1-3,2, con unos 18 ml de ácido clorhídrico concentrado y se añaden 13,8 g (0,2 moles) de formaldehído al 44 %. La solución resultante se mezcla con 75,2 g (0,8 moles) de fenol y se calienta durante 16 horas a 70°C. El producto se aísla como en el ejemplo 6. Se obtienen 36,8 g de HBPD al

92,8 % o lo que equivale a un rendimiento del 84,5 %.

EJEMPLO 8

Una muestra de HBPD en bruto preparado por el método general del ejemplo 3 se disuelve en hidróxido sódico acuoso para producir una solución que tiene un pH de 8,8. El pH de la solución se ajusta con ácido clorhídrico a 6,7 y la solución se extracta 3 veces con éter etílico. La capa acuosa se acidifica con ácido clorhídrico concentrado a pH 4 para precipitar el producto ácido. El precipitado se filtra, se lava con metanol y agua y se seca. El espectrograma infrarrojo y el cromatograma de gas del producto fueron idénticos a los del producto obtenido en el ejemplo 1. Una valoración con cloruro de cobre (II) del producto a pH 9, indica un peso molecular de 402,3 contra 402 (teórico). Estos datos, junto con un análisis de C, H, N y O, establecen que el producto es HBPD puro. La impureza encontrada en los productos HBPD lavados con metanol al 90-92 %, y obtenidos de las mezclas de reacción, resultó ser principalmente fenol, el cual es acomplejado fuertemente por HBPD.

EJEMPLO 9

Se repite el procedimiento del ejemplo 7 para preparar HBPD. Sin embargo, se añade hidróxido sódico al 50 % a toda la mezcla de reacción para elevar el pH a 8 y disolver la masa del producto. La mezcla acuosa se extracta con dos porciones de 100 ml de éter etílico y se acidifica con ácido clorhídrico a pH 4, para precipitar el producto ácido. El producto se enlecha en agua y a continuación en metanol para su lavado. Se obtienen 34,7 g de HBPD puro y seco o un rendimiento del 86,3 %.

Se ha encontrado que otros disolventes son útiles para extraer la mezcla de reacción como en el ejemplo 9. Entre los mismos se encuentran éter isopropílico y butílico; acetato

de etilo, n-butilo y n-amilo; alcohol n-hexílico, n-amílico, i-amílico y t-amílico; y etil- y metilisobutil-cetonas.

EJEMPLO 10

5 Se prepara una mezcla de reacción mezclando 62,6 g de un sistema acuoso que consiste esencialmente en agua y HYPDANA₂ y que por análisis da 39,3 % de HYPDANA₂ (0,1 moles de HYPDANA₂), 13,8 g de una solución acuosa de formaldehído que por análisis da 44 % de HCHO (0,2 moles de HCHO) y 41,8 g de un sistema acuoso que consiste esencialmente en fenol y agua y que por análisis, da 90 % de fenol (0,4 moles de fenol). El pH de la mezcla de reacción es de 3 aproximadamente. La mezcla de reacción se mantiene a 70°C durante 16 horas y se enfría luego a unos 25°C. El pH de la mezcla de reacción fría se eleva a 8 y la solución resultante se extracta con tres porciones de 100 ml de éter etílico. La capa 15 acuosa se analiza con respecto al HBPD por espectrofotometría (a 490 nm) de la solución después de convertir el producto HBPD a su quelato de hierro (III). El rendimiento en solución es de 84,3 % basado en el HYPDANA₂ cargado. Según un experimento similar y con un tiempo de reacción de 8 horas, el rendimiento es 20 de 77,7 %.

EJEMPLO 11

Se neutralizan 75,8 g (0,1 moles) de 5-hidroxi-hexahidropirimidina-1,3-diacetato de disodio al 34,6 % con ácido clorhídrico a un pH de 3 aproximadamente para dar una solución 25 de 20,6 g (0,1 moles) de ácido 1,3-diamino-2-propanol-N,N'-diacético, 3 g (0,1 moles) de formaldehído y cloruro sódico. A la solución se añaden 13,8 g (0,2 moles) de formaldehído al 44 %. La mezcla resultante se hace reaccionar con 37,6 g (0,4 moles) de fenol en 35 ml de MeOH a 60°C durante 16 horas. Se obtiene 30 una lechada de producto blanca y espesa. El producto se filtra,

se enlecha en NeOH, se filtra, se lava y se seca a 50°C. Se obtienen 13,2 g (32,5 % de rendimiento) de ácido N,N'-di(o-hidroxibencil)-1,3-diamino-2-propanol-N,N'-diacético (HBPD-OL).

EJEMPLO 12

5 Se deja reposar a temperatura ambiente durante 15 días, 43,2 g (0,4 moles) de m-cresol, 20,7 g (0,3 moles) de CH₂O al 44 % y 62,6 g (0,1 moles) de HYPDANa₂ (neutralizado a pH 3) en 150 ml de una solución acuosa de metanol al 33 %. El producto precipitado contiene 8 % de m-cresol después del lavado.
10 El aislamiento del producto como en el ejemplo 11 proporciona 32 g, o un rendimiento de 74 %, de ácido N,N'-di(2-hidroxi-4-metilbencil)-1,3-propanodiamina-N,N'-diacético blanco.

EJEMPLO 13

15 En el procedimiento general del ejemplo 12 se sustituye el m-cresol por 55,6 g (0,4 moles) de p-nitrofenol. El producto se identifica como ácido N,N'-di(2-hidroxi-5-nitrobenzil)-1,3-propanodiamina-N,N'-diacético.

EJEMPLO 14

20 En el procedimiento general del ejemplo 12 se sustituye el m-cresol por 43,2 g (0,4 moles) de o-cresol. Se aíslan 20 g de ácido N,N'-di-(2-hidroxi-3-metilbencil)-1,3-propanodiamina-N,N'-diacético.

EJEMPLO 15

25 En el procedimiento general del ejemplo 12 se sustituye el m-cresol por 44 g (0,4 moles) de resorcinol. La mezcla de reacción produce un quelato de hierro de color púrpura fuerte cuando se mezcla con cloruro de hierro (III) en una solución fuertemente alcalina.

EJEMPLO 16

30 En el procedimiento general del ejemplo 12 se sustituye el m-cresol por 44 g (0,4 moles) de ácido salicílico. La

mezcla de reacción produce un quelato de hierro naranja cuando se mezcla con cloruro de hierro (III) en una solución fuertemente alcalina.

EJEMPLO 17

5 Se disuelven 3.439 g de HBPD técnico que por análisis da 90 % de HBPD (es decir, 7,7 moles de HBPD) con hidróxido sódico al 50 % y una cantidad de agua para producir unos 18,75 litros de una solución que tiene un pH de 10. Se añaden 3.210 g (7,7 moles) de cloruro férrico al 39 % simultáneamente.
10 con más hidróxido sódico al 50 %, en 1 hora. Se añade un total de unos 30 moles de hidróxido sódico al 50 %. El pH final de la mezcla es de 8,2. Después de agitar durante la noche, la mezcla se concentra por ebullición a una lechada espesa de aproximadamente 15 litros. Se filtran 4 porciones de 1 litro y cada residuo
15 se lava con 200 ml de agua, se seca con aire y se pesa. La recuperación es del 93 % de la teoría. El análisis del producto de color rojo ladrillo (HBPDNaFe, el quelato de hierro (III) de la sal monosódica de HBPD) por espectrofotometría visible a 490 nm, demuestra un contenido en ingrediente activo (dicho quelato de
20 hierro) del 99,6 %.

EJEMPLO 18

 Se prepara HBPD como en el ejemplo 7. La mezcla de reacción total se diluye con 150 ml de agua, se eleva el pH de la mezcla a 8,38 con hidróxido sódico al 50 % y la solución
25 resultante se extracta con tres porciones de 100 ml de éter etílico. A la capa acuosa se añaden 36 g (0,086 moles) de cloruro férrico al 39 % simultáneamente con hidróxido sódico al 50 %, de modo que el pH final sea de 8,3. La mezcla se hierve 3 horas para reducir el volumen a unos 200 ml. El quelato de hierro se
30 filtra, se lava con 50 ml de agua y se seca a 60°C. Se obtienen

41,2 g, o un rendimiento del 79,5 % basado en PDDA, de HBPDNaFe. El análisis espectrofotométrico demuestra un contenido en ingrediente activo del 92 % y la valoración con cloruro indica 2,5 % de cloruro sódico.

5

EJEMPLO 19

Se disuelven 20,1 g (0,05 moles) de HBPD en 300 ml de agua conteniendo 9 ml de ácido clorhídrico concentrado (unos 0,1 moles). La temperatura de la solución se lleva a 73°C y se añaden 3 g (0,05 moles) de hierro en esponja. La mezcla se agita a 8 horas a 80°C. Durante este tiempo se desprende homogéneamente hidrógeno a medida que se forma $\text{HBPdFeH}_2 \cdot 2 \text{HCl}$, pero disminuye lentamente. Se añaden otros 3 g (0,05 moles) de hierro en esponja y se continua el calentamiento otras 2 horas. El exceso de hierro se filtra y se lava. Se añaden 12 g (0,15 moles) de hidróxido sódico al 50 % al filtrado incoloro, para dar inicialmente un precipitado blanco de HBPdFeH_2 (el quelato de hierro (II) de la forma ácida de HBPD que tiene dos hidrógenos ácidos por molécula), el cual se disuelve para dar una solución incolora de HBPdFeNaH (el quelato de hierro (II) de una sal sódica de HBPD que tiene un hidrógeno ácido por molécula), el cual se oxida rápidamente a HBPdFeNa . El análisis de la solución oxidada por espectrofotometría demuestra un rendimiento de 66,2 % de quelato ferroso, permaneciendo sin reaccionar 26 % del HBPD.

10

15

20

25

EJEMPLO 20

Se aplican 0,18 kg de HBPDNaFe por árbol a la tierra existente por debajo de naranjos cloróticos con hierro, que crecen en tierra calcárea (pH 8) en Florida central. En el espacio de 5 semanas, se observa que las hojas cloróticas amarillas han reverdecido. Después de 15 semanas, se examina visualmente uno de los árboles y se evalúa. El 82 % de las ramas notablemente

30

5 cloróticas han reverdecido y solamente un 10 % de todas las hojas de los árboles permanecen aún cloróticas. Dicho comportamiento representa un grado de eficacia comercialmente satisfactorio para árboles cítricos que crecen en tierras calcáreas de pH 8 y es comparable al rendimiento de Chel 138 (un quelato de hierro comercialmente disponible eficaz para utilizarse en tierras calcáreas).

PROCEDIMIENTO 1

10 El procedimiento del ejemplo 12 se puede utilizar para preparar otros agentes quelantes de HBPD sustituidos en el anillo sustituyendo el m-cresol con una cantidad equivalente de un fenol tal como p-N,N-dimetilaminofenol, p-fenolsulfonato de sodio, ácido p-hidroxibenzóico, p-cianofenol, 2,4-dimetilfenol o similares. Utilizando ácido 1,3-diamino-2-propanol-N,N'-diacético en lugar de PDDA, se pueden preparar ácidos N,N'-di(o-hidroxibencil)-1,3-diamino-2-propanol-N,N'-diacéticos análogos anillo-sustituidos.

PROCEDIMIENTO 2

20 La utilización de solo 3 moles de hidróxido sódico por mol de HBPD durante la preparación del quelato férrico por el procedimiento general del ejemplo 17, producirá un precipitado púrpura de HBPDFeH (el quelato de hierro (III) de HBPD).

PROCEDIMIENTO 3

25 Pueden enlecharse 20,1 g (0,05 moles) de HBPD en 300 ml de agua y añadirse a la lechada, 13,9 g (0,05 moles) de $\text{FeSO}_4 \cdot 7 \text{H}_2\text{O}$. El HBPD se disolverá para producir una solución incolora de $\text{HBPDFeH}_2 \cdot \text{H}_2\text{SO}_4$. La adición de 8 g (0,1 moles) de hidróxido sódico al 50 % bajo nitrógeno producirá un precipitado blanco de HBPDFeH_2 (el quelato de hierro (II) de HBPD). La adición de 30 otros 8 g (0,1 moles) de hidróxido sódico al 50 % bajo nitrógeno,

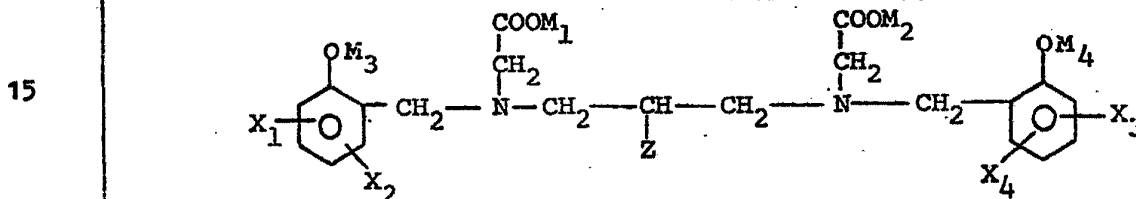
producirá una solución incolora de HBPdFeNa_2 . La eliminación del manto de nitrógeno permitirá la rápida oxidación del quelato ferroso al quelato férrico de color rojo vino fuerte, HBPdFeNa .

PROCEDIMIENTO 4

5 Se puede hacer reaccionar 1 mol de $\text{HBPd} \cdot 2 \text{HCl}$, precipitado y recuperado de la mezcla de hidrólisis del ejemplo 1, por ejemplo, con unos 3 moles (exceso) de hierro en polvo, 1 mol de carbonato ferroso, un equivalente de un óxido de hierro (tal como Fe_2O_3 y Fe_3O_4) o un equivalente de hidróxido de hierro y
 10 3 moles de hidróxido sódico, para producir HBPdFeNa . (un equivalente de un compuesto de hierro es una cantidad de aquel compuesto que proporcionará un mol de hierro registrado como Fe).

PROCEDIMIENTO 5

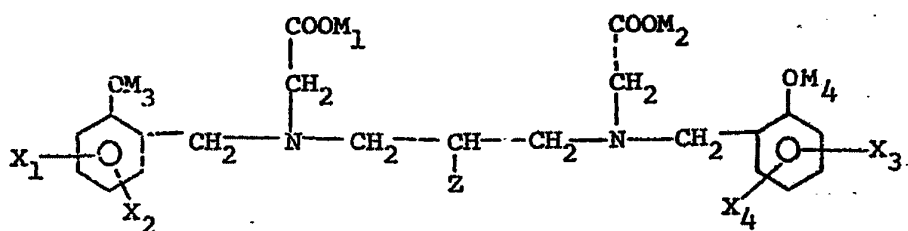
Los compuestos quelantes que tienen la fórmula



en la cual $M_1, M_2, M_3, M_4, Z, X_1, X_2, X_3,$ y X_4 se definen como anteriormente, se pueden convertir a quelatos de hierro utilizando el método general de los ejemplos 17, 18 ó 19. Cualquiera de los quelatos de hierro resultantes se pueden aplicar a tierras,
 20 incluyendo tierras calcáreas, en las cuales crecen plantas cloróticas (por ejemplo árboles cítricos) utilizando el método general del ejemplo 20 o pulverizando una solución acuosa del quelato de hierro sobre la planta clorótica (por ejemplo, sobre las hojas de un árbol clorótico). En cada caso, dicha aplicación de quelato
 25 de hierro producirá una disminución muy notable en la clorosis de las plantas tratadas.

PROCEDIMIENTO 6

Los compuestos quelantes que tienen la fórmula

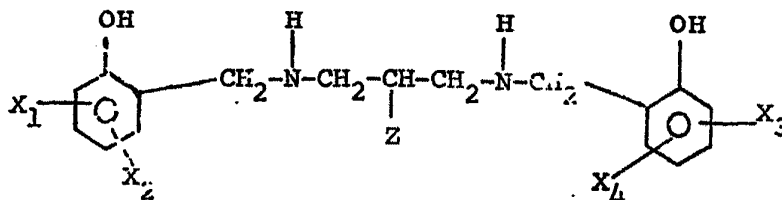


5 en la que M_1 , M_2 , M_3 , M_4 , Z , X_1 , X_2 , X_3 , y X_4 se definen como
anteriormente, se pueden utilizar para eliminar las manchas de
herrumbre de hierro de telas, superficies de cristal, superficies
plásticas, superficies de losetas, superficies cerámicas, super-
ficies metálicas, platos y similares. Esto se puede llevar a cabo
(la eliminación de las manchas de herrumbre de hierro) colocando
10 una solución o dispersión acuosa del compuesto quelante en con-
tacto con la mancha de herrumbre y permitiendo que el compuesto
quelante quele al herrumbre de hierro el cual puede ser entonces
eliminado (por ejemplo, esponjando con un trapo o esponja húmeda
o mediante inundación con una corriente de agua). En el caso de
15 una tela manchada con herrumbre, dicha tela se puede remojar en
una solución acuosa (o dispersión) del compuesto de quelación
para quelar el herrumbre de hierro y el hierro quelado resultan-
te se puede lavar de la tela.

20 En ciertos casos, se requerirá más de un tratamien-
to para separar una mancha de herrumbre de hierro de una tela o
superficie.

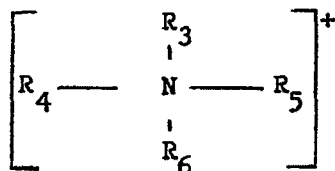
PROCEDIMIENTO 7

Una amina que tiene la fórmula



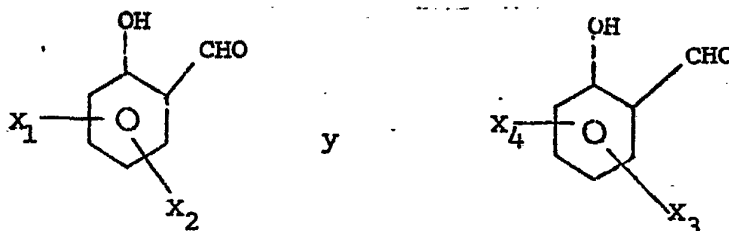
en la que Z es -H u -OH y cada X_1 , X_2 , X_3 y X_4 es hidrógeno, -OH, un grupo alquilo con 1 a 4 átomos de carbono, -CN, $-SO_3M$, ó -COOM en donde M es un ión hidrógeno, un ión de metal alcalino, un ión de metal alcalinotérreo/II o un ión amonio de fórmula

5



10

en donde R_3 , R_4 , R_5 y R_6 es hidrógeno, un grupo alquilo que tiene de 1 a 4 átomos de carbono, un grupo hidroxialquilo que tiene de 1 a 4 átomos de carbono o un grupo alquilo que tiene de 1 a 4 átomos de carbono, se puede preparar utilizando el método general de los dos primeros párrafos del ejemplo 1, en donde el método se modifica sustituyendo el salicilaldehído con un aldehído o aldehídos que tienen la fórmula o fórmulas:



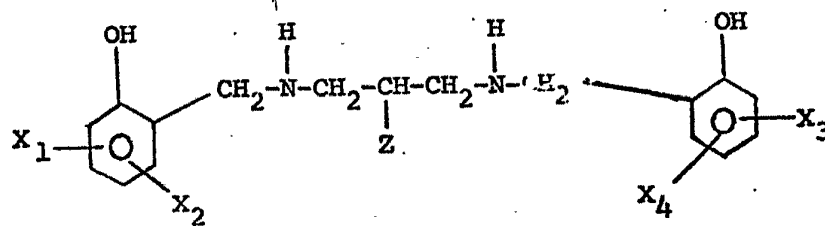
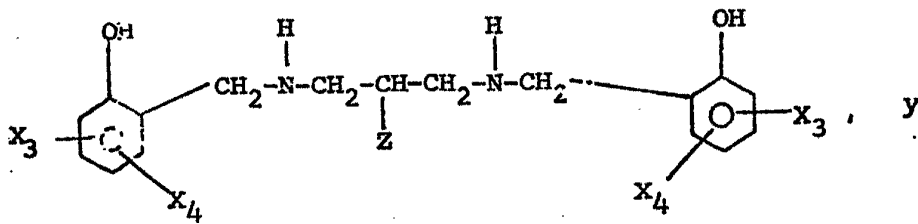
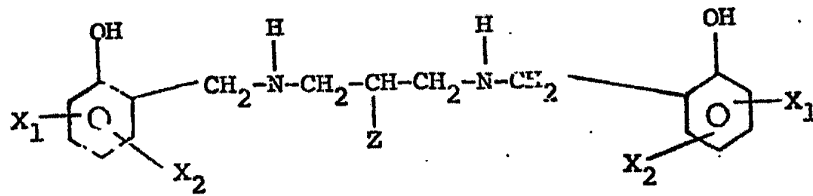
15

Si se desea que X_1 y X_2 sean idénticos a X_3 y X_4 respectivamente, solamente se utiliza uno de los aldehídos, y en caso contrario se utilizarán los dos aldehídos.

20

En dicho método: (a) el empleo de 1,3-propanodiamina (como en el ejemplo 1) producirá una amina en la cual Z es -H; y (b) el empleo de 1,3-diamino-2-propanol en vez de 1,3-propanodiamina producirá una amina en la cual Z es -OH.

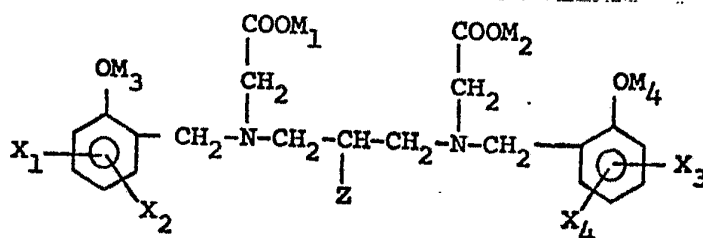
Utilizando dos aldehídos, se podrá obtener una mezcla de tres aminas, es decir:



5 Descrita suficientemente la naturaleza del invento, así como la manera de realizarse en la práctica, debe hacerse constar que las disposiciones anteriormente indicadas son susceptibles de modificaciones de detalle en cuanto no alteren su principio fundamental.

REIVINDICACIONES

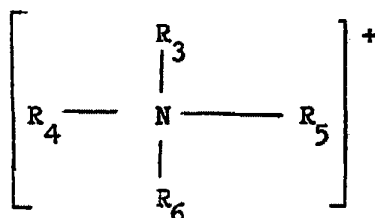
1.- Procedimiento para preparar quelatos metálicos, caracterizado porque comprende reaccionar un agente quelante de fórmula:



en la que:

(a) cada X_1 , X_2 , X_3 y X_4 es independientemente hidrógeno; un grupo alquilo con 1 a 4 átomos de carbono; $-\text{CN}$, $-\text{SO}_3\text{M}_1$, $-\text{COOM}_1$, $-\text{OM}_3$, $-\text{NO}_2$ ó $-\text{NR}_1\text{R}_2$ en donde cada R_1 y R_2 es independientemente un grupo alquilo con 1 a 4 átomos de carbono;

(b) cada M_1 , M_2 , M_3 y M_4 es independientemente un ión hidrógeno, un ión de metal alcalino, un ión de metal alcalinotérreo 1/2 o un ión amonio de fórmula:



en la que cada R_3 , R_4 , R_5 y R_6 es independientemente hidrógeno; un grupo alquilo con 1 a 4 átomos de carbono o un grupo hidroxialquilo con 1 a 4 átomos de carbono; y

(c) Z es $-\text{H}$ ó $-\text{OH}$;

con iones de hierro, cobre, cobalto, manganeso, cromo, níquel, zinc, cadmio, molibdeno o plomo.

2.- Procedimiento según la reivindicación 1, carac-

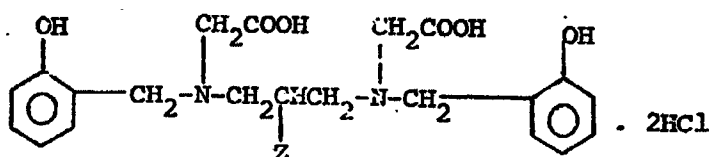
terizado porque (a) cada X_1, X_2, X_3 y X_4 es hidrógeno y (b) cada M_1, M_2, M_3 y M_4 es independientemente hidrógeno o sodio.

5 3.- Procedimiento según la reivindicación 1 ó 2, caracterizado porque M_1, M_2, M_3 y M_4 son iguales y X_1 y X_2 son iguales, respectivamente, a X_3 y X_4 .

4.- Procedimiento según la reivindicación 3, caracterizado porque cada M es hidrógeno o sodio; Z es -H; y cada X es hidrógeno.

10 5.- Procedimiento según la reivindicación 3, caracterizado porque cada M es hidrógeno o sodio; y Z es -OH; y cada X es hidrógeno.

6.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque el agente quelante tiene la fórmula:

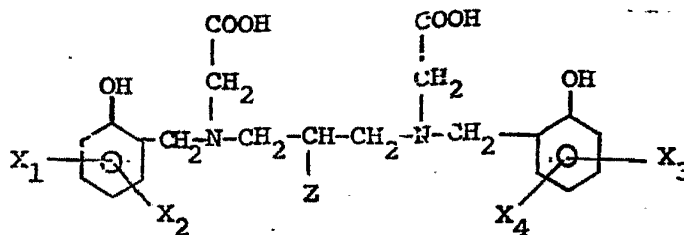


15 en la que Z es -H ó -OH.

7.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque el metal es hierro.

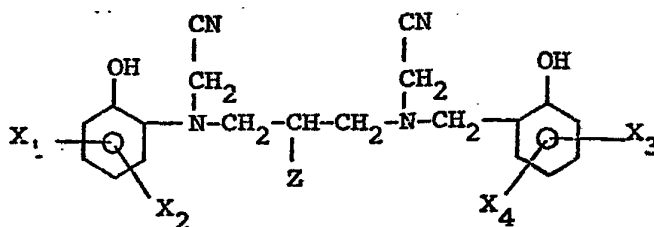
8.- Procedimiento según la reivindicación 7, caracterizado porque el hierro es hierro (III).

20 9.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque el agente quelante tiene la fórmula:

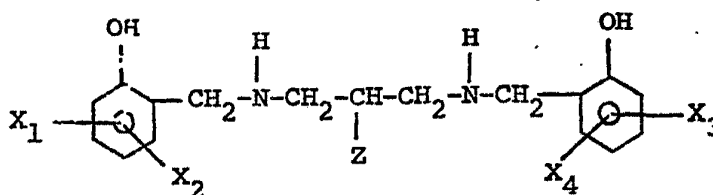


5 en la que Z es -H ó -OH; y cada X₁, X₂, X₃ y X₄ es independientemente hidrógeno, -OH, un grupo alquilo con 1 a 4 átomos de carbono, -CN, -SO₃H ó -COOH, y se prepara por las siguientes etapas:

(a) formar un nitrilo de fórmula:

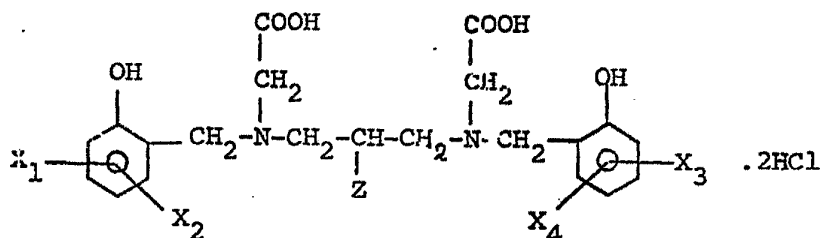


poniendo en contacto: (i) una amina de fórmula:



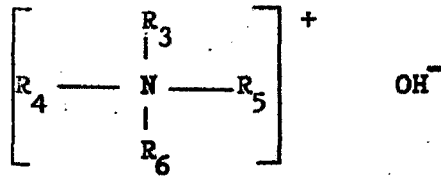
10 (ii) un medio inerte de reacción y (iii) un glicolonitrilo, o bien formaldehído y HCN, estando presente dicho medio inerte de reacción en una cantidad que disuelva al nitrilo, y manteniendo la mezcla de reacción resultante a una temperatura tal que se forme el nitrilo;

15 (b) formar un hidrocloreuro de ácido de fórmula:



poniendo en contacto el nitrilo con ácido clorhídrico; y

(c) convertir el hidrocioruro de ácido al ácido deseado por reacción del hidrocioruro de ácido con una base consistente en un hidróxido de metal alcalino, un hidróxido de metal alcalino-térreo y un hidróxido de amonio que tiene la fórmula:

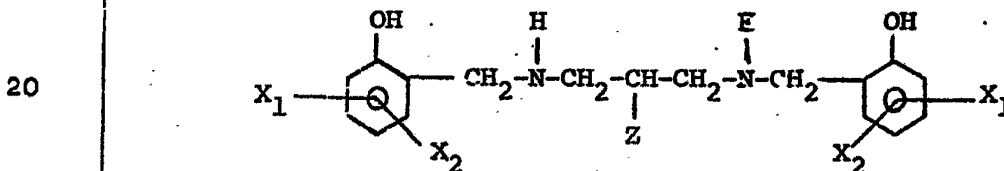


en la que cada R_3 , R_4 , R_5 y R_6 es independientemente hidrógeno, un grupo alquilo con 1 a 4 átomos de carbono o un grupo hidroxialquilo con 1 a 4 átomos de carbono.

10 10.- Procedimiento según la reivindicación 9, caracterizado porque el medio inerte de reacción es alcohol metílico, alcohol etílico o alcohol isopropílico o una mezcla de al menos uno de dichos alcoholes y agua.

15 11.- Procedimiento según la reivindicación 9 ó 10, caracterizado porque por mol de amina se emplea de 1,9 a 2,1 moles de glicolonitrilo (o su equivalente).

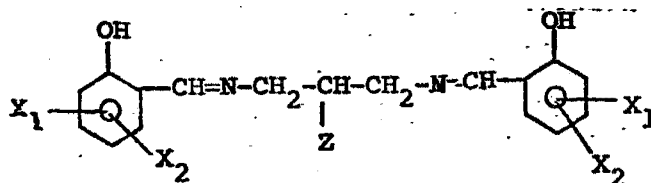
12.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 9 a 11, caracterizado porque el nitrilo se prepara por reacción de una amina sustituida de fórmula:



con glicolonitrilo en un disolvente.

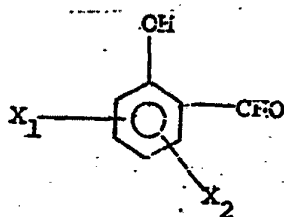
13.- Procedimiento según la reivindicación 12, caracterizado porque la amina sustituida se prepara por reducción

de una base de Schiff de fórmula:

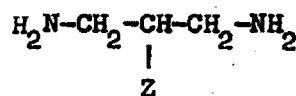


5

14.- Procedimiento según la reivindicación 13, caracterizado porque la base de Schiff se prepara poniendo en contacto un aldehído de fórmula:



en un disolvente, con una amina de fórmula:

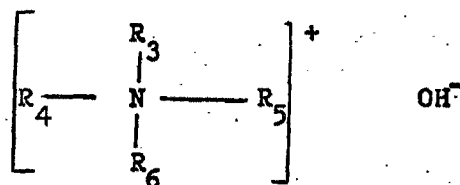


y refluendo la mezcla de reacción.

10

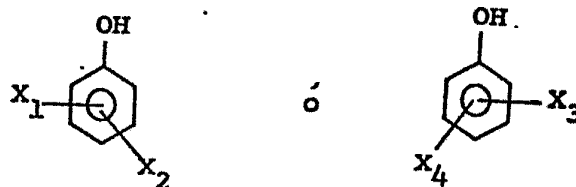
15.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 8, caracterizado porque el agente quelante es una sal y se prepara poniendo en contacto, en un medio inerte de reacción, un ácido como el definido en la reivindicación 9, con un hidróxido de metal alcalino, un carbonato de metal alcalino, un bicarbonato de metal alcalino, un hidróxido de metal alcalino-térreo o un hidróxido de amonio de fórmula:

15

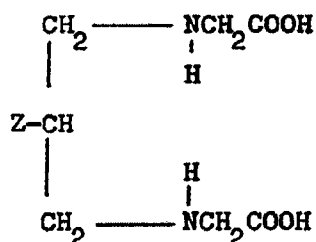


16.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 8, caracterizado porque el agente quelante se prepara por las siguientes etapas:

5 (a) mezclar en un medio de reacción inerte (A) al menos un fenol de fórmula:



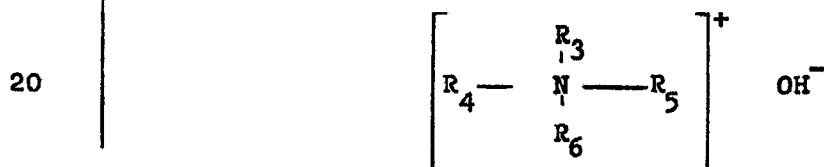
(B) un ácido de fórmula:



10 el cual se añade como tal o se forma in situ; y (C) una fuente de formaldehído que consiste en una solución acuosa de formaldehído, trioxano o para-formaldehído, de modo que el fenol se disuelva por el medio de reacción inerte;

15 (2) mantener la mezcla de reacción resultante a una temperatura y a un pH tales que se forme el ácido deseado; y, opcionalmente,

(3) hacer reaccionar, en un medio inerte, el ácido con un hidróxido de metal alcalino, un carbonato de metal alcalino, un bicarbonato de metal alcalino, un hidróxido de metal alcalino-térreo o un hidróxido amónico que tiene la fórmula:



17.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque el metal está presente como una sal.

5 18.- Procedimiento según la reivindicación 17, caracterizado porque la sal metálica es un carbonato, sulfato, cloruro, nitrato, acetato o hidróxido.

19.- Procedimiento para preparar quelatos metálicos, tal y como queda sustancialmente descrito en la presente Memoria.

10 Esta Memoria consta de 37 hojas escritas a máquina por una sola cara.

Madrid, 25 ENE. 1977

W.R. GRACE & CO.

GONZALEZ ACEBO Y KUBER
D. P. Firmador L. España Firmador

