

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 966 833**

51 Int. Cl.:

C07C 319/20 (2006.01)

C01F 11/24 (2006.01)

A23K 20/10 (2006.01)

C07C 229/76 (2006.01)

C07C 323/58 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **06.07.2018** **PCT/KR2018/007691**

87 Fecha y número de publicación internacional: **17.01.2019** **WO19013498**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **06.07.2018** **E 18832072 (5)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **01.11.2023** **EP 3653633**

54 Título: **Quelato de metionina-metal y método de producción del mismo**

30 Prioridad:

14.07.2017 KR 20170089641

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

24.04.2024

73 Titular/es:

CJ CHEILJEDANG CORPORATION (100.0%)
330, Dongho-ro, Jung-gu
Seoul 04560, KR

72 Inventor/es:

KIM, JUN-WOO;
KANG, MIN KYU;
KIM, GYEONGHWAN;
KIM, IL CHUL;
PARK, JUUN;
SEO, YONG BUM;
LEE, IN SUNG;
JUNG, JUN YOUNG y
HONG, JE-WON

74 Agente/Representante:

DEL VALLE VALIENTE, Sonia

ES 2 966 833 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

Quelato de metionina-metal y método de producción del mismo

5 [Campo técnico]

La presente descripción se refiere a un quelato de metionina-metal y un a método para preparar el mismo.

10 [Técnica anterior]

Aunque constituye una proporción muy pequeña en tejidos animales, componentes minerales tales como zinc (Zn), manganeso (Mn), cobre (Cu), hierro (Fe), *etc.*, realizan diversas funciones fisiológicas, tales como formar un esqueleto, regular la presión osmótica en el cuerpo, mantener el equilibrio ácido-base de los fluidos corporales, que están implicados en la actividad como un agente activo del sistema enzimático o como un componente de las enzimas mismas, *etc.* Por ejemplo, el zinc es un material esencial para el crecimiento del ganado y contribuye a reforzar la inmunidad.

Dado que estos componentes minerales, que incluyen zinc, no pueden sintetizarse en el organismo, es necesario un suministro adecuado desde el exterior y, en el caso del ganado, se proporcionan combinando estos ingredientes en los piensos. Sin embargo, cuando los minerales se ingieren en forma inorgánica, tales como óxidos metálicos o sales metálicas, los elementos metálicos disociados pueden formar complejos con otros elementos de manera competitiva, por lo que existe el inconveniente de que se inhibe la absorción. Por tanto, se están suministrando oligoelementos inorgánicos en exceso de las demandas reales del ganado, y los minerales sobrantes que no son absorbidos por los organismos vivos se excretan en polvo y se reducen al suelo, provocando una contaminación profunda del mismo. Por tanto, en los últimos años se ha limitado el suministro de oligoelementos inorgánicos, tales como el establecimiento de un límite legal de contenido mineral en los piensos para evitar la contaminación por metales pesados en el medio ambiente.

Como tal, se ha sugerido el uso de oligoelementos orgánicos como alternativa, ya que la tasa de absorción es alta incluso con el uso de una cantidad baja, lo que puede satisfacer la capacidad metabólica y reducir la cantidad de excreción. Los grupos de productos representativos de estos oligoelementos orgánicos son los complejos aminoácido-metal y los quelatos aminoácido-metal. Se están realizando estudios sobre los quelatos aminoácido-metálicos, que tienen tasas de absorción relativamente altas en el organismo.

Por ejemplo, existe un método de preparación de quelato metionina-zinc mezclando metionina con cloruro de zinc y añadiendo NaOH (patente estadounidense n.º 7.087.775), un método de preparación de quelato de metionina-zinc haciendo reaccionar simultáneamente metionina con hidróxido de calcio y sulfato de zinc y azufre (patente estadounidense n.º 6.710.079), un método de preparación de quelato de metionina-mineral mezclando una disolución de metionina y una disolución mineral a la que se añade una sustancia básica (patente coreana n.º 10-0583274), un método de preparación de quelato de levadura-mineral usando un líquido de levadura y sulfato mineral (patente coreana n.º 10-0860778), un método de preparación de quelato de metionina-hierro haciendo reaccionar una disolución de hierro inorgánico y una disolución de metionina a una temperatura y pH predeterminados (patente coreana n.º 10-0509141), *etc.* Sin embargo, los iones presentes en las sales metálicas usadas en estos métodos, tales como iones sulfato, *etc.*, tienen la desventaja de formar un subproducto tal como sales insolubles o disminuir el rendimiento al interferir con el enlace quelato entre la metionina y el metal.

Otros métodos para fabricar quelatos de metal de metionina se conocen de los documentos IN 197 924, WO 2013/136030, US6407138, JP 2002/069051, US6710079, JP 2010/090064, CN102491927, WO95/13700.

[Descripción]**50 [Problema técnico]**

Como resultado de intensos esfuerzos para encontrar formas de producir quelatos de metionina-metal con alta eficacia, el presente solicitante confirmó que el método de preparación de la presente descripción no genera sales insolubles y tiene un efecto de mejora considerable de la tasa de recuperación del quelato de metionina-metal deseado, completando así la presente descripción.

[Solución técnica]

Un objeto de la presente descripción es proporcionar un método para preparar un quelato de metionina-metal, que comprende mezclar metionina y Ca(OH)_2 ; y añadir sales de cloruro metálico a la mezcla para producir un quelato de metionina-metal.

Otro aspecto más de la presente descripción es proporcionar un método para preparar cloruro de calcio (CaCl_2), que comprende mezclar metionina y Ca(OH)_2 ; añadir sales de cloruro metálico a la mezcla para producir un quelato de metionina-metal; separar el quelante de metionina-metal producido; y concentrar un filtrado a partir del cual se separa el quelato de metionina-metal.

[Efecto ventajoso]

El método de preparación de quelatos de metionina-metal en la presente descripción se puede usar ampliamente en la industria de alimentos o aditivos para pienso, porque se evita la formación de sales insolubles como subproductos, y el compuesto del título puede obtenerse con alta eficiencia sin procesos adicionales para eliminar las sales insolubles anteriores.

[Breve descripción de los dibujos]

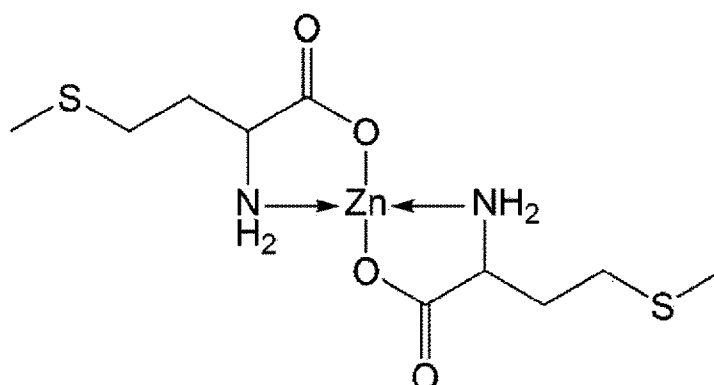
La Fig. 1 es un diagrama que ilustra esquemáticamente un proceso para preparar un quelato de metionina-metal usando sales de cloruro metálico como materia prima metálica.

[Mejor modo]

En un aspecto para lograr el objeto anterior, la presente descripción proporciona un método para preparar un quelato de metionina-metal, que comprende mezclar metionina y $\text{Ca}(\text{OH})_2$; y añadir sales de cloruro metálicas a la mezcla para producir un quelato de metionina-metal como se define con mayor detalle en la reivindicación 1.

La presente descripción se basa en el descubrimiento de que en la preparación de quelatos de metionina-metal, la tasa de recuperación de quelatos de metionina-metal puede mejorarse significativamente en comparación con el método existente de usar clorhidrato o hidróxido de sodio, cuando la metionina se hace reaccionar en primer lugar con hidróxido de calcio u óxido de calcio para formar un quelato de metionina-calcio y después se hace reaccionar con cloruro del metal deseado para preparar un quelato de metionina-metal. Además, como el CaCl_2 se forma como subproducto del método de preparación de la presente descripción, puede usarse como anticongelante o refrigerante, etc. realizando adicionalmente una etapa de concentración de un filtrado del que se separan los quelatos de metionina-metal, y así puede proporcionarse un proceso respetuoso con el medio ambiente que puede minimizar la generación de residuos metálicos.

Tal como se usa en el presente documento, el término “quelato de metionina-metal” puede ser un compuesto que tiene una estructura de anillo heterocíclico en la que los iones metálicos y la metionina están unidos por enlaces covalentes coordinados y enlaces iónicos. Según las reivindicaciones, cuando el metal es un metal divalente tal como zinc, se puede formar un quelato de metionina-zinc en una estructura tal como se muestra en la fórmula química 1 combinando metionina y zinc a una razón molar de 2:1.

[Fórmula química 1]

Tal como se muestra en la fórmula química 1 anterior, los compuestos de quelato de metionina-metal no se cargan, lo que contribuye a una biodisponibilidad aumentada. Además, aunque se usan menos que los oligoelementos inorgánicos, sus tasas de absorción *in vivo* son elevadas, y pueden ayudar a prevenir la contaminación ambiental al satisfacer la capacidad metabólica y reducir la cantidad de minerales excretados en los excrementos del ganado.

Tal como se usa en el presente documento, el término “metionina” es un tipo de aminoácido esencial en los organismos vivos, y es un aminoácido importante implicado en la reacción de transferencia de metilo *in vivo* y sirve para proporcionar azufre a los organismos vivos. La metionina puede ser L-metionina o DL-metionina, y puede usarse en una disolución acuosa de metionina en el método de preparación de la presente descripción. Por ejemplo, la disolución acuosa de metionina puede ser una disolución acuosa de metionina preparada usando agua, específicamente agua destilada como disolvente. En este caso, la concentración de metionina puede ser, por ejemplo, de 50 g/l a 300 g/l, específicamente, de 120 g/l a 240 g/l, pero no se limita a los mismos.

En el método de preparación de la presente descripción, la etapa de mezclar metionina y $\text{Ca}(\text{OH})_2$ puede realizarse calentando según sea necesario para disolver completamente la metionina. La temperatura de calentamiento puede ser de 100 °C o menos, específicamente, de 50 °C o menos, pero no se limita a esto.

Tal como se usa en el presente documento, la expresión “sales de cloruro metálico” es un compuesto formado por iones metálicos e iones nitrato representados por la fórmula MCl_x (x = un número entero de 1 a 6), y el número de iones nitrato unidos al metal puede determinarse por el tipo de metales y/o el número de oxidación. El método reivindicado está restringido a sales de cloruro metálico divalentes. Por ejemplo, el metal de las sales de cloruro metálico puede ser uno o más metales seleccionados del grupo que consiste en cobre (Cu), zinc (Zn), manganeso (Mn), magnesio (Mg), cromo (Cr), cobalto (Co) y hierro (Fe). Por ejemplo, las sales de cloruro metálico pueden ser CuCl_2 , ZnCl_2 , MnCl_2 , MgCl_2 , CrCl_2 , CoCl_3 , FeCl_2 o FeCl_3 , aunque no se limitan a las citadas. Además, las sales de cloruro metálico pueden usarse en forma de anhídrido o hidrato, pero no se limita a esto. Por ejemplo, en el caso de nitrato de zinc, ZnCl_2 , que es un anhídrido o $\text{ZnCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, que es un hexahidrato, se puede usar sin limitación, y no afecta el rendimiento y/o la calidad de los quelatos de metionina-zinc preparados finalmente.

Según las reivindicaciones, las sales de cloruro metálico se añaden en una relación de equivalencia de 0,4 a 0,7 con respecto a la metionina.

Por ejemplo, cuando se usan sales de cloruro metálico que contienen un metal divalente, suponiendo que todos los átomos y moléculas participan en la reacción, dos moléculas de metionina pueden unirse a un átomo metálico tal como se muestra en la fórmula Química 1. Por tanto, cuando se añaden sales de cloruro metálico a una razón de equivalencia de 0,5 con respecto a metionina, tanto la metionina como el metal pueden parecer participar en la formación de quelato. Sin embargo, la razón de equivalencia de las sales de cloruro metálico con respecto a metionina, que puede exhibir un rendimiento óptimo dependiendo de variables tales como otros iones sustancialmente existentes en la disolución de reacción, pH de la disolución, temperatura, etc. puede estar en el intervalo anterior considerando algunos errores basados en el valor teórico de 0,5.

Además, el método de preparación de la presente descripción puede incluir además purificar el quelato de metionina-metal generado después de producir un quelato de metionina-metal. La etapa de purificación puede llevarse a cabo por un experto en la técnica para elegir de métodos conocidos, por ejemplo, puede usarse filtración, centrifugación, cromatografía de intercambio aniónico, cristalización, HPLC, etc. Por ejemplo, dado que el cloruro de calcio, que es un subproducto del método de preparación en la presente descripción, tiene alta solubilidad en agua, quelatos de metionina-metal cuya solubilidad es relativamente baja pueden separarse usando un separador sólido-líquido, por ejemplo, una filtración, centrifugación, etc. separador sólido-líquido, pero sin limitación.

Además, el método de preparación de la presente descripción puede incluir además secar un quelato de metionina-metal. La etapa de secado puede llevarse a cabo usando cualquier método conocido en la técnica sin limitación. Por ejemplo, pueden usarse métodos tales como secado natural, secado por calor, secado al aire, secado por aire caliente, secado por pulverización, secado en tambor o secado por vacío giratorio, etc., pero no se limitan a los mismos.

Específicamente, tras el secado por pulverización, el polvo blanco puede obtenerse secando bajo las condiciones de temperatura de entrada de 180 °C, temperatura de salida de 90 °C, y tras el secado usando un secador de tambor, se puede obtener un polvo blanco secando en las condiciones de una temperatura interna de 150 °C y una presión de aproximadamente 0.2942 MPa (aproximadamente 3 kgf/cm²) y al secar en un secador de vacío giratorio, el polvo blanco puede obtenerse mediante secado a vacío en las condiciones de una temperatura interna de 55 °C a 70 °C y un vacío de 0,08666 MPa (aproximadamente 650 mm/Hg).

En otro aspecto, la presente descripción proporciona un método para preparar cloruro de calcio (CaCl_2), que comprende mezclar metionina y $\text{Ca}(\text{OH})_2$; añadir sales de cloruro metálico a la mezcla para producir un quelato de metionina-metal; separar el quelato de metionina-metal producido; y concentrar un filtrado a partir del cual se separa el quelato de metionina-metal, en donde el quelato de metionina-metal tiene la estructura de la fórmula 1, donde M es un metal divalente de una o más sales de cloruro metálico y en donde las sales de cloruro metálico se añaden en una relación de equivalencia de 0,4 a 0,7 con respecto a la metionina.

El método de preparación de cloruro de calcio de la presente descripción puede incluir además una etapa de granulación después de la etapa de concentración, pero no se limita a los mismos. La etapa de granulación puede llevarse a cabo usando cualquier método conocido en la técnica sin limitación.

Tal como se describió anteriormente, en la etapa de mezclar metionina y CaO o $\text{Ca}(\text{OH})_2$ y la etapa de producir un quelato de metionina-metal añadiendo sales de cloruro metálico a la mezcla, se produce un quelato de metionina-metal que es el compuesto del título y CaCl_2 que es un subproducto. Dado que CaCl_2 es una sustancia soluble en agua y tiene una solubilidad significativamente mayor que los quelatos de metionina-metal, los quelatos de metionina-metal pueden cristalizarse selectivamente ajustando la temperatura de la disolución, etc. Como filtrado a partir del cual se separan los quelatos de metionina-metal tiene una gran cantidad de CaCl_2 , que es un subproducto, disuelto en el mismo, puede obtenerse CaCl_2 de un licor madre a través de un proceso adicional de concentración y/o granulación

selectiva. Además de ayudar a reducir los residuos del proceso, el CaCl_2 preparado como anteriormente se puede usar como anticongelante y refrigerante, creando de este modo valores económicos adicionales.

[Descripción detallada]

A continuación en el presente documento, la presente invención se describirá con más detalle con referencia a los ejemplos. Sin embargo, estos ejemplos sólo pueden ayudar a comprender la presente descripción, y la presente descripción no se limita a los mismos.

Ejemplo comparativo 1: Preparación de quelato de metionina-zinc según el método de adición de NaOH después de disolver la sal metálica y la metionina

Se preparó un quelato de metionina-zinc usando el método descrito en la patente estadounidense 7.087.775. Específicamente, se prepararon 2 l de disolución acuosa de ZnCl_2 y se disolvió L-metionina a una razón molar ZnCl_2 : L-metionina = 1 : 2 de modo que la concentración de L-metionina fue de 120 g/l. Se añadió NaOH a la disolución acuosa correspondiente en la misma razón de equivalencia que L-metionina para preparar una suspensión que contenía partículas de quelato de L-metionina-zinc. La suspensión correspondiente se separó mediante un filtro de vacío para obtener el quelato de L-metionina-zinc. Después del secado, el contenido fue del 79,1 % de metionina y el 17,8 % de zinc, y en este caso, la tasa de recuperación respecto de la metionina fue del 78,3 %.

Ejemplo comparativo 2: Preparación de quelato de metionina-zinc según el método de síntesis por mezcla simultánea de $\text{Ca}(\text{OH})_2$ /sulfato metálico/metionina

Se preparó un quelato de metionina-zinc usando el método descrito en la patente estadounidense n.º 6.710.079. Específicamente, se mezclaron 120 g de L-metionina con $\text{Ca}(\text{OH})_2$ y ZnSO_4 heptahidratado a una razón de equivalencia de 0,5 con respecto a la L-metionina para preparar una mezcla en polvo. La mezcla correspondiente se colocó en un recipiente cerrado y se hizo reaccionar a 80 °C durante 12 horas. Después de enfriar hasta temperatura ambiente, se obtuvo una mezcla de quelato de L-metionina y CaSO_4 . Después del secado, el contenido fue del 59,2 % de metionina, 13,0 % de zinc, 7,8 % de calcio y el 18,0 % de SO_4 y la pureza calculada añadiendo el contenido de metionina y zinc fue 73,7 %.

Ejemplo comparativo 3: Preparación de quelato de metionina-manganeso según el método de adición de NaOH después de disolver la sal metálica y la metionina

Se preparó un quelato de metionina-manganeso usando el método descrito en la patente estadounidense n.º 7.087.775. Específicamente, se prepararon 2 l de disolución acuosa de MnCl_2 y se disolvió L-metionina a una razón molar MnCl_2 : L-metionina = 1 : 2 de modo que la concentración de L-metionina fue de 120 g/l. Se añadió NaOH a la disolución acuosa correspondiente en la misma razón de equivalencia que L-metionina para preparar una suspensión que incluía partículas de quelato de L-metionina-manganeso. La suspensión correspondiente se separó mediante un filtro de vacío para obtener el quelato de L-metionina-manganeso. Después del secado, el contenido fue del 67,2 % de metionina y el 8,8 % de manganeso, y en este caso, la tasa de recuperación respecto de la metionina fue del 7,1 %.

Ejemplo comparativo 4: Preparación de quelato de metionina-hierro según el método de adición de NaOH tras disolver la sal metálica y la metionina

Se preparó un quelato de metionina-hierro usando el método descrito en la patente estadounidense 7.087.775. Específicamente, se prepararon 2 l de disolución acuosa de FeCl_2 y se disolvió L-metionina en g/l. Se añadió NaOH a la disolución acuosa correspondiente en la misma razón de equivalencia que L-metionina para preparar una suspensión que incluía partículas de quelato de L-metionina-hierro. La suspensión correspondiente se separó mediante un filtro de vacío para obtener el quelato de L-metionina-hierro. Después del secado, el contenido fue del 64,9 % de metionina y el 9,2 % de hierro, y en este caso, la tasa de recuperación respecto de la metionina fue del 14,8 %.

Ejemplo comparativo 5: Preparación de quelato de metionina-cobre según el método de adición de NaOH tras disolver la sal metálica y la metionina

Se preparó un quelato de metionina-cobre usando el método descrito en la patente estadounidense n.º 7.087.775. Específicamente, se prepararon 2 l de disolución acuosa de CuCl_2 , y se disolvió L-metionina a una razón molar CuCl_2 : L-metionina = 1 : 2 de modo que la concentración de L-metionina fue de 120 g/l. Se añadió NaOH a la disolución acuosa correspondiente en la misma razón de equivalencia que la L-metionina para preparar una suspensión que incluyera partículas de quelato de L-metionina-cobre. La suspensión correspondiente se separó mediante un filtro de vacío para obtener el quelato de L-metionina-cobre. Después del secado, el contenido fue del 82,4 % de metionina y el 16,8 % de cobre, y en este caso, la tasa de recuperación respecto de la metionina fue del 28,9 %.

Ejemplo 1: Preparación de quelato de metionina-zinc según el método de adición de sales de cloruro metálico después de disolver en primer lugar $\text{Ca}(\text{OH})_2$ y metionina (Met: Zn = 1 : 0,4)

Se preparó una disolución acuosa de quelato de L-metionina-calcio añadiendo Ca(OH)_2 a una razón de equivalencia de 0,5 en relación con la L-metionina en 2 l de una suspensión acuosa de L-metionina de concentración 58 g/l. Después de eso, se añadió ZnCl_2 , que es un anhídrido, a la disolución acuosa correspondiente a una razón de equivalencia de 0,4 con respecto a la L-metionina, obteniéndose así el quelato de L-metionina-zinc. Después del secado, el contenido fue del 80,8 % de metionina y el 18,4 % de zinc, y en este caso, la tasa de recuperación respecto de la metionina fue del 94,5 %.

Ejemplo 2: Preparación de quelato de metionina-zinc según el método de adición de sales de cloruro metálico después de disolver en primer lugar Ca(OH)_2 y metionina (Met: Zn= 1: 0,5)

Se preparó una disolución acuosa de quelato de L-metionina-calcio añadiendo Ca(OH)_2 a una razón de equivalencia de 0,5 con respecto a la L-metionina en 2 l de una suspensión acuosa de la concentración de L-metionina 58 g/l. Después de eso, se añadió ZnCl_2 , que es un anhídrido, a la disolución acuosa correspondiente a una razón de equivalencia de 0,5 con respecto a la L-metionina, obteniéndose así un quelato de L-metionina-zinc. Después del secado, el contenido fue del 81,2 % de metionina y el 18,0 % de zinc, y en este caso, la tasa de recuperación respecto de la metionina fue del 93,7 %.

Ejemplo 3: Preparación de quelato de metionina-zinc según el método de adición de sales de cloruro metálico después de disolver en primer lugar Ca(OH)_2 y metionina (Met: Zn= 1: 0,7)

Se preparó una disolución acuosa de quelato de L-metionina-calcio añadiendo Ca(OH)_2 a una razón de equivalencia de 0,5 con respecto a la L-metionina en 2 l de una suspensión acuosa de la concentración de L-metionina 58 g/l. Después de eso, se añadió ZnCl_2 , que es un anhídrido, a la disolución acuosa correspondiente a una razón de equivalencia de 0,7 con respecto a la L-metionina, obteniéndose así un quelato de L-metionina-zinc. Después del secado, el contenido fue del 81,1 % de metionina y el 18,4 % de zinc, y en este caso, la tasa de recuperación respecto de la metionina fue del 95,2 %.

Ejemplo 4: Preparación de quelato de DL-metionina-zinc según el método de adición de sales de cloruro metálico después de disolver en primer lugar Ca(OH)_2 y DL-metionina

Se preparó una disolución acuosa de quelato de DL-metionina-calcio añadiendo Ca(OH)_2 a una razón de equivalencia de 0,5 con respecto a la DL-metionina en 2 l de una suspensión acuosa de la concentración de DL-metionina 154 g/l. Después de eso, se añadió ZnCl_2 , que es un anhídrido, a la disolución acuosa correspondiente a una razón de equivalencia de 0,5 con respecto a la DL-metionina, obteniéndose así un quelato de DL-metionina-zinc. Después del secado, el contenido fue del 81,1 % de metionina y el 17,9 % de zinc, y en este caso, la tasa de recuperación respecto de la metionina fue del 94,5 %.

Ejemplo 5: Preparación de quelato de metionina-manganeso según el método de adición de nitrato metálico después de disolver en primer lugar Ca(OH)_2 y metionina

Se preparó una disolución acuosa de quelato de L-metionina-calcio añadiendo Ca(OH)_2 a una razón de equivalencia de 0,5 con respecto a la L-metionina en 2 l de una suspensión acuosa de la concentración de L-metionina 120 g/l. Después de eso, se añadió $\text{MnCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ a la disolución acuosa correspondiente a una razón de equivalencia de 0,5 con respecto a la L-metionina, obteniéndose así un quelato de L-metionina-zinc. Después del secado, el contenido fue del 83,5 % de metionina y el 15,6 % de manganeso, y en este caso, la tasa de recuperación respecto de la metionina fue del 67,3 %.

Ejemplo 6: Preparación de quelato de metionina-hierro según el método de adición de nitrato metálico después de disolver en primer lugar Ca(OH)_2 y metionina

Se preparó una disolución acuosa de quelato de L-metionina-calcio añadiendo Ca(OH)_2 a una razón de equivalencia de 0,5 con respecto a la L-metionina en 2 l de una suspensión acuosa de la concentración de L-metionina 120 g/l. Después de eso, se añadió $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ a la disolución acuosa correspondiente a una razón de equivalencia de 0,5 con respecto a la L-metionina, obteniéndose así un quelato de L-metionina-hierro. Después del secado, el contenido fue del 70,9 % de metionina y el 11,1 % de hierro, y en este caso, la tasa de recuperación respecto de la metionina fue del 43,7 %.

Ejemplo 7: Preparación de quelato de metionina-cobre según el método de adición de nitrato metálico después de disolver en primer lugar Ca(OH)_2 y metionina

Se preparó una disolución acuosa de quelato de L-metionina-calcio añadiendo Ca(OH)_2 a una razón de equivalencia de 0,5 con respecto a la L-metionina en 2 l de una suspensión acuosa de la concentración de L-metionina 120 g/l. Después de eso, se añadió $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ a la disolución acuosa correspondiente a una razón de equivalencia de 0,5 con respecto a la L-metionina, obteniéndose así un quelato de L-metionina-cobre. Después del secado, el contenido fue del 81,9 % de metionina y el 17,4 % de cobre, y en este caso, la tasa de recuperación respecto de la metionina fue del 49,2 %.

Ejemplo 8: Preparación de CaCl_2 usando el subproducto de reacción de quelato de metal-metionina

Después de preparar un quelato de L-metionina-zinc según el Ejemplo 2 anterior, el compuesto del título, el quelato de L-metionina-zinc, se separó y la disolución madre restante se concentró adicionalmente 15 veces en un evaporador rotatorio para preparar un concentrado que incluía CaCl_2 , un subproducto de la reacción, como componente principal. Se retiró la humedad del concentrado obtenido usando un granulador de lecho fluidizado y, a continuación, se separaron las partículas granuladas de CaCl_2 . Después de secar las partículas granuladas correspondientes, el contenido fue 33,1 % de calcio y 57,9 % de cloruro.

A partir de una serie de ejemplos comparativos y ejemplos anteriores, en comparación con el método de adición de NaOH en la mezcla de sales metálicas y metionina, que es un método de preparación convencional del quelato de metionina-metal, o el método de utilización de sulfato metálico, se confirmó que la tasa de recuperación del quelato de metionina-metal podían aumentarse significativamente usando un método de preparación de reacción con sales de cloruro metálico después de formar el quelato de metionina-calcio de la presente descripción. Específicamente, en el Ejemplo comparativo 1 que usaba NaOH, la tasa de recuperación del quelato de metionina-zinc, que se derivó respecto de la metionina, fue del 78,3 %. En el Ejemplo comparativo 2 usando sulfato, la tasa de recuperación fue del solo 73,7 %. Sin embargo, en el Ejemplo 2 en el que la metionina y un compuesto de zinc se hicieron reaccionar a la misma razón molar usando el método de preparación de la presente descripción, se demostró una tasa de recuperación significativamente elevada del 93,7 %.

Mientras tanto, como resultado de cambiar el tipo de metal para preparar un quelato de metionina-metal y confirmar la tasa de recuperación del mismo, en comparación con la preparación de un quelato de metionina-metal usando el método convencional de uso de NaOH como en los Ejemplos comparativos 3 a 5, se prepararon un quelato de metionina-manganeso, un quelato de metionina-hierro y un quelato de metionina-cobre en mayores tasas de recuperación del 60,2 %, 28,9 % y el 20,3 %, respectivamente, cuando se preparan según los Ejemplos 5 a 7 de la presente descripción.

Además, en el proceso de preparación de un quelato de metionina-metal según la presente descripción, un quelato de metionina-metal que es el compuesto del título se recuperó de la disolución de reacción, y el licor madre restante contenía CaCl_2 como componente principal, y se confirmó que como en el Ejemplo 8, CaCl_2 se obtuvo en forma de partículas granulares concentrando y granulando el licor madre.

Como tal, el proceso de la presente descripción puede preparar un quelato de metionina-metal a un alto rendimiento, que puede usarse como pienso y aditivo para piensos, y CaCl_2 que se produce como subproducto del proceso se puede utilizar como anticongelante o refrigerante, etc. mediante granulación a través de la concentración y un proceso de granulación adicional. Se prepararon partículas granuladas de CaCl_2 . Después de secar las partículas granuladas correspondientes, el contenido fue 33,1 % de calcio y 57,9 % de cloruro.

A partir de una serie de ejemplos comparativos y ejemplos anteriores, en comparación con el método de adición de NaOH en la mezcla de sales metálicas y metionina, que es un método de preparación convencional del quelato de metionina-metal, o el método de utilización de sulfato metálico, se confirmó que la tasa de recuperación del quelato de metionina-metal podía aumentarse significativamente usando un método de preparación de reacción con sales de cloruro metálico después de formar el quelato de metionina-calcio de la presente descripción. Específicamente, en el Ejemplo comparativo 1 que usaba NaOH, la tasa de recuperación del quelato de metionina-zinc, que se derivó respecto de la metionina, fue del 78,3 %. En el Ejemplo comparativo 2 usando sulfato, la tasa de recuperación fue de solo 73,7 %. Sin embargo, en el Ejemplo 2 en el que la metionina y un compuesto de zinc se hicieron reaccionar a la misma razón molar usando el método de preparación de la presente descripción, se demostró una tasa de recuperación significativamente elevada del 93,7 %.

Mientras tanto, como resultado de cambiar el tipo de metal para preparar un quelato de metionina-metal y confirmar la tasa de recuperación del mismo, en comparación con la preparación de un quelato de metionina-metal usando el método convencional de uso de NaOH como en los Ejemplos comparativos 3 a 5, se prepararon un quelato de metionina-manganeso, un quelato de metionina-hierro y un quelato de metionina-cobre en mayores tasas de recuperación del 60,2 %, 28,9 % y el 20,3 %, respectivamente, cuando se preparan según los Ejemplos 5 a 7 de la presente descripción.

Además, en el proceso de preparación de un quelato de metionina-metal según la presente descripción, un quelato de metionina-metal que es el compuesto del título se recuperó de la disolución de reacción, y el licor madre restante contenía CaCl_2 como componente principal, y se confirmó que como en el Ejemplo 8, CaCl_2 se obtuvo en forma de partículas granulares concentrando y granulando el licor madre.

Como tal, el proceso de la presente descripción puede preparar un quelato de metionina-metal a un alto rendimiento, que puede usarse como pienso y aditivo para piensos, y CaCl_2 que se produce como subproducto del proceso se puede utilizar como anticongelante o refrigerante, etc. mediante granulación a través de la concentración y un proceso de granulación adicional.

A partir de la descripción anterior, los expertos en la técnica apreciarán que la presente descripción puede implementarse en otras formas específicas sin cambiar el espíritu técnico o las características esenciales. A este respecto, los ejemplos descritos anteriormente son ilustrativos en todos los aspectos y deben entenderse como no limitativos. El alcance de la presente descripción debe interpretarse como que incluye el significado y el alcance de las siguientes reivindicaciones en lugar de la descripción detallada.

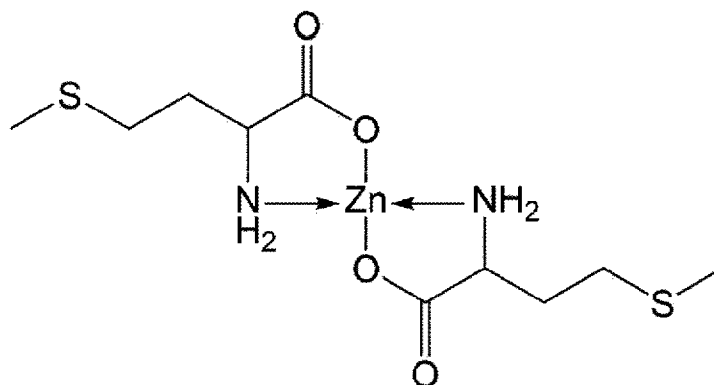
5

REIVINDICACIONES

1. Un método para preparar un quelato de metionina-metal, que comprende:

mezclar metionina y Ca(OH)_2 ; y
añadir sales de cloruro metálico a la mezcla para producir un quelato de metionina-metal,
en donde el quelato de metionina-metal tiene una estructura de Fórmula química 1

[Fórmula química 1]

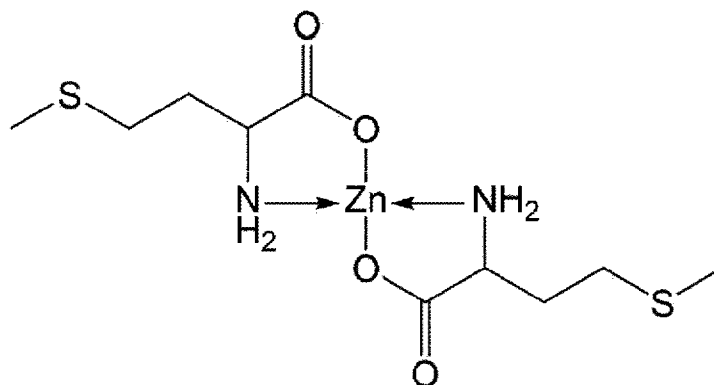


en donde M es un metal divalente de la una o más sales de cloruro metálico,
y en donde las sales de cloruro metálico se añaden en una relación de equivalencia de 0,4 a 0,7 con
respecto a la metionina.

2. El método de la reivindicación 1, en donde la metionina es L-metionina o DL-metionina.
3. El método de la reivindicación 1, en donde un metal en las sales de cloruro metálico es uno o más metales seleccionados del grupo que consiste en cobre (Cu), zinc (Zn), manganeso (Mn) y hierro (Fe).
4. El método de la reivindicación 1, que comprende además purificar el quelato de metionina-metal producido.
5. El método de la reivindicación 1, que comprende además secar el quelato de metionina-metal.
6. Un método para preparar cloruro de calcio (CaCl_2), que comprende:

mezclar metionina y Ca(OH)_2 ;
añadir sales de cloruro metálico a la mezcla para producir un quelato de metionina-metal;
separar el quelante de metionina-metal producido; y
concentrar un filtrado a partir del cual se separa el quelato de metionina-metal,
en donde el quelato de metionina-metal tiene una estructura de Fórmula química 1

[Fórmula química 1]



en donde **M** es un metal divalente de la una o más sales de cloruro metálico,
y en donde las sales de cloruro metálico se añaden en una relación de equivalencia de 0,4 a 0,7 con
respecto a la metionina.

7. El método de la reivindicación 6, en donde un metal en las sales de cloruro metálico es uno o más metales seleccionados del grupo que consiste en cobre (Cu), zinc (Zn), manganeso (Mn) y hierro (Fe).
- 5 8. El método de la reivindicación 6, que comprende además granulación después de la concentración.

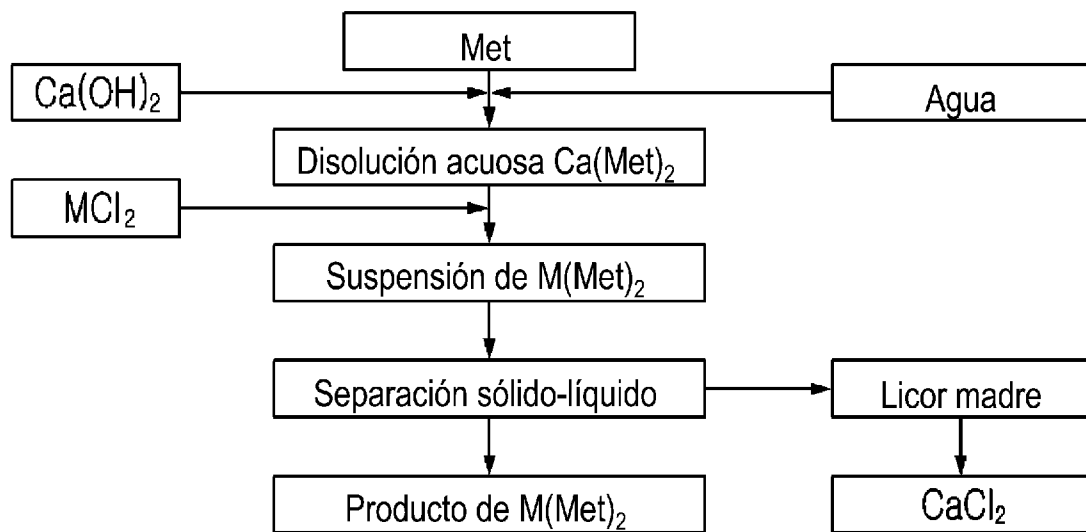


Figura 1