

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 654 581**

51 Int. Cl.:

C07C 227/16 (2006.01)
C07C 229/76 (2006.01)
C07F 1/08 (2006.01)
C07F 3/06 (2006.01)
C07F 13/00 (2006.01)
C07F 15/02 (2006.01)
C07F 15/04 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **09.11.2011** **E 11006893 (9)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **25.10.2017** **EP 2489670**

54 Título: **Procedimiento para la preparación de compuestos de aminoácido-quelato, compuestos de aminoácido-quelato y uso de compuestos de aminoácido-quelato**

30 Prioridad:

17.02.2011 DE 102011011924

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:

14.02.2018

73 Titular/es:

**ISF GMBH (100.0%)
An der Mühlenau 4
25421 Pinneberg, DE**

72 Inventor/es:

**RAMHOLD, DIETMAR;
GOCK, EBERHARD;
MATHIES, EDMUND y
STRAUCH, WOLFRAM**

74 Agente/Representante:

ROEB DÍAZ-ÁLVAREZ, María

Observaciones:

Véase nota informativa (Remarks, Remarques o Bemerkungen) en el folleto original publicado por la Oficina Europea de Patentes

ES 2 654 581 T3

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín Europeo de Patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre Concesión de Patentes Europeas).

DESCRIPCIÓN

Procedimiento para la preparación de compuestos de aminoácido-quelato, compuestos de aminoácido-quelato y uso de compuestos de aminoácido-quelato

5

La invención se refiere a un procedimiento para la preparación de compuestos de aminoácido-quelato.

10 Cuando se hacen reaccionar compuestos de metal con aminoácidos se originan los denominados quelatos. Hay compuestos de quelato, entre otros, para los metales cobre, zinc, manganeso, hierro, calcio, magnesio, cobalto, vanadio, selenio y níquel y para los aminoácidos glicina, lisina y metionina.

15 Los compuestos de aminoácido-quelato se usan entre otros en la alimentación animal y en la fertilización para el abastecimiento con oligoelementos. En la alimentación animal se usan desde hace algunos años cada vez más glicina-quelatos. En muchos ensayos animales se observaron un aumento del rendimiento y una mejor absorción intestinal en comparación con oligoelementos de compuestos inorgánicos. La eficiencia de oligoelementos en el pienso puede mejorarse y el índice de separación puede reducirse. El riesgo de un suministro fisiológico y depresión del rendimiento se disminuye. Además, se publicaron indicaciones sobre posibles ventajas de oligoelementos orgánicamente unidos, por ejemplo rendimientos zootécnicos y reproductivos mejorados, mayor calidad del huevo exterior e interior, mayor incorporación en órganos del cuerpo o tejidos.

20 Los siguientes glicina-quelatos están actualmente aprobados para la alimentación animal y disponibles en el mercado (entre paréntesis se indican los E-números de acuerdo con el reglamento de aditivos de la UE):

- 25 • hidrato de glicina-quelato de hierro (E1), abreviado: glicinato de hierro
- hidrato de glicina-quelato de cobre (E4), abreviado: glicinato de cobre
- hidrato de glicina-quelato de manganeso (E5), abreviado: glicinato de manganeso
- 30 • hidrato de glicina-quelato de zinc (E6), abreviado: glicinato de zinc.

35 Los glicinatos disponibles actualmente en el mercado se diferencian claramente en particular por lo que respecta al contenido de oligoelemento, al contenido de glicina, a la solubilidad en agua, al color y la estructura, al valor de pH y a la cantidad y el tipo de los aniones inorgánicos (sulfatos y cloruros). Todos los denominados glicinatos de cobre, que hasta ahora se encuentran en el mercado, están mezclados o bien con aniones y/o se diluyen con rellenos y/o contienen un contenido de glicina demasiado bajo para una verdadera complejación doble. Las enormes diferencias se deben a los procedimientos de preparación aplicados en cada caso, las materias primas usadas y las relaciones de reacción elegidas entre el oligoelemento y la glicina.

40 La preparación de glicina-quelatos es extraordinariamente costosa. Parte en general de soluciones de los compuestos de oligoelemento correspondientes con glicina, que se hacen reaccionar a temperaturas elevadas. A continuación se procede a la evaporación, cristalización, secado y molienda.

45 El estado de la técnica está descrito, por ejemplo, en los documentos US 4.315.927A, US 4.814.177A, US 830.716A, US 4.599.152A así como US 5.516.925A.

50 La solicitud de patente CN 2009/10030766.3 describe la preparación de zinc-glicinato. Después, en la primera etapa, del 5 al 15 % de glicina con 5-10 % de Nano-ZnO se remueve con agua a 50°-80 °C de 3 a 24 horas y a continuación se mantiene en reposo de 6 a 10 horas. En la segunda etapa se centrifuga a de 3.000 a 8.000 min⁻¹ y el centrifugado se seca en el horno a 80°-120 °C. La tercera etapa comprende la trituración y la clasificación a más de 80-120 malla. En la solicitud CN 2009/10030767.8 se describe el mismo procedimiento de preparación para glicinato de calcio renunciando a la centrifugación.

55 El documento EP 1 529 775 B1 se refiere a un procedimiento para la preparación de quelatos de metales con ácidos orgánicos, que trabaja esencialmente en el medio anhidro. Se usan óxidos de metal, hidróxidos o sales. El ligante ácido orgánico tal como por ejemplo glicina, lisina, ácido glutámico entre otros y los respectivos compuestos de metal tales como por ejemplo hidróxidos como hidróxido de cobre, hidróxido de zinc, hidróxido de hierro, hidróxido de manganeso, etc., se sumergen en líquidos no acuosos como metanol, etanol, i-propanol, hexano, éter de petróleo, etc., y se mezclan entre sí a temperatura ambiente o temperatura elevada. Dado que el agua también es un producto de reacción, tiene que eliminarse con ayuda de un dispositivo de separación de agua (por ejemplo, el separador de agua Dean-Stark). La eliminación del respectivo quelato de metal a partir del líquido orgánico se efectúa mediante filtración. Tras el secado, el respectivo quelato de metal constituye un polvo muy fino como producto terminado.

65 Del ejemplo de realización del documento EP 1 529 775 B1 se desprende que el procedimiento de preparación descrito necesita un tratamiento previo de los compuestos de metal usados. Así, por ejemplo para la preparación de

hidróxido de cobre se parte de $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, que se estabiliza con KOH a pH 10-11 para la precipitación de $\text{Cu}(\text{OH})_2$. Le sigue una centrifugación doble, que se acompaña por procedimientos de lavado en etanol. Para la preparación de glicinato de cobre se mezcla entonces $\text{Cu}(\text{OH})_2$ con glicina y esta mezcla se cuece durante cinco horas en etanol. El glicinato de cobre producido en estas condiciones se filtra y se seca hasta dar polvo.

5 Las solicitudes de patente CN 92107282.1 y CN 2007/130121.0 describen la transformación de mezclas a partir de acetato de cobre y glicina en una reacción de cuerpos sólidos en un paso en un molino de bolas. Para ello, una mezcla de acetato de cobre y glicina se mezcla con agua y carbonato de sodio y se somete a una molienda húmeda en un molino de bolas. Tras una molienda de varias horas se seca la suspensión, se lava con etanol, se centrifuga y se vuelve a secar.

10 El documento DE 10 2004 039 486 A1 describe un procedimiento seco para la preparación de compuestos de oligoelementos orgánicos. Cualquier mezcla seca de un óxido de metal y un ácido orgánico sólido se expone a una sollicitación mecánica por impacto y presión de una máquina de trituración fina de tal modo que la cantidad de entalpia liberada desencadena una reacción de cuerpos sólidos hasta dar un compuesto metálico parecido a la sal.

15 Esta publicación se centra en la preparación de bis-metionato de zinc a partir de mezclas de ZnO y metionina, que se muelen juntas en una mezcla. Esto se demuestra con un total de siete ejemplos. Los otros tres ejemplos tienen por objetivo mezclas de CuO y ácido aspártico (uno de un total de 21 aminoácidos), mezclas de MnO y ácido málico (éster del ácido carboxílico) así como mezclas de $\text{Cr}(\text{OH})_3$ y ácido nicotínico (alcaloides salinos unidos a ácido vegetal).

20 La comprobación del procedimiento ha dado como resultado que pueden aparecer perturbaciones operativas debido al endurecimiento del material de molienda en las paredes del molino. Estos apelmazamientos pueden causar la completa cementación de la cámara de molienda, que solo puede repararse con la ayuda de martillos neumáticos y excluye una aplicación industrial. Además, las calidades del producto no pueden reproducirse.

25 Partiendo de ello, la invención tiene por objetivo poner a disposición un procedimiento sencillo, estable y apto para la industria para la preparación de compuestos de aminoácido-quelato.

30 El objetivo se soluciona mediante un procedimiento con las características de la reivindicación 1. En las reivindicaciones dependientes se indican configuraciones ventajosas del procedimiento.

35 En el procedimiento de acuerdo con la invención para la preparación de compuestos de aminoácido-quelato se activan mecánicamente óxidos de metal y/o carbonatos de metal y/o sulfatos de metal y/o cloruros de metal e/o hidróxidos de metal en forma sólida y después los óxidos de metal y/o carbonatos de metal y/o sulfatos de metal y/o cloruros de metal y/o hidróxidos de metal activados se juntan con aminoácidos en forma sólida y en una reacción de cuerpos sólidos se transforman en compuestos de aminoácido-quelato, llevándose a cabo la activación y/o la transformación en un molino de tubo vibratorio excéntrico y/o en otro molino de tubo vibratorio y/o en un molino de bolas agitador y/o en un molino de tambor y/o en otro reactor de mezcla y/o en el que la activación y/o la transformación se efectúa mediante sollicitación mecánica por impacto y presión en una máquina de trituración fina.

40 Se descubrió que la activación mecánica de mezclas de compuestos de metal y aminoácidos no es una vía adecuada. La transformación de compuestos de metal con el ácido orgánico es más bien una reacción de seguimiento espontánea en cadena. Desde el punto de vista energético, en la activación mecánica de mezclas, cuya mayor proporción de masa no necesita activación mecánica, se da como resultado, por tanto, una pérdida de energía a gran escala. Esto se debe a la magnitud de la relación de mezcla. En una relación de mezcla de 1:2 (CuO con respecto a glicina), la proporción que no debe activarse mecánicamente es superior al 50 %. El reactante decisivo en la transformación con ácidos orgánicos es el compuesto de metal. De acuerdo con la invención, este se activa en primer lugar mecánicamente. El desacoplamiento de la activación mecánica del compuesto de metal y la reacción de cuerpos sólidos con un aminoácido conduce a una influencia decisiva en el mecanismo de reacción en la síntesis de metal-quelatos. Tras la activación mecánica separada del compuesto de metal, la reacción de cuerpos sólidos de quelato se desencadena por la adición de aminoácidos. La transformación total de la reacción se mejora considerablemente por la activación mecánica separada del compuesto de metal. En la reacción de cuerpos sólidos, el compuesto de metal y el aminoácido están presentes en forma sólida. En este caso, los reactivos están secos o esencialmente secos, es decir, en el mejor de los casos presentan bajos contenidos de humedad. Sus proporciones de humedad ascienden preferentemente a como máximo el 5 % en peso.

45 De acuerdo con una configuración preferente, a la activación mecánica se suministran los compuestos metálicos como una mezcla de partículas sueltas. De acuerdo con otra configuración, los aminoácidos se suministran a los compuestos de metal activados mecánicamente en forma de otra mezcla de partículas sueltas. La activación mecánica o la reacción de cuerpos sólidos se favorecen por el uso de los compuestos de metal en forma de una mezcla de partículas sueltas o de los aminoácidos en forma de una mezcla de partículas sueltas. En principio, es no obstante posible suministrar los reactivos al procedimiento en forma de grandes piezas continuas que pueden triturarse al llevarse a cabo el procedimiento.

65

De acuerdo con una configuración del procedimiento se activa térmicamente al menos un reactante. La activación térmica acelera la reacción de cuerpos sólidos. Durante la activación térmica se calienta al menos un reactante. Si la temperatura de reacción supera el punto de ebullición del agua (100 °C al llevar a cabo la reacción a una presión normal), el agua de reacción libre se evapora y se separa del reactante.

5 De acuerdo con una configuración preferente, la activación térmica se efectúa al mismo tiempo que la activación mecánica y/o que la transformación en la reacción de cuerpos sólidos. En este caso, la energía térmica requerida para la activación térmica se suministra de manera controlada a la reacción de cuerpos sólidos. Además, la energía térmica liberada durante la activación mecánica o la ejecución de la reacción de cuerpos sólidos puede usarse para
10 la activación térmica. Este es el caso en particular durante la ejecución de la activación mecánica y/o la reacción de cuerpos sólidos en un molino o en otro reactor de mezcla.

De acuerdo con otra configuración, el agua originada durante la transformación se separa por los reactantes. En este sentido, se evita una adherencia de reactantes a superficies sólidas y el consiguiente deterioro de la reacción.
15 También se evitan perturbaciones operativas y trabajos de mantenimiento asociados a la adherencia en el reactor. Esto se aplica en particular durante la ejecución de la reacción de cuerpos sólidos en un molino u otro reactor de mezcla.

El agua puede separarse en particular mediante vaporización de los aminoácidos-quelatos. En este caso puede suministrarse calor y/o reducirse la presión bajo la que se lleva a cabo la reacción de cuerpos sólidos. Mediante el suministro de calor puede efectuarse al mismo tiempo la activación térmica. Además, la reacción de cuerpos sólidos puede llevarse a cabo en presencia de sustancias sólidas absorbentes.
20

De acuerdo con otra configuración, las sustancias de partida se suministran secas al procedimiento. En este sentido, el riesgo de adherencia a superficies sólidas se evita adicionalmente. Para ello, las sustancias de partida tienen preferentemente una proporción de agua de como máximo el 5 %. Además, preferentemente la proporción de agua asciende como máximo al 2,5 %.
25

De acuerdo con otra configuración, la activación y la transformación se llevan a cabo en el mismo reactor. En un reactor discontinuo pueden introducirse y activarse en primer lugar los compuestos de metal y después añadirse los aminoácidos y llevarse a cabo la reacción de cuerpos sólidos. En un reactor de flujo continuo, pueden suministrarse en una primera posición de suministro los compuestos de metal y tras el paso de un tramo de activación en una segunda posición de suministro los aminoácidos, para pasar un tramo de reacción junto con los compuestos de metal activados.
30
35

De acuerdo con otra configuración, la activación y la transformación se lleva a cabo en distintos reactores. Los distintos reactores pueden ser reactores discontinuos, en los que la activación mecánica y la transformación se llevan a cabo por separado y en intervalos. Además, los distintos reactores pueden ser reactores continuos, en los que la activación mecánica y la transformación se llevan a cabo separadas la una de la otra en el flujo.
40

Para la activación y opcionalmente la reacción de cuerpos sólidos se someten los compuestos de metal y opcionalmente los aminoácidos preferentemente a una sollicitación mecánica por impacto y presión en una máquina de trituración fina.
45

Este es preferentemente un molino de tubo vibratorio excéntrico.

En un molino de tubo vibratorio excéntrico se somete el producto tratado a una sollicitación mecánica sobre todo por impacto y presión. Un molino de tubo vibratorio excéntrico posibilita actualmente la activación mecánica más efectiva de compuestos de metal y es muy adecuada también para la ejecución de la reacción de cuerpos sólidos. Al mismo tiempo puede causarse a partir de la energía térmica liberada en el molino de tubo vibratorio excéntrico la activación térmica.
50

En el documento DE 43 35 797 C2 se describe un molino de tubo vibratorio excéntrico adecuado para el uso en el procedimiento de acuerdo con la invención. Los molinos de tubo vibratorio se comercializan por la empresa Siebtechnik, Mülheim an der Ruhr, Alemania.
55

La activación y la transformación pueden llevarse a cabo en el mismo reactor de mezcla, en distintos reactores de mezclado del mismo tipo o en distintos reactores de mezclado de diferente tipo. En particular, la activación puede llevarse a cabo en un molino de tubo vibratorio excéntrico y la transformación en otro tipo de reactor de mezcla.
60

De acuerdo con una configuración, el calor generado por la operación del reactor de mezcla se usa para la activación térmica y/o vaporización del agua. En particular, el calor generado por la operación de un molino de tubo vibratorio excéntrico puede causar de por sí la activación térmica y/o vaporización del agua. Para calentar el reactor de mezcla se mezcla este dado el caso en primer lugar en una fase de calentamiento. La fase de calentamiento puede coincidir con la activación mecánica.
65

- De acuerdo con una configuración, se suministra al reactor el calor para la activación térmica y/o para la vaporización de agua. La activación térmica y/o el calor requerido para la vaporización puede suministrarse al reactor exclusivamente desde el exterior. Dado el caso puede suministrarse de manera adicional al calor generado por el reactor calor adicional desde el exterior.
- 5 De acuerdo con otra configuración, la activación térmica y/o vaporización se lleva a cabo a una temperatura entre 30° y 150 °C. Además, la activación térmica y/o la vaporización se lleva a cabo a una temperatura de 80° a 120 °C.
- 10 De acuerdo con otra configuración, se evacua del reactor agua originada durante la transformación. El agua se puede evacuar durante la transformación una vez, de manera intermitente o de manera continua.
- 15 De acuerdo con otra configuración, la transformación se continúa durante un almacenamiento del producto de reacción fuera del reactor. El almacenamiento del producto de reacción antes de la aplicación puede usarse para la continuación de la reacción. En este sentido se aumenta la disponibilidad del reactor para la activación.
- 20 De acuerdo con una configuración preferente, para la continuación de la transformación durante un almacenamiento en caso de extracción del reactor, el producto de reacción contiene agua de reacción libre. En caso de un almacenamiento a temperaturas por debajo del punto de ebullición, en particular a temperatura ambiente, el agua de reacción libre favorece mediante el transporte de iones una continuación de la reacción. Así puede continuarse la reacción durante un almacenamiento. Durante la transformación en el reactor puede controlarse la separación del agua por los reactantes de tal modo que se evita una adherencia a superficies sólidas y una proporción suficiente de agua de reacción libre para una transformación durante un almacenamiento subsiguiente permanece en el producto de reacción.
- 25 De acuerdo con otra configuración, el contenido del agua libre en el producto asciende a entre el 1 % y el 5 %. Preferentemente, el contenido de agua del producto asciende a como máximo el 3 %. De manera adicionalmente preferente, asciende a aproximadamente el 2,5 %. En el caso de estas proporciones de agua se evita que el producto se apelmace y se perjudique el tratamiento posterior. La separación del agua durante la transformación o durante un almacenamiento subsiguiente puede controlarse de tal modo que el contenido de agua del producto se reduce correspondientemente.
- 30 De acuerdo con otra configuración, la transformación se efectúa hasta la estequiometría completa. El glicinato de cobre doblemente complejo se compone en el 29,7 % en peso de cobre y en el 70,3 % en peso de glicina. La relación de masa de cobre con respecto a glicina es, por tanto, 1:2,37. Durante la activación mecánica de CuO se consigue un solubilidad en agua elevada en función de la reacción de glicinato. Así, el contenido de cobre soluble de glicinato de cobre puede ser superestequiométrico y alcanzar más del 35 %.
- 35 De acuerdo con otra configuración, los aminoácidos se suministran a la transformación de manera superestequiométrica. En este sentido se favorece una transformación hasta la estequiometría completa.
- 40 De acuerdo con otra configuración, la relación de masa de los óxidos de metal y/o de los carbonatos de metal y/o de los sulfatos de metal y/o de los cloruros de metal y/o de los hidróxidos de metal con respecto a los aminoácidos es de 1:2 a 1:5.
- 45 De acuerdo con una configuración se preparan compuestos de aminoácido-quelato del cobre y/o del zinc y/o del manganeso y/o del hierro y/o del magnesio y/o del calcio y/o del níquel y/o del cobalto. De acuerdo con otra configuración se preparan compuestos de aminoácido-quelato de la glicina y/o de la lisina y/o de la metionina y/o de otros aminoácidos y/o de mezclas de aminoácido.
- 50 Para aplicaciones complejas, por ejemplo como aditivo de fermentación y como aditivo de fertilizante, el procedimiento de acuerdo con la invención permite la preparación de compuestos de metalcombi-quelato, en la que mezclas de compuestos de metal por ejemplo del cobre, zinc, hierro y manganeso se activan mecánicamente y se hacen reaccionar por ejemplo con glicina por activación térmica.
- 55 Los compuestos de aminoácido-quelato preparados de acuerdo con la invención presentan partículas con una estructura de cristal acicular característica. Esta estructura puede verse con el microscopio electrónico de barrido, la imagen 1 muestra a modo de ejemplo una toma con el microscopio electrónico de barrido (REM).
- 60 De acuerdo con un tipo de realización, los compuestos de aminoácido-quelato no contienen sulfatos ni/o cloruros y presentan un valor de pH en el intervalo de 4-9. Para el uso como aditivo para piensos, aditivo alimentario, aditivo de suplementos alimenticios y aditivo galvánico este tiene la ventaja de que no se introducen aniones no deseados.
- 65 De acuerdo con un tipo de realización, los aminoácido-quelatos presentan un tamaño de partícula medio de 40 a 60 µm, preferentemente de aproximadamente 50 µm, y se sitúan hasta el 80 % de las partículas en el intervalo de 0-100 µm y son hasta el 2 % mayores que 500 µm. Esta granulación es especialmente ventajosa para el uso como aditivo para piensos, aditivo alimentario y aditivo de suplementos alimenticios, porque también se proporciona una

buena capacidad de distribución y calidad de mezcla a bajas concentraciones.

De acuerdo con un tipo de realización, los compuestos de aminoácido-quelato pueden prepararse según el procedimiento del tipo descrito anteriormente.

5 Los compuestos de aminoácido-quelato preparados de acuerdo con la invención pueden usarse como aditivo para piensos y/o como aditivo de fermentación y/o como aditivo de fertilizantes y/o como aditivo alimentario y/o como suplemento alimenticio y/o como aditivo galvánico.

10 La funcionalidad del procedimiento de acuerdo con la invención se representan por ejemplo en el sistema CuO-glicina en condiciones estequiométricas.

La síntesis seca puede describirse con el siguiente mecanismo:

15 1ª Etapa

Activación mecánica separada de CuO

20 2ª Etapa

Adición de glicina.

Activación térmica y grado de transformación determinado por la temperatura con CuO activado mecánicamente.



25 Después se efectúa en la primera etapa la activación mecánica separada de CuO en un molino de tubo vibratorio excéntrico con, por ejemplo, un consumo de energía de aproximadamente 300 kWh/t, en un tiempo necesario de solo aproximadamente 30 a 60 minutos. El llenado de molino asciende al 30 %. Dado que en procedimientos de molienda aproximadamente el 90 % de la energía aplicada se transforma en calor, se dan como resultado temperaturas entre 30 y 150 °C en molinos no termostáticos.

30 Al finalizar la activación mecánica de CuO, el llenado de molino se aumenta al 100 % en la segunda etapa con la adición de glicina.

35 Con un consumo de energía de solo aproximadamente 5 kWh/t, CuO y glicina se hacen reaccionar en pocos minutos. La velocidad de la reacción depende de la temperatura de operación del molino, que provoca la activación térmica. El grado de la activación térmica se determina por la altitud de la temperatura de operación. El modo de proceder se aplica a la operación de lote en un molino.

40 No obstante, también es posible separar la activación mecánica y la térmica por una conexión en serie. En este caso, la activación térmica desacoplada puede llevarse a cabo en un segundo molino de tubo vibratorio termostático o en un molino de tambor convencional provisto de termostato o en un molino de bolas agitador provisto de termostato o en un mezclador provisto de termostato.

45 A temperaturas de más de 100 °C, la transformación se sitúa entre el 95 y el 100 %. Por debajo de 100 °C, el agua de reacción restante posibilita que la reacción continúe a través del almacenamiento hasta la completa transformación estequiométrica.

50 Como control para el grado de transformación, los ensayos de disolvente con agua son muy fiables, pudiendo verse el color azul del complejo de tetramina. Además, se puede demostrar mediante tomas de estructura fina de rayos X que la conexión creada de acuerdo con el archivo ASTM válido es Copperbis (glicinato) correspondiente a glicina-cobre-quelato. La imagen 2 muestra a modo de ejemplo un diagrama de difracción de rayos X. La difracción de rayos X se basa en la irradiación de muestras de polvo con luz de rayos X monocromática. La intensidad de radiación reflejada se mide en función del ángulo de difracción. Esto da como resultado la intensidad máxima en ángulos definidos (2θ), en los que ciertas superficies cristalinas, en este caso superficies cristalinas del cobre-glicinato, reflejan los rayos X. En comparación con las muestras de referencia más puras del cobre-glicinato con patrones de difracción definidos, es posible una clasificación clara de sustancias cristalinas.

60 El objeto de la invención se extendió a la síntesis seca de zinc-quelato, manganeso-quelato, hierro-quelato, níquel-quelato así como magnesio-quelato, calcio-quelato y cobalto-quelato y el mecanismo de reacción se confirmó de la misma manera.

A continuación se demuestra el procedimiento de acuerdo con la invención mediante ejemplos.

Ejemplo 1:

5 Los ensayos para el procedimiento de acuerdo con la invención se llevaron a cabo en un contenedor de molienda satelital con un volumen de 2,7 l, que se abridó a un molino de tubo vibratorio excéntrico del tipo 656-0,5 ks. El espacio de molienda del satélite estaba revestido con cerámica para evitar contaminaciones.

Se trabajó en las siguientes condiciones de operación:

10 Revoluciones: 960 min^{-1}
Amplitud: 12 mm
Cuerpo de molienda: Acero

15 150 g de un polvo de óxido de cobre con un tamaño de grano de $<100 \mu\text{m}$ se sometieron durante 15 minutos en el satélite mencionado anteriormente a una activación mecánica. Al comienzo de la activación, el molino tenía $30 \text{ }^\circ\text{C}$. Después se detuvo el molino y se suministraron adicionalmente 350 g de glicina al óxido de cobre activado. La temperatura de operación del molino era entonces de $130 \text{ }^\circ\text{C}$. Tras una activación térmica de 10 minutos de la mezcla se terminó el procedimiento y se liberó vapor de agua a través de una válvula de drenaje. El color ligeramente azulado del producto ya indicaba que una reacción de cuerpos sólidos tenía que haber caducado y que se trataba de una nueva sustancia. El producto se analizó en cuanto a la solubilidad en agua, la estructura de red cristalina, la forma del grano y el tamaño del grano. La solubilidad en agua fue del 58 % a temperatura ambiente después de 10 min, y del 98 % después de 60 min; a este respecto el Cu disuelto se transfiere en presencia de iones NH_3 al complejo de tetramina azul $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2-}$ conocido. La comprobación de la estructura cristalina con el difractor de rayos X X'Pert de la empresa Philips mostró el pico principal de bisglicinato de cobre ($\text{C}_4\text{H}_8\text{CuN}_2\text{O}_4$) en el ángulo de difracción de rayos X 2θ 10,3, que aparece en el archivo ESTM con el número 00-018-1714.

El resultado de la medición del difractor de rayos X se muestra en la imagen 2.

30 La forma del grano se comprobó con el microscopio electrónico de barrido y dio como resultado los típicos cristales aciculares de los glicinatos y sus aglomerados. Se muestra en la imagen 1. Por lo que respecta a las propiedades del material a granel, el análisis de distribución de grano encontró un valor d_{50} de $50 \mu\text{m}$. El material es espolvoreable, tiene un contenido de agua $< 2 \%$ y es estable.

Ejemplo 2:

35 La aplicabilidad del procedimiento de acuerdo con la invención para la generación de glicinatos de cobre, de zinc, de hierro, de manganeso y de níquel se demuestra mediante una mezcla de CuO , ZnO , $\text{FeSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$, MnCO_3 y NiO . Para ello, en el mismo equipo de ensayo que en el ejemplo 1 se activaron mecánicamente durante 25 minutos 150 g de la mezcla mencionada anteriormente, en el que cada componente representaba el 20 %. El satélite se abrió a continuación y se añadieron 300 g de glicina. A una temperatura de operación de $105 \text{ }^\circ\text{C}$, la activación térmica se conectó durante 5 minutos. El vapor de agua originado se liberó a través de una válvula de drenaje.

45 La prueba de solubilidad con agua a $25 \text{ }^\circ\text{C}$ mostró después de 60 minutos una disponibilidad completa de todos los metales usados. La solución acuosa era clara y presentaba un bajo color oliva de mezcla. Se prescindió de las tomas de estructura de rayos X, dado que las líneas de glicinato de los metales usados están superpuestas.

Ejemplo 3

50 Como ejemplo adicional para la aplicabilidad del procedimiento de acuerdo con la invención se describe la preparación de los glicinatos alcalinotérreos y glicinato de magnesio y de calcio.

55 Se usó el mismo equipo experimental que en el ejemplo 1. El modo de proceder para ambas síntesis fue idéntico, de modo que las mismas se engloban aquí. 54 g de CaO o MgO se sometieron respectivamente a una activación mecánica de 10 minutos. Para tener una temperatura de operación suficientemente alta para la activación térmica, el molino ya antes de los ensayos en modo de reposo se llevó a una temperatura de operación de $110 \text{ }^\circ\text{C}$. Tras la activación mecánica, se efectuó en ambos casos una activación térmica de respectivamente 15 minutos. Como prueba de disolución se probó la solubilidad en agua respectivamente a $45 \text{ }^\circ\text{C}$ durante un período de 10 minutos.

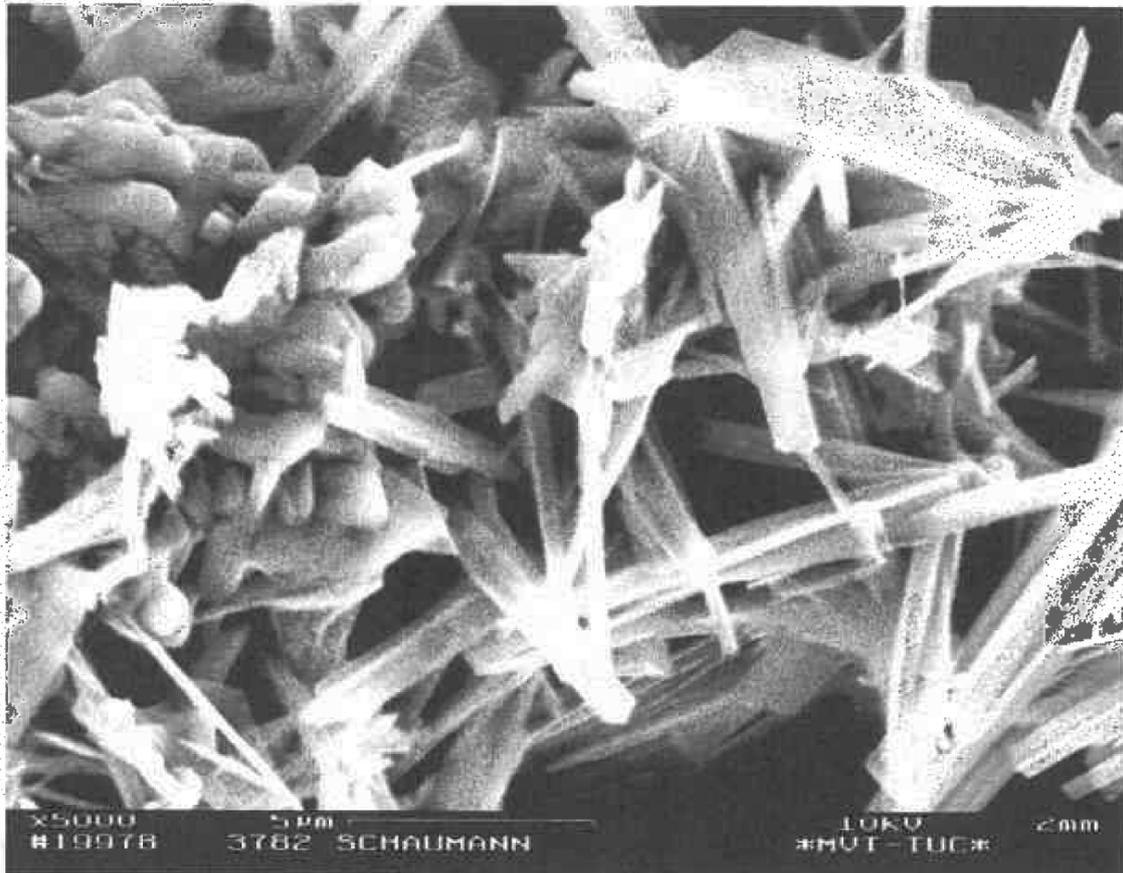
60 Al entrar el glicinato de calcio generado en agua, se obtuvo una completa solubilidad espontánea y se alcanzó un valor de pH de 7,5 en la solución cristalina.

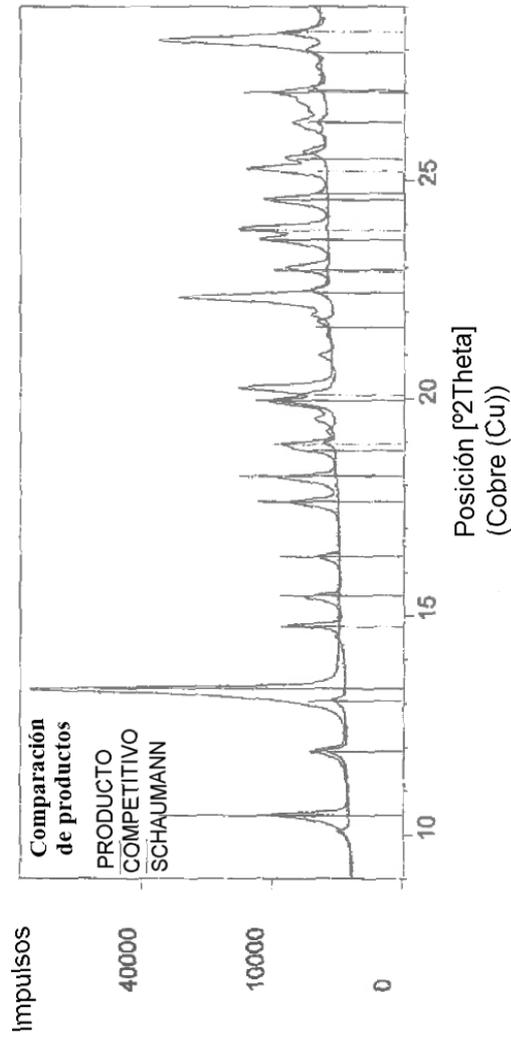
65 El glicinato de magnesio generado condujo durante la introducción en agua a un valor de pH de 8, dándose como resultado una solución ligeramente nublada. El ajuste de pH 6 con HCl (componente del ácido gástrico) dio como resultado una solución clara sin los más mínimos rastros de materia prima no disuelta. En las mismas condiciones de disolución, el MgO puro es estable en presencia de HCl hasta un pH 0.

REIVINDICACIONES

- 5 1. Procedimiento para la preparación de compuestos de aminoácido-quelato, caracterizado por que se activan mecánicamente óxidos de metal y/o carbonatos de metal y/o sulfatos de metal y/o cloruros de metal e/o hidróxidos de metal en forma sólida y después los óxidos de metal y/o carbonatos de metal e/o hidróxidos de metal y/o sulfatos de metal y/o cloruros de metal y/o activados se juntan con aminoácidos en forma sólida y en una reacción de cuerpos sólidos se transforman en compuestos de aminoácido-quelato, llevándose a cabo la activación y/o la transformación en un molino de tubo vibratorio excéntrico y/o en otro molino de tubo vibratorio y/o en un molino de bolas agitador y/o en un molino de tambor y/o en otro reactor de mezcla y/o en el que la activación y/o la transformación se efectúa mediante sollicitación mecánica por impacto y presión en una máquina de trituración fina.
- 10 2. Procedimiento según la reivindicación 1, en el que al menos un reactante se activa térmicamente.
- 15 3. Procedimiento según la reivindicación 1 o 2, en el que el agua que se origina durante la transformación se separa mediante vaporización de los reactantes.
4. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 3, en el que las sustancias de partida se suministran secas.
- 20 5. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 4, en el que los compuestos de metal se suministran como mezcla de partículas sueltas y/o aminoácidos como mezcla de partículas sueltas.
6. Procedimiento según la reivindicación 5, en el que el calor generado por la operación del reactor de mezcla se usa para la activación térmica y/o para la vaporización del agua.
- 25 7. Procedimiento según una de las reivindicaciones 2 a 6, en el que la activación térmica y/o la vaporización se lleva a cabo a una temperatura entre 30 y 150 °C, preferentemente se lleva a cabo a una temperatura de 80 a 120 °C.
- 30 8. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 7, en el que la transformación se continúa durante un almacenamiento del producto de reacción por fuera de un reactor y/o en el que el producto de reacción contiene agua de reacción libre al extraerse del reactor.
- 35 9. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 8, en el que se preparan aminoácidos-quelatos del cobre y/o del zinc y/o del manganeso y/o del hierro y/o del magnesio y/o del calcio y/o del níquel y/o del cobalto y/o en el que se preparan aminoácidos-quelatos de la glicina y/o de la lisina y/o de la metionina y/o de otros aminoácidos y/o de mezclas de aminoácidos.
- 40 10. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 9, en el que la relación de masa de los óxidos de metal y/o de los carbonatos de metal e/o hidróxidos de metal y/o de los sulfatos de metal y/o de los cloruros de metal con respecto a los aminoácidos es de 1:2 a 1:5.

Fig. 1





Lista de reflejos

00-018-1714; 24 H8 Cu N2 O4; bis(glicinato) de cobre
00-032-1702; 12 H8 N O2; 5G-Glicina
00-042-0746; Cu (OH)2 H2 O; hidrato de hidróxido de cobre

Fig. 2