



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 102574775 B

(45) 授权公告日 2014. 09. 24

(21) 申请号 201080037900. 3

C07C 229/76 (2006. 01)

(22) 申请日 2010. 08. 25

C11D 3/33 (2006. 01)

(30) 优先权数据

102009038951. 2 2009. 08. 26 DE

(56) 对比文件

US 6008176 A, 1999. 12. 28, 说明书第 1 栏第 2 段至第 19 栏倒数第 2 段 .

(85) PCT 国际申请进入国家阶段日

2012. 02. 27

US 5981798 A, 1999. 11. 09, 说明书第 1 栏第 1 段至第 6 栏第 1 段 .

(86) PCT 国际申请的申请数据

PCT/EP2010/005219 2010. 08. 25

US 5981798 A, 1999. 11. 09, 说明书第 1 栏第 1 段至第 6 栏第 1 段 .

(87) PCT 国际申请的公布数据

W02011/023382 DE 2011. 03. 03

CN 1977036 A, 2007. 06. 06, 说明书第 1 页第 1 段至第 10 页倒数第 1 段 .

(73) 专利权人 巴斯夫欧洲公司

地址 德国路德维希港

审查员 原学宁

(72) 发明人 A · 巴拉尼埃

(74) 专利代理机构 北京市中咨律师事务所

11247

代理人 刘金辉 林柏楠

(51) Int. Cl.

C07C 227/42 (2006. 01)

C07C 229/16 (2006. 01)

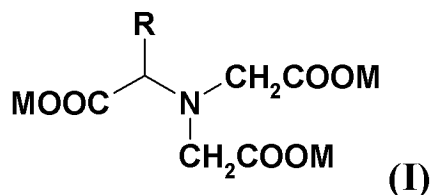
权利要求书 1 页 说明书 5 页

(54) 发明名称

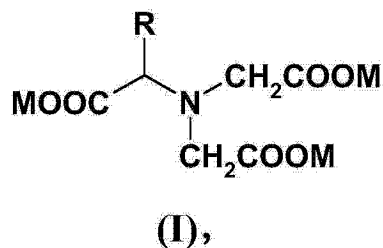
由甘氨酸 -N, N- 二乙酸衍生物生产结晶固体的方法

(57) 摘要

本发明涉及一种由具有足够降低的吸湿性的甘氨酸 -N, N- 二乙酸衍生物 (例如 MGDA) 生产结晶固体的方法, 其特征在于提供至少一种式 (I) 的结晶化合物作为晶种, 并用至少一种式 (I) 化合物进行喷雾造粒, 优选其后热处理。



1. 一种制备基本包含通式 I 的甘氨酸 -N, N- 二乙酸衍生物的结晶固体的方法：



其中：

R 为 C₁-C₄ 烷基, 且

M 相互独立地为相应化学计算量的氢、碱金属、碱土金属或铵,

其中引入至少一种式 I 的结晶化合物, 并用至少一种式 I 化合物进行喷雾造粒,

其中在所述结晶固体中, 式 I 化合物的纯度为 70-99.9 重量%, 基于固体含量。

2. 根据权利要求 1 的方法, 其中将一部分产物从造粒机中取出, 研磨并作为新品种引入造粒机中。

3. 根据权利要求 1 的方法, 其中式 I 化合物的水溶液用于喷雾造粒。

4. 根据权利要求 2 的方法, 其中式 I 化合物的水溶液用于喷雾造粒。

5. 根据权利要求 1-4 中任一项的方法, 其用于由甘氨酸 -N, N- 二乙酸衍生物 I 制备具有足够低吸湿性的结晶固体, 其中 R 为 CH₃,

其中所述足够低吸湿性意指当在 25°C 和 76% 的相对湿度下开放地储存时, 经至少 1 天保持作为粉末或颗粒的稠度。

6. 根据权利要求 1-4 中任一项的方法, 其用于由 α-丙氨酸 -N, N- 二乙酸 (MGDA) 或其碱金属盐或铵盐制备具有足够低吸湿性的结晶固体, 其中所述足够低吸湿性意指当在 25°C 和 76% 的相对湿度下开放地储存时, 经至少 1 天保持作为粉末或颗粒的稠度。

7. 根据权利要求 1-4 中任一项的方法, 其中将产物以以下温度曲线热后处理: 以 50-90°C 的床温开始, 经 1 小时过程将床温提高至 90-130°C, 然后在该温度下保持 60 分钟。

8. 根据权利要求 5 的方法, 其中将产物以以下温度曲线热后处理: 以 50-90°C 的床温开始, 经 1 小时过程将床温提高至 90-130°C, 然后在该温度下保持 60 分钟。

9. 根据权利要求 6 的方法, 其中将产物以以下温度曲线热后处理: 以 50-90°C 的床温开始, 经 1 小时过程将床温提高至 90-130°C, 然后在该温度下保持 60 分钟。

由甘氨酸 -N, N- 二乙酸衍生物生产结晶固体的方法

[0001] 清洁剂中所用类型的碱土金属离子和重金属离子的配位剂例如通常在水溶液中合成。对于某些应用,需要它们为固体形式。

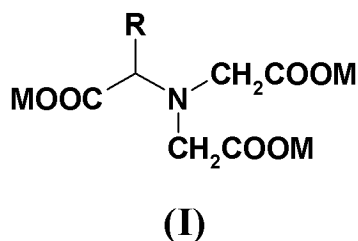
[0002] 由溶液制备固体的典型方法特别是结晶方法和喷雾干燥方法。已知例如在蒸发或冷却结晶方法中制备的类型的结晶固体可含有结晶水且在环境条件下通常比无定形固体更少吸湿且更稳定。相反,通过喷雾干燥方法(例如在喷雾塔中或在流化喷雾床中),得到无定形形式的固体。以该形式,固体通常高度吸湿且当在环境条件下开放储存时它在短时间内损失其自由流动能力。因此,在文献中描述了用于提高喷雾粉末的储存稳定性的措施,其中实例为在 US 3,932,316 中用苯甲酸压制或后处理用于洗衣清洁剂的助洗剂。

[0003] 在宽范围工业应用领域中甘氨酸 -N, N- 二乙酸衍生物作为碱土金属离子和重金属离子的配位剂由 WO 94/29421 中已知。这些甘氨酸 -N, N- 二乙酸衍生物在其结晶方面高度受限,所述衍生物的实例为三钠盐形式的 α -丙氨酸 -N, N- 二乙酸 (MGDA),所以典型的结晶方法是不可能或不经济的。用添加剂,如例如根据 US 3,932,316 的苯甲酸后处理这些化合物的无定形喷雾粉末对于某些应用是不理想的,并且也可仅有限程度地改善储存稳定性。没有获得结晶固体的稳定性。

[0004] 因此,本发明的目的是提供基本包含甘氨酸 -N, N- 二乙酸衍生物且很大程度地不含添加剂的基本不吸湿稳定的,优选结晶固体。

[0005] 本发明涉及一种制备优选结晶固体的方法,所述结晶固体对于加工和应用优选具有例如足够低吸湿性且基本包含通式 I 的甘氨酸 -N, N- 二乙酸衍生物:

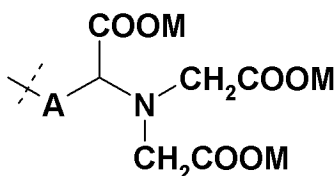
[0006]



[0007] 其中:

[0008] R 为 C_1 - C_{30} 烷基或 C_2 - C_{30} 链烯基,其可额外带有至多 5 个羟基、甲酰基、 C_1 - C_4 烷氧基、苯氧基或 C_1 - C_4 烷氧羰基作为取代基且可被至多 5 个不相邻的氧原子间隔,式 $-(\text{CH}_2)_k-\text{O}-(\text{A}^1\text{O})_m-(\text{A}^2\text{O})_n-\text{Y}$ 的烷氧基化物结构部分,其中 A^1 和 A^2 相互独立地表示具有 2-4 个 C 原子的 1,2-亚烷基,Y 为氢、 C_1 - C_{12} 烷基、苯基或 C_1 - C_4 烷氧羰基,且 k 为数 1、2 或 3,以及 m 和 n 各自为 0-50 的数,其中 m+n 之和必须为至少 4,烷基中具有 1-20 个 C 原子的苯基烷基,具有至多 3 个选自氮、氧和硫的杂原子的 5 或 6 元不饱和或饱和杂环,其可额外苯并稠合,其中在关于 R 定义中的所有苯环和杂环额外可带有至多 3 个 C_1 - C_4 烷基、羟基、羧基、磺基或 C_1 - C_4 烷氧羰基作为取代基,或为下式基团:

[0009]



[0010] 其中 A 表示 $\text{C}_1\text{-C}_{12}$ 亚烷基桥或化学键, 且

[0011] M 相互独立地为相应化学计算量的氢、碱金属、碱土金属、铵或取代铵 (例如有机胺盐),

[0012] 所述方法的特征在于将至少一种式 I 的结晶化合物作为晶种引入, 并用至少一种式 I 化合物进行喷雾造粒 (优选在造粒机中)。

[0013] 特别优选的式 I 化合物为如 DE 196 49 681 所述那些。

[0014] 在固有的典型方法中, 在喷雾造粒中, 将通过喷嘴喷雾的 $50\ \mu\text{m}$ 液体区域中的小至超小滴在反应室中通过在温或热气流中直接传热而干燥, 以形成颗粒。例如超小颗粒 (晶种) 首先在反应室中通过将这些喷雾滴由水溶液、乳液或分散体干燥而生产 (作为选择, 也可在开始时引入这些晶种)。将这些晶种在流化床中保持悬浮 (流化) 状态, 并形成用于层状吸附和其它喷雾滴干燥的表面。可以灵活方式 - 例如以可自由调节的粒度, 借助排料 分类将如此产生的颗粒连续地从干燥室中取出而不中断干燥程序。关于喷雾造粒方法, 也参见 H. Uhlemann, L. **Mörl**, “Wirbelschicht-Sprühgranulation” Springer-Verlag 2000 (ISBN 3-540-66985-X)。

[0015] 本发明方法的特征在于将至少一种优选式 I 的结晶化合物以晶种的形式引入, 然后以固有典型方式用至少一种式 I 化合物, 优选以溶液 (更特别地以水溶液, 例如浓度为约 40%) 进行喷雾造粒。

[0016] 喷雾造粒优选以如下参数进行:

[0017] 优选的空气进料温度: $90\text{-}160^\circ\text{C}$, 优选的空气离开温度: $40\text{-}110^\circ\text{C}$, 优选的产物温度: $40\text{-}110^\circ\text{C}$, 优选的喷雾空气温度: $70\text{-}110^\circ\text{C}$, 优选的喷雾空气压力: 1-6 巴, 优选的喷雾溶液温度: $50\text{-}95^\circ\text{C}$ 。

[0018] 在本发明方法中, 例如将液体原料 (例如浓度为 40% 的式 I 化合物水溶液) 喷雾于在热气流中流体运动中的晶种 (式 I 化合物的) 上, 由此干燥并导致晶种生长。该程序优选连续地操作, 其中优选将一部分产物从造粒机中连续取出, 其后将它用另外的回火步骤 (热处理步骤) 处理。这优选通过提高产物中的结晶度而降低产物的吸湿性。如此处理的产物代表最终产物, 并又将一部分研磨并作为新品种引回造粒机中。

[0019] 优选将产物以以下温度曲线热后处理 (回火): 以 $50\text{-}90^\circ\text{C}$ 的床温开始, 经约 1 小时过程将床温提高至 $90\text{-}130^\circ\text{C}$, 然后在该温度下保持约 60 分钟。

[0020] 造粒机优选为流化床喷雾造粒机, 其例如装配有旋风分离器和 / 或过滤器。

[0021] 用本发明方法, 优选在开始时仅需要引入结晶产物, 其后喷雾造粒 (不引入结晶产物, 其例如仅产生多得多的无定形颗粒), 且随后的回火 (热处理) 持久地产生具有相对高结晶度 (和因此充分更低的吸湿性) 的产物。

[0022] 表述 “结晶” 优选涉及至少 60 重量 % 的结晶度。

[0023] 当在正常环境条件如 25°C 和 76% 的相对湿度下开放地储存时, 它经至少 1 天, 优选 1 星期保持作为 (优选自由流动) 粉末或颗粒的稠度, 此处据说固体不吸湿或具有足够

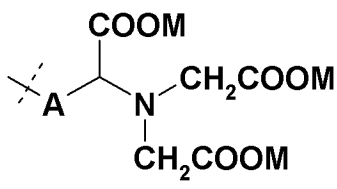
低的吸湿性。

[0024] 根据本发明制备的优选结晶固体基本包含式 I 化合物, 额外可存在来自甘氨酸-N,N-二乙酸衍生物 I 的制备的少量起始产物和 / 或副产物。化合物 I 的典型纯度取决于所用合成方法为 70-99.9 重量%, 更特别是 80-99.5 重量%, 每种情况下基于固体含量。

[0025] 结晶起始物质可例如通过 DE 196 4 9681 所述方法制备。

[0026] 本发明方法优选适于其中 R 为 C_1 - C_{20} 烷基、 C_2 - C_{20} 链烯基或下式的基团的那些化合物 I:

[0027]



[0028] 作为化合物 I, 特别优选使用 α -丙氨酸-N,N-二乙酸 ($R = \text{CH}_3$, MGDA) 和它的盐。例如优选使用它的碱金属盐、铵盐和取代铵盐。

[0029] 合适的这类盐特别是钠盐、钾盐和铵盐, 更特别是三钠盐、三钾盐和三铵盐, 以及具有叔氮原子的有机三胺盐。

[0030] 作为有机胺盐的母体的合适碱特别是叔胺, 例如烷基中具有 1-4 个 C 原子的三烷基胺如三甲胺和三乙胺, 和链烷醇基团中具有 2 或 3 个 C 原子的三链烷醇胺, 优选三乙醇胺、三正丙醇胺或三异丙醇胺。

[0031] 钙盐和镁盐特别用作碱土金属盐。

[0032] 除甲基、直链或支化烷基 (链烯基) 外, 预期的基团 R 包括特别是 C_2 - C_{17} 烷基和链烯基, 更特别是衍生自饱和或不饱和脂肪酸的直链基团。

[0033] 各个基团 R 的实例如下: 乙基、正丙基、异丙基、正丁基、异丁基、仲丁基、叔丁基、正戊基、异戊基、叔戊基、新戊基、正己基、正庚基、3-庚基 (衍生自 2-乙基己酸)、正辛基、异辛基 (衍生自异壬酸)、正壬基、正癸基、正十一烷基、正十二烷基、异十二烷基 (衍生自异十三烷酸)、正十三烷基、正十四烷基、正十五烷基、正十六烷基、正十七烷基、正十八烷基、正十九烷基、正二十烷基和正十七碳烯基 (衍生自油酸)。对于 R, 也可存在混合物, 更特别是衍生自天然存在的脂肪酸和例如由于羰基合成方法合成的合成生产的工业酸的那些。

[0034] 用作 C_1 - C_{12} 亚烷基桥 A 的特别是式 $(\text{CH}_2)_k$ 的聚亚甲基结构部分, 其中 k 表示 2-12, 更特别是 2-8 的数, 即 1,2-亚乙基、1,3-亚丙基、1,4-亚丁基、五亚甲基、六亚甲基、七亚甲基、八亚甲基、九亚甲基、十亚甲基、十一亚甲基和十二亚甲基。就此特别优选六亚甲基、八亚甲基、1,2-亚乙基和 1,4-亚丁基。然而, 另外也可存在支化 C_1 - C_{12} 亚烷基, 例如 $-\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2-$ 、 $-\text{CH}_2\text{C}(\text{CH}_3)_2\text{CH}_2-$ 、 $-\text{CH}_2\text{CH}(\text{C}_2\text{H}_5)-$ 或 $\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)-$ 。

[0035] C_1 - C_{30} 烷基和 C_2 - C_{30} 链烯基可带有至多 5 个, 更特别是至多 3 个所述类型的额外取代基, 且可被至多 5 个, 更特别是至多 3 个不相邻的氧原子间隔。这类取代烷基 (链烯基) 的实例为 $-\text{CH}_2\text{OH}$ 、 $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$ 、 $-\text{CH}_2\text{CH}_2-\text{O}-\text{CH}_3$ 、 $-\text{CH}_2\text{CH}_2-\text{O}-\text{CH}_2\text{CH}_2-\text{O}-\text{CH}_3$ 、 $-\text{CH}_2-\text{O}-\text{CH}_2\text{CH}_3$ 、 $-\text{CH}_2-\text{O}-\text{CH}_2\text{CH}_2-\text{OH}$ 、 $-\text{CH}_2-\text{CHO}$ 、 $-\text{CH}_2-\text{OPh}$ 、 $-\text{CH}_2-\text{COOCH}_3$ 或 $-\text{CH}_2\text{CH}_2-\text{COOCH}_3$ 。

[0036] 预期的烷氧基化物结构部分特别包括其中 m 和 n 各自相互独立地为 0-30, 尤其是 0-15 的数的那些。A¹ 和 A² 优选表示衍生自氧化丁烯的基团, 以及尤其是衍生自氧化丙烯和

衍生自氧化乙烯的基团。特别重要的是纯乙氧基化物和纯丙氧基化物,但也可存在氧化乙烯-氧化丙烯嵌段结构。

[0037] 作为具有至多 3 个选自氮、氧和硫的杂原子,可额外苯并稠合且可被指定基团取代的 5 或 6 元不饱和或饱和杂环,预期如下:四氢呋喃、呋喃、四氢噻吩、噻吩、2,5-二甲基噻吩、吡咯烷、吡咯啉、吡咯、异噁唑、噁唑、噻唑、吡唑、咪唑啉、咪唑、1,2,3-三唑烷、1,2,3-和 1,2,4-三唑、1,2,3-噁二唑、1,2,4-噁二唑和 1,2,5-噁二唑、四氢吡喃、二氢吡喃、2H 和 4H-吡喃、哌啶、1,3-和 1,4-二噁烷、吗啉、pyrazan、吡啶、 α -、 β -和 γ -皮考林、 α -和 γ -哌啶酮、嘧啶、哒嗪、吡嗪、1,2,5-噁噻嗪、1,3,5-三嗪、1,2,3-三嗪和 1,2,4-三嗪、苯并呋喃、硫茛、吲哚啉、吲哚、异吲哚啉、苯并噁唑、吲唑、苯并咪唑、色满、异色满、2H-和 4H-色烯、喹啉、异喹啉、1,2,3,4-四氢异喹啉、噌啉、喹唑啉、喹喔啉、2,3-氮杂萘和苯并-1,2,3-三嗪。

[0038] 所述杂环中的 N-H 结构部分应当尽可能为衍生形式,例如作为 N-烷基结构部分。

[0039] 在苯环或杂环上取代的情况下,存在优选两个(相同或不同)或更特别是存在一个单独的取代基。

[0040] 对于 R,任选取代的苯基烷基和带有杂环的烷基的实例为苄基、2-苯基乙基、3-苯基丙基、4-苯基丁基、邻羟基苄基、间羟基苄基或对羟基苄基、邻羧基苄基、间羧基苄基或对羧基苄基、邻磺基苄基、间磺基苄基或对磺基苄基、邻-、间-或对-甲氧基-或-乙氧基羰基苄基、2-呋喃基甲基、N-甲基哌啶-4-基甲基或 2-吡啶基甲基、3-吡啶基甲基或 4-吡啶基甲基。

[0041] 在苯环上以及在杂环上取代的情况下,所述基团优选为赋予在水中的溶解性的基团,例如羟基、羧基或磺基。

[0042] 以上关于 R 所列的基团还应相应地理解为所述 C_1 - C_4 烷基、 C_1 - C_{12} 烷基和 C_1 - C_{20} 烷基的实例。

[0043] 根据本发明制备的结晶固体尤其适用作固体清洁剂配制剂的组分。因此,另外本发明还提供固体清洁剂配制剂,其除这类配制剂的其它常规成分外,还包含常用于该目的的量的根据本发明制备的包含甘氨酸-N,N-二乙酸衍生物 I 的具有足够低吸湿性的结晶固体作为碱土金属离子和重金属离子的配位剂。这类固体清洁剂配制剂的组成和常规成分是技术人员已知的,因此不需要在此处更详细地阐述。

[0044] 以下实施例意欲更详细地阐述本发明。所用甘氨酸-N,N-二乙酸衍生物 I 为 α -丙氨酸-N,N-二乙酸(甲基甘氨酸-N,N-二乙酸,“MGDA”)三钠盐。

实施例

[0045] 在装配有旋风分离器、过滤器和气体洗涤器的流化床喷雾造粒机中进行以下程序。

[0046] 将原料(Trilon®M,液体,来自 BASF AG)加热至 90°C,同时连续并强力混合,并在该温度下用于造粒。在以下条件下,实现稳定的造粒操作:

[0047]

工艺参数:	
进料空气温度	125°C

离开空气温度	65℃
产物温度	65-70℃
进入空气体积	1300m ³ /h
喷雾空气温度	90℃
喷雾空气压力	3 巴
喷雾溶液温度	80℃

[0048] 为提高结晶度,将制备的产物以从 70℃的床温开始,然后经约 1 小时将该温度提高至 110-120℃左右,随后在该温度下保持约 60 分钟的温度曲线后处理。

[0049] 在 1000 μ m 下筛分和研磨的粗材料再用作造粒方法的结晶化晶种导致以所需品质约 20kg 颗粒 / 小时的收率的稳定操作。研磨材料的引入对于该方法是有利的,以保持床的高度以及得到结晶形式的产物。