



MINISTERO DELLO SVILUPPO ECONOMICO
DIREZIONE GENERALE PER LA TUTELA DELLA PROPRIETÀ INDUSTRIALE
UFFICIO ITALIANO BREVETTI E MARCHI

UIBM

DOMANDA NUMERO	101990900149224
Data Deposito	09/11/1990
Data Pubblicazione	09/05/1992

Sezione	Classe	Sottoclasse	Gruppo	Sottogruppo
C	07	C		
Sezione	Classe	Sottoclasse	Gruppo	Sottogruppo
B	01	D		

Titolo

PROCEDIMENTO DI PURIFICAZIONE DELLA TAED
--

"PROCEDIMENTO DI PURIFICAZIONE DELLA TAED"

della CAFFARO S.p.A.

con sede in MILANO

8.11.1990

25.06.90

TESTO DELLA DESCRIZIONE

Oggetto della presente invenzione è un procedimento di purificazione della N,N,N',N', TETRAACETILETILENDIAMMINA (d'ora innanzi indicata per semplicità TAED).

In particolare la presente invenzione si riferisce ad un procedimento di purificazione di TAED mediante cristallizzazione che permette di ottenere TAED di spiccata purezza in forma microcristallina con la distribuzione granulometrica desiderata.

La TRETRAACETILETILENDIAMMINA (TAED) rappresenta oggi sul mercato il più importante attivatore del perborato presente nei detersivi per lavatrici. Essa viene generalmente prodotta da etilendiammina (EDA) ed acido acetico in due stadi di reazione: inizialmente l'etilendiammina viene fatta reagire con acido acetico a formare diacetiletilendiammina (DAED), attraverso lo stadio intermedio di sale doppio, in seguito la trasformazione di DAED in TAED viene ottenuta per reazione con anidride acetica attraverso lo stadio intermedio triacetiletilendiammina (TRIAED). Esaurita la reazione di acetilazione, la miscela di reazione viene raffreddata provocando la cristallizzazione della TAED che viene isolata dalla soluzione madre per filtrazione. La TAED così ottenuta, tuttavia denuncia, ad onta del suo elevato titolo, ancora tracce di sottoprodotti ed impurità colorate e pertanto

non è idonea per il diretto impiego nei detersivi per i quali si richiede espressamente un prodotto perfettamente incolore, inodore e di granulometria controllata. Il ciclo di produzione della TAED deve essere quindi completato con processi aggiuntivi di purificazione e di aggiustamento della granulometria. Varie proposte sono state avanzate quali: lavaggi esaurienti dei cristalli con acido acetico ed acqua (DE 3 609 735) o dispersione della TAED grezza in opportuno mezzo di sospensione prima della filtrazione (EP 70432). Questi sistemi di purificazione tuttavia non sono immuni da svantaggi quali principalmente perdita di sostanza e limitata efficacia.

Migliori risultati si ottengono adottando il processo di ricristallizzazione consistente nel risolubilizzare a caldo la TAED grezza in anidride acetica, raffreddare successivamente la soluzione e separare quindi i cristalli dalle acque madri che vengono riciclate per evitare perdite di prodotto. Tuttavia i cristalli che si ottengono con la sopracitata tecnica di cristallizzazione risultano generalmente grossolani e presentano ampi spettri granulometrici. Usualmente per disporre di polveri più fini e con spettri granulometrici definiti e costanti si deve ricorrere a suppletivi metodi di macinazione (EP 301 722 - EP 63512).

Gli sforzi pertanto della Richiedente sono stati indirizzati alla ricerca di un procedimento di purificazione della TAED grezza, basato sostanzialmente sulla cristallizzazione, ma che

fosse tuttavia in grado di fornire direttamente il prodotto sotto forma di polvere microcristallina avente la distribuzione granulometrica più opportuna per la formulazione senza il ricorso a susseguenti operazioni di macinazione.

Secondo l'invenzione detto risultato può essere efficacemente ottenuto con un sistema di cristallizzazione particolare, caratterizzato dal fatto che le temperature della soluzione iniziale e di cristallizzazione sono mantenute controllate entro stretti intervalli e la temperatura di cristallizzazione viene raggiunta per raffreddamento pressoché istantaneo.

Il raggiungimento praticamente istantaneo di elevati valori di sovrasaturazione determina una elevata generazione di nuclei cristallini e quindi una maggiore finezza ed una più ristretta distribuzione granulometrica del prodotto.

Uno degli scopi della presente invenzione è quindi un procedimento di purificazione per cristallizzazione di TAED avente un titolo $\geq 99,5\%$ da una miscela contenente TAED grezza ottenuta mediante acetilazione di DAED, in cui detto procedimento di purificazione viene condotto in due stadi diversi, caratterizzato dal fatto che le temperature alle quali vengono effettuati detti stadi differiscono tra loro (Δt) per valori compresi tra 55° e 110°C , e preferibilmente tra 70° ed 80°C .

Un ulteriore scopo della presente invenzione è la TAED purificata secondo il procedimento di cui sopra.

In pratica il procedimento della presente invenzione può opportunamente, ma non limitatamente, venire effettuato utilizzando l'apparecchiatura il cui schema è riportato nella figura allegata. Essa consiste essenzialmente di due sezioni: una sezione di alimentazione ed una sezione di cristallizzazione.

Nella prima sezione, rappresentata da un reattore 1 agitato ed opportunamente riscaldato mediante circolazione in camicia di liquido termostatico 4, si prepara la soluzione acetica di TAED impura riscaldando tra 80° e 120°C, preferibilmente tra 100° e 110°C, (T_1), la sostanza grezza in anidride acetica pura o preferibilmente in miscela con le acque madri di riciclo provenienti dalla fase di filtrazione.

Le concentrazioni vengono mantenute molto prossime ai valori di saturazione riferiti alla temperatura in uso per es. 36% circa a 105°C. Questa soluzione viene quindi inviata tramite la linea riscaldata 5 e la valvola di alimentazione 3 in un secondo reattore 2 (sezione cristallizzazione) caricato con anidride acetica o meglio con omologa sospensione cristallina, mantenuta costantemente ad una temperatura compresa tra -30° e +65°C ed in agitazione sia dall'agitatore meccanico che da un sistema di ricircolazione esterno ottenuto aspirando mediante la pompa 7 la sospensione dal fondo del reattore.

Il cristallizzatore viene raffreddato mediante circolazione di acqua o salamoia sia in camicia al reattore che in uno scambiatore di calore 5 inserito sulla linea di riciclo della

sospensione, in modo da mantenere una differenza di temperatura tra la soluzione d'alimentazione e la sospensione cristallina ($\Delta T = T_1 - T_2$) compresa tra 55° e 110°C , preferibilmente 70° e 80°C , tale differenza (ΔT) essendo, conforme all'invenzione, critica.

La sospensione viene poi scaricata in continuo ed inviata alla filtrazione (non mostrata nel disegno) separando i cristalli dalle acque madri che vengono riciclate alla sezione alimentazione.

Il procedimento quindi, secondo l'invenzione, può essere condotto in modo continuo o discontinuo a seconda che la solubilizzazione della TAED grezza venga o no condotta in modo intermittente.

In ogni caso si ottiene un ciclo di purificazione più veloce dei tradizionali metodi di cristallizzazione e quindi più vantaggioso sotto l'aspetto produttivo. Dopo essiccamento i cristalli risultano incolori ed inodori con titolo in TAED maggiore di 99,5 e contemporaneamente le distribuzioni granulometriche si presentano piuttosto strette ed il diametro medio delle particelle, senza dover ricorrere ad alcun tipo di macinazione, può essere fatto variare agendo sulla differenza tra la temperatura della soluzione e la temperatura di cristallizzazione, sempre ottenendo distribuzioni granulometriche particolarmente omogenee. In particolare si ottengono facilmente polveri microcristalline con dimensioni delle particelle senza avere effettuato alcuna macinazione comprese tra 40 e $250\ \mu$ con

l'80% in peso tra 40 e 100 μ .

In conclusione quindi, mediante il procedimento che forma lo scopo della presente invenzione le caratteristiche del prodotto così ottenuto sono tali da renderlo adatto all'impiego nelle formulazioni di detersivi, candeggianti o disinfettanti, aggiungendolo direttamente in polvere o in granulo dopo adeguato processo di agglomerazione.

I seguenti esempi sono illustrativi ma non limitativi.

Le parti (p) sono da considerarsi parti peso se non diversamente indicato.

ESEMPIO 1

Si è utilizzata una apparecchiatura ricalcante lo schema del disegno allegato e costituito sostanzialmente da due reattori in vetro, ognuno della capacità di cinque parti/volume collegati in cascata, in modo che l'alimentazione avvenisse per caduta e rimanesse fissata regolando l'apertura della valvola dello scarico di fondo del primo reattore 3.

La prova è stata condotta in modo discontinuo ma consecutivo per simulare condizioni di regime stazionario nel cristallizzatore.

La procedura era la seguente:

Si caricava nel primo reattore ad intermittenza circa 1,6 p di TAED grezza e 3 p di acque madri e si riscaldava sino ad ottenere una soluzione limpida a 104-106°C. Contemporaneamente si avviava l'agitazione e la ricircolazione esterna della

sospensione cristallina, presente nel secondo reattore e proveniente da una prova precedente. Si iniziava quindi l'alimentazione della soluzione ad una velocità di circa 11 p/h mantenendo col raffreddamento nel cristallizzatore una temperatura tra i $+ 25^{\circ}$ e $+ 35^{\circ}\text{C}$.

La torbida, prelevata in continuo, era inviata alla filtrazione. I cristalli dopo lavaggio con acqua, venivano essiccati in letto fluidizzato con aria calda a 70°C e per ultimo classificati per setacciatura ad umido.

La distribuzione granulometrica mediamente risultava essere la seguente:

0-40	μ	4,8%
40-100	"	82%
100-250	"	13%
> 250	"	0,2%

ESEMPIO 2

Utilizzando la stessa apparecchiatura ed operando in modo analogo come descritto nell'esempio 1 venivano ripetute le prove di cristallizzazione con l'eccezione della temperatura nel cristallizzatore mantenuta tra 0° e $+ 10^{\circ}\text{C}$.

Dopo le usuali operazioni di filtrazione, lavaggio ed essiccamento la distribuzione media granulometrica risultava essere:

0-40	μ	21%
40-100	"	77%
100-250	"	2%
> 250	"	-

con spostamento quindi della popolazione cristallina verso le dimensioni inferiori al crescere del valore ΔT ($T_1 - T_2$).

ESEMPIO 3 (esempio di paragone)

Per confronto con gli esempi precedenti, si riporta l'analisi dimensionale di un campione di TAED purificata con la tecnica di ricristallizzazione classica, cioè ottenuta per solubilizzazione al 36% di TAED grezza in anidride acetica a 106°C e susseguente graduale abbassamento della temperatura della soluzione in modo da raggiungere i valori ambientali in ca. 2 h.

0-40	μ	0,5%
40-100	"	3,5%
100-250	"	18%
> 250	"	78%

RIVENDICAZIONI

1. Procedimento di purificazione per cristallizzazione di TAED avente un titolo $\geq 99,5\%$ da una miscela contenente TAED grezza ottenuta mediante acetilazione di DAED, in cui detto procedimento di purificazione viene condotto in due stadi diversi, caratterizzato dal fatto che le temperature alle quali vengono effettuate detti stadi differiscono tra loro (Δt) per valori compresi tra 55° e 110°C.

0-40	μ	21%
40-100	"	77%
100-250	"	2%
> 250	"	-

con spostamento quindi della popolazione cristallina verso le dimensioni inferiori al crescere del valore ΔT ($T_1 - T_2$).

ESEMPIO 3 (esempio di paragone)

Per confronto con gli esempi precedenti, si riporta l'analisi dimensionale di un campione di TAED purificata con la tecnica di ricristallizzazione classica, cioè ottenuta per solubilizzazione al 36% di TAED grezza in anidride acetica a 106°C e susseguente graduale abbassamento della temperatura della soluzione in modo da raggiungere i valori ambientali in ca. 2 h.

0-40	μ	0,5%
40-100	"	3,5%
100-250	"	18%
> 250	"	78%

RIVENDICAZIONI

1. Procedimento di purificazione per cristallizzazione di TAED avente un titolo $\geq 99,5\%$ da una miscela contenente TAED grezza ottenuta mediante acetilazione di DAED, in cui detto procedimento di purificazione viene condotto in due stadi diversi, caratterizzato dal fatto che le temperature alle quali vengono effettuate detti stadi differiscono tra loro (Δt) per valori compresi tra 55° e 110°C.

2. Procedimento secondo la rivendicazione 1, caratterizzato dal fatto che detta Δt è compresa tra 70° e 80°C .

3. Procedimento secondo almeno una delle rivendicazioni precedenti, caratterizzato dal fatto che la TAED purificata viene ottenuta con diminuzione di cristalli compresi tra 40 e $250\text{ }\mu$ senza dover ricorrere ad alcun tipo di macinazione.

4. Procedimento secondo almeno una delle rivendicazioni precedenti, caratterizzato dal fatto che il primo dei due stadi viene effettuato in presenza di anidride acetica ad una temperatura compresa tra $+ 80^{\circ}$ e $+ 120^{\circ}\text{C}$.

5. Procedimento secondo la rivendicazione 4, caratterizzato dal fatto che detta temperatura è compresa tra $+ 100^{\circ}$ e $+110^{\circ}\text{C}$.

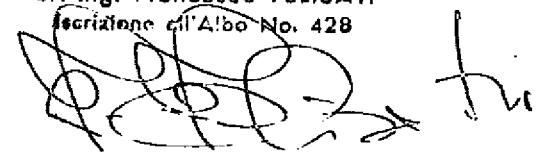
6. Procedimento secondo almeno una delle rivendicazioni precedenti, caratterizzato dal fatto che il secondo stadio viene condotto ad una temperatura compresa tra $- 30^{\circ}$ e $+ 65^{\circ}\text{C}$.

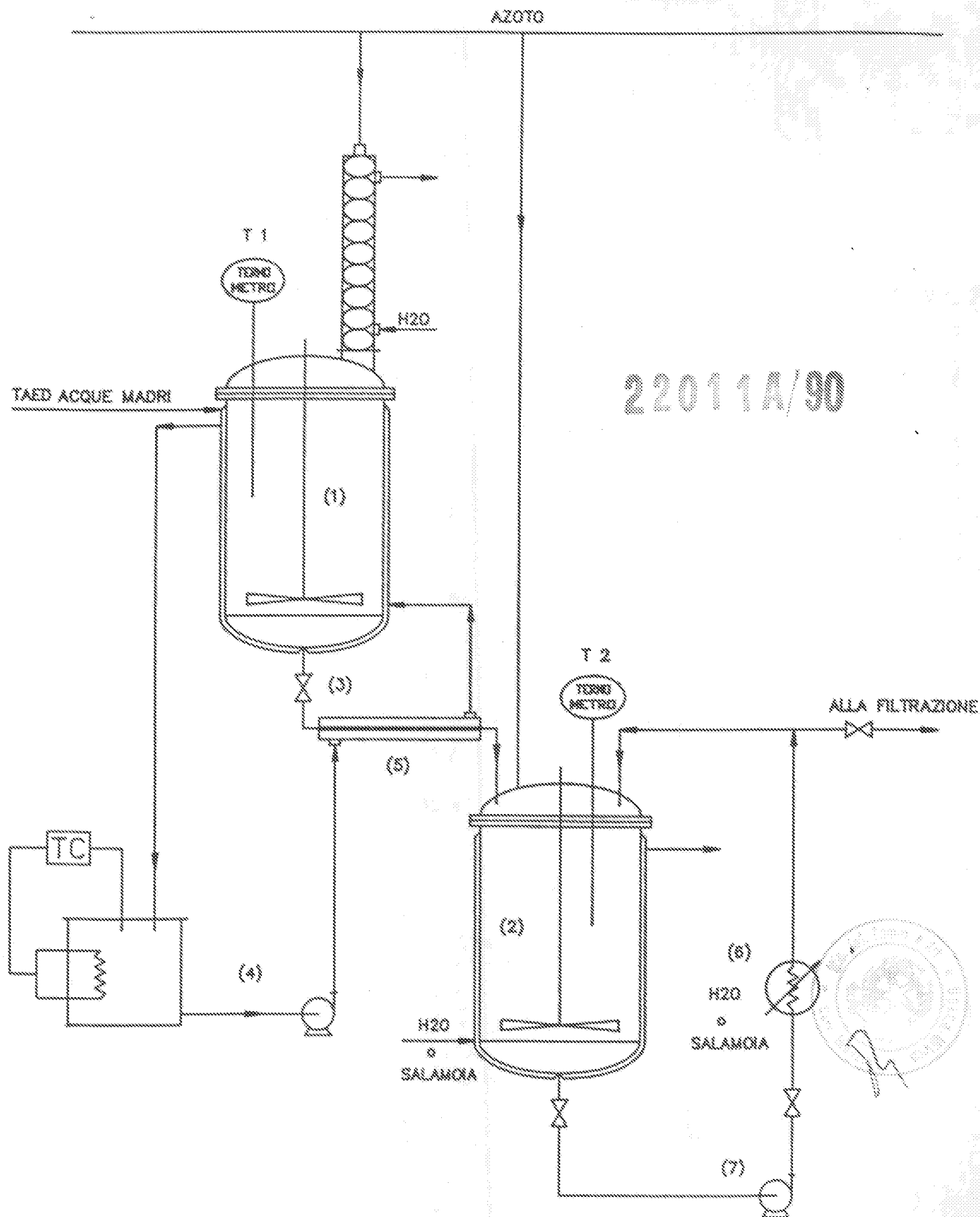
7. TAED caratterizzato dal fatto che viene ottenuto mediante il procedimento secondo quanto descritto, esemplificato e/o rivendicato.

p. CAFFARO S.p.A.

INTERNAZIONALE BREVETTI
Ingg. Zini, Meranesi & C. s.r.l.

dr. Ing. Francesco FELISATI
iscrizione all'Albo No. 428





22011A/90

fig. 1

INTERNAZIONALE BREVETTI
 Ing. Zini, Maronzi & C. s.r.l.
 Dr. Ing. FRANCESCO ELISATI
 SCAT. UN. MILANO NO. 428