(19) OFICINA ESPAÑOLA DE PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

(11) Número de publicación: **2 531 306**

(51) Int. Cl.:

B01J 2/04	(2006.01)
C07C 227/42	(2006.01)
C11D 3/33	(2006.01)
C11D 11/00	(2006.01)
C07C 229/24	(2006.01)
C11D 17/06	(2006.01)

(12) TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA T3

(96) Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **11.10.2010** **E 10768453 (2)**

(97) Fecha y número de publicación de la concesión europea: **10.12.2014** **EP 2488291**

(54) Título: **Procedimiento para la preparación de un polvo que contiene una o varias sales formadoras de complejo**

(30) Prioridad:

12.10.2009 EP 09172810

(45) Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
12.03.2015

(73) Titular/es:

BASF SE (100.0%)
67056 Ludwigshafen, DE

(72) Inventor/es:

MRZENA, FRANK;
MENGE, ULRICH;
SCHÖNHERR, MICHAEL y
HEIDENFELDER, THOMAS

(74) Agente/Representante:

CARPINTERO LÓPEZ, Mario

Observaciones :

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

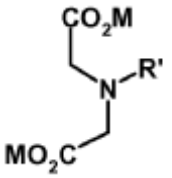
ES 2 531 306 T3

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 un polvo que contiene una o varias sales formadoras de complejo

La invención se refiere a un procedimiento para la preparación de un polvo que contiene una o varias sales formadoras de complejos de fórmula general I



(I)

así como un uso del polvo anterior.

Los aminopolifosfonatos, policarboxilados o aminopolicarboxilatos usados frecuentemente como formadores de complejo, por ejemplo, en agentes de lavado y agentes de limpieza como ácido etilendiamintetracético (EDTA), son muy poco biodegradables.

Una alternativa económica lo representan los derivados de ácido glicin-N,N-diacético, como el ácido metilglicin-N,N-diacético (MGDA) y sus sales, por ejemplo, las sales de metal trialcalino-, que presentan propiedades toxicológicas ventajosas y son fácilmente biodegradables. El uso de MGDA y de derivados de ácido glicin-N,N-diacético relacionados en agentes de limpieza así como sus síntesis se describen, por ejemplo, en los documentos WO-A 94/029421 o US 5.849.950. Para una producción económica de derivados de ácido glicin-N,N-diacético se establecen requisitos exigentes en el rendimiento de las etapas de síntesis individuales y pureza de productos intermedios aislados.

Se prepara MGDA de forma particular mediante reacción de iminodiacetonitrilo con acetaldehído y ácido prúsico o de alfa-alaninanitrilo con formaldehído y ácido prúsico e hidrólisis alcalina del metilglicidinacetonitrilo (MGDN) obtenido como producto intermedio con sosa cáustica, obteniéndose la sal de ácido trisódico del MGDA. Para obtener altos rendimientos y purezas de MGDA se aísla por lo general como producto intermedio y se usa como sustancia pura en la etapa de hidrólisis subsiguiente.

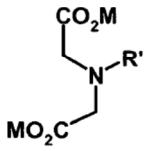
Es problemático en la hidrólisis de alquilglicidinnitril-N,N-diacetonitrilos su labilidad térmica, de forma particular en medio alcalino. Mediante sustitución de alquilo estérica se favorecen reacciones de re-escisión. Por tanto se han desarrollado procedimientos que conducen a formas pobres en productos secundarios del MGDA y sus sales.

Un procedimiento mejorado para la preparación de sales pobres en productos secundarios del MFDA se describe en el documento WO 2006/120129. Los procedimientos de preparación modernos conducen en general a soluciones acuosas aproximadamente del 35 al 40 % en peso, a partir de las cuales se preparan las sales en forma que pueda fluir.

Uno de los procedimientos de procesamiento conocidos en el estado de la técnica es la transformación de tales soluciones acuosas en una torre de pulverización. A este respecto se generan sobre todo polvos amorfos con una humedad residual en el orden de magnitud de, por ejemplo, del 5 % en peso. En concreto se pueden plantear humedades residuales superiores, pero en una torre de pulverización siempre son difíciles de producir y por tanto no son deseables ya que en el almacenamiento posterior por el cliente o en el procesamiento puede dar apelmazamientos del polvo. Se conoce adicionalmente que un granulado no puede tener tales desventajas y por tanto se puede procesar sin problemas. Sin embargo la generación del granulado es una etapa de procesamiento adicional tras la generación de polvo en la torre de pulverización y por tanto es relativamente cara. En esta etapa de procesamiento se aporta al polvo desde la torre de pulverización humedad adicional, y se granula tras calentamiento y amasado con un tiempo de residencia en el orden de magnitud de una hora durante una cristalización. Se describe, por ejemplo, un procedimiento de este tipo en el documento EP-A 08 45 456.

En consecuencia fue objetivo de la invención proporcionar un procedimiento técnicamente sencillo para la producción de polvo de sales formadoras de complejos anteriores, que presentan para el uso posterior las mismas propiedades deseadas, de forma particular buenas propiedades de almacenamiento y procesamiento, que presentan un alto grado de cristalinidad y una alta humedad residual en el intervalo de aproximadamente del 7 al 14 % en peso, referido al peso total del polvo, y tienen forma de granulado.

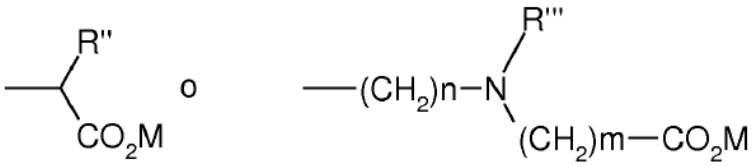
El objetivo se consigue con un procedimiento para la preparación de un polvo que contiene una o varias sales formadoras de complejo de fórmula general



(I)

en la que

R' significa hidrógeno o una de las agrupaciones

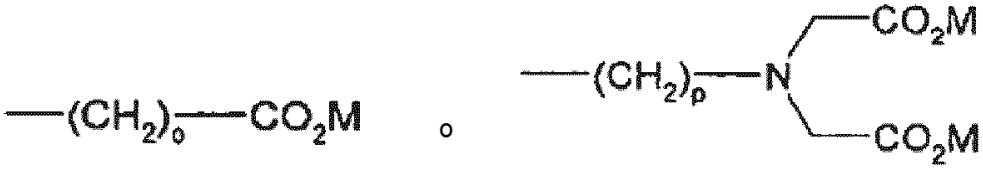


en las que

R'' es hidrógeno, un resto alquilo C_1-C_{12} o un resto $-(CH_2)_q$-COOM con q = 1 a 5

n y m son respectivamente un número entero de 0 a 5 y

R''' es hidrógeno o un resto alquilo C_1-C_{12} o un resto alquenilo C_2-C_{12}, que puede estar sustituido adicionalmente con hasta 5 grupos hidroxilo, o es una de las agrupaciones



en las que o y p son respectivamente un número entero de 0 a 5, y

M significa independientemente uno de otro hidrógeno, metal alcalino, metal alcalinotérreo, amonio o amonio sustituido en las cantidades estequiométricas correspondientes,

- partiendo de una solución acuosa, que contiene la una o las varias sales formadoras de complejo en una concentración del 10 al 80 % en peso, referido al peso total de la solución acuosa.

- en un procedimiento de secado por pulverización que comprende una etapa de atomización y una etapa de secado,

caracterizada porque la etapa de atomización se lleva a cabo con adición de polvo fino cristalino de la misma o de las mismas sal(es) formadoras de complejo, como están contenidas en la solución acuosa, o de una o varias sales formadoras de complejo distintas de la fórmula I anterior, con un límite superior para el diámetro medio de partícula del polvo fino cristalino, que es menor en al menos el factor 2 que el límite inferior del diámetro medio de partícula del polvo obtenido según el procedimiento,

en una proporción del 0,1 al 20 % en peso, referido al peso del polvo obtenido según el procedimiento.

Se ha encontrado que es posible obtener en un procedimiento de secado por pulverización sencillo polvo de sales formadoras de complejo anteriores, que presentan las propiedades deseadas para el almacenamiento y procesamiento, partiendo de una solución acuosa de las mismas, que se atomiza en presencia de un polvo fino cristalino, que presenta esencialmente menores dimensiones de partícula que los límites inferiores del diámetro de partícula medio del polvo obtenido según el procedimiento.

Para el procedimiento de acuerdo con la invención es esencial que en la etapa de atomización se disponga de un aerosol que contenga en una fase continua un gas inerte, de forma particular aire, como fase dispersa contiene gotas de líquido de la solución de partida acuosa, que contiene la una o las varias sales formadoras de complejo y además otra fase sólida dispersa, que contiene el polvo fino cristalino de una o varias sales formadoras de complejo. Se acepta que el germen de cristalización de polvo fino cristalino pueda aparecer durante el proceso durante el proceso de secado, sobre el cual las gotas de solución acuosa pueden cristalizar y crecer. Adicionalmente puede aumentar el tamaño de partícula en el mismo mediante la realimentación del polvo de pulverización fino, seco, a la zona de secado y verse influenciado positivamente la granulometría del polvo obtenido en el procedimiento. El polvo

fino critalino presenta además también el efecto de un empolvado del polvo húmedo obtenido en el equipo de secado por pulverización.

En el marco de la presente invención se entiende con el término polvo un sólido que puede fluir, que presenta los tamaños de partícula medios en el intervalo de aproximadamente 1 µm a aprox. 10 mm; para las partículas gruesas del intervalo definido previamente, a partir de aproximadamente 100 µm, siendo alternativa también la denominación “granulado”.

El polvo que contiene una o varias de las sales formadoras de complejo se prepara de acuerdo con la invención en un procedimiento de secado por pulverización.

Los términos específicos surgidos históricamente en el campo del secado por pulverización no se encuentran frecuentemente relacionados; por tanto se deben aclarar en adelante los términos determinantes para la presente invención.

El término procedimiento de secado por pulverización se refiere en este documento como término principal a procedimientos completos, en los que una sustancia de partida líquida puede presentarse como solución o dispersión, siendo atomizada y secada con el fin de la preparación de un sólido. Un procedimiento de secado por pulverización se caracteriza por las etapas de procedimiento de atomización y secado. Estas se pueden llevar a cabo en el mismo equipo o también en zonas adyacentes del mismo equipo.

La primera etapa de procedimiento de cualquier procedimiento de secado por pulverización es la atomización de la sustancia de partida líquida en un gas inerte, por lo general aire, con obtención de un aerosol, comprendiendo el aerosol como fase continua el gas inerte, por lo general aire, y como fases discontinuas gotas de líquido finamente distribuidas de la sustancia de partida líquida y adicionalmente, en correspondencia al procedimiento de la invención, una fase sólida dispersa, formada por el polvo fino cristalino de la una o de las varias sales formadoras de complejo. El aerosol se caracteriza por una determinada distribución de tamaños de gota y anchura de distribución de tamaño de gotas (span).

Con el término general procedimiento de secado por pulverización se entienden de forma particular los siguientes procedimiento especiales realizados:

El secado por pulverización en sentido estricto, el secado por pulverización con formación de aglomerados, la formación de aglomerados por pulverización así como la granulación con pulverización.

El secado por pulverización es en sentido estricto el procedimiento de secado por pulverización históricamente más antiguo. Este se lleva a cabo en torres de pulverización. Las primeras torres de pulverización se construyeron en los años 1930 por la compañía Nitro. Si bien los tipos constructivos de torres de pulverización son distintos, el principio es siempre el mismo: a partir de cualquier goteo del aerosol obtenido en la torre de pulverización debe generarse respectivamente una partícula. Debido a que el tiempo de residencia en las torres de pulverización es limitada, las gotas pueden ser muy pequeñas en la torre de pulverización para poder secarse en la torre de pulverización. Los tamaños de partícula medios de polvos de pulverización que se obtienen mediante secado por pulverización en sentido estricto, se encuentra frecuentemente en el intervalo de aproximadamente 50 µm a aproximadamente 300 µm.

Según una forma de realización preferida del secado por pulverización en torres de pulverización se puede llevar a cabo un denominado secado por pulverización aglomerante, que se desarrolló por fabricantes de torres de pulverización en los años 1980, para reducir la proporción de polvo en el polvo de pulverización. En este procedimiento se separa la proporción fina del polvo de pulverización en la torre de pulverización y se recicla a la zona del atomizador. Ahí entran en contacto las partículas con el aerosol aún líquido en contacto y se pueden aglomerar, es decir, se unen dos o varias partículas menores dando respectivamente una partícula mayor, el denominado aglomerado. Debido a que los aglomerados necesitan mayores tiempos de secado frente a las partículas individuales, se integra en la torre de pulverización por aumento del tiempo de residencia una capa fluidizada. Tales torres de pulverización con capa fluidizada integrada se conocen, por ejemplo, como Fluidized Spray Dryer (FSD) de la compañía Nitro o Spray Bed Dryer (SBD) de la compañía Anhydro.

En otra variante de un procedimiento de secado por pulverización la denominada aglomeración de pulverización, se combinan polvo, que presenta en un mezclador con componentes móviles, mediante pulverización de líquido aglutinante dando partículas mayores, los denominados aglomerados. En la aglomeración por pulverización en un mezclador se debe conectar un secador que puede ser de forma particular una capa fluidizada. La aglomeración por pulverización se puede llevar a cabo tanto de forma continua como también discontinua.

En otra variante de procedimiento del procedimiento de secado por pulverización, la denominada granulación por pulverización, se pulveriza la sustancia de partida líquida en una capa fluidizada. Las gotas del aerosol se separan a este respecto sobre todo sobre los granulados ya presentes en la capa fluidizada y contribuyen a su crecimiento posterior. El producto final se obtiene frecuentemente mediante tamizado o clasificación a partir de la fracción de lecho fluidizado amplio. El material grueso se muele frecuentemente y se devuelve junto con el material fino separado a la capa fluidizada. El proceso es por tanto más complicado que el secado por pulverización en sentido

estricto o la aglomeración por pulverización. Se pueden obtener sin embargo partículas mayores y distribuciones de tamaños de partículas más estrechos.

El procedimiento de secado por pulverización se puede llevar a cabo preferiblemente en cualquiera de las variantes de procedimiento descritas anteriormente, siendo obligatorio respectivamente que en la etapa de atomización de polvo fino cristalino de la o de las sales formadoras de complejo como estén contenidas en la solución de partida acuosa, o se usen una o varias de las distintas sales formadoras de complejo de fórmula I anterior, con un límite superior para el diámetro de partícula medio del polvo fino cristalino que es menor en al menos el factor 2 que el límite inferior del diámetro de partícula medio del polvo fino cristalino obtenido según el procedimiento se secado por pulverización.

Los diámetros de partícula medios del polvo fino cristalino así como del polvo obtenido según el procedimiento de acuerdo con la invención se determinan normalmente según procedimiento como difracción láser (por ejemplo, Malvern) o procedimientos ópticos (por ejemplo, CamSizer).

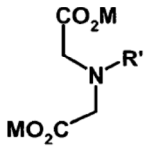
Si se lleva a cabo como procedimiento de secado por pulverización un secado por pulverización en sentido estricto, los diámetros de partícula medios del polvo obtenido de este modo se encuentran frecuentemente en un intervalo de aproximadamente 50 a 300 µm. En correspondencia se debe usar en la etapa de atomización de polvo fino cristalino con un límite superior para el diámetro de partícula medio como máximo de 25 µm.

Si se lleva a cabo como procedimiento de secado por pulverización una granulación por pulverización, entonces se obtienen polvos que presentan frecuentemente un diámetro de partícula medio en el intervalo de aproximadamente 200 a 2000 µm. En correspondencia se debe usar polvo fino cristalino, para el que los límites superiores permitidos son para el diámetro de partícula medio como máximo de 100 µm.

La proporción en peso para la adición en polvo fino cristalino en el procedimiento de secado por pulverización se encuentra de acuerdo con la invención en el intervalo de aproximadamente el 0,1 al 20 % e peso, referido al peso del polvo obtenido según el procedimiento, preferiblemente de aproximadamente el 4 al 10 % e peso, referido al peso total del polvo obtenido según el procedimiento.

Se prefiere partir de una solución acuosa que se obtiene según la síntesis correspondiente, que contiene de aproximadamente el 30 al 50 % en peso de la o de las sal(es) formadora(s) de complejos, y se concentra en una etapa de procedimiento conectada aguas arriba del procedimiento de secado por pulverización en un intercambiador de calor o un evaporador de película delgada de aproximadamente el 55 hasta el 80 % en peso de sales formadoras de complejo, referido al peso total de la solución acuosa.

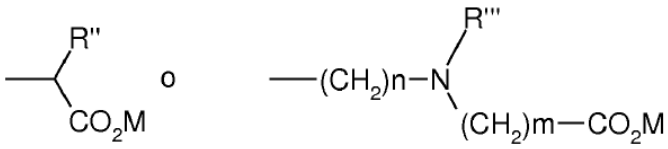
La una o las varias sales formadoras de complejos corresponden a la fórmula general



(I)

en la que

R' significa hidrógeno o una de las agrupaciones

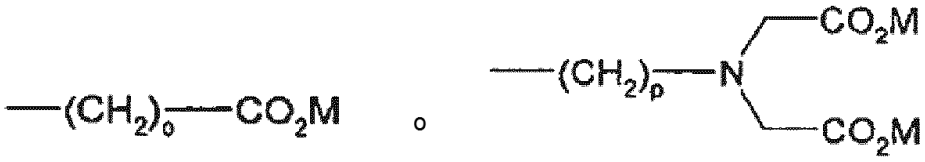


en las que

R'' es hidrógeno, un resto alquilo C_1-C_{12} o un resto $–(CH_2)_q$-COOM con q = 1 a 5

n y m son respectivamente un número entero de 0 a 5 y

R''' es hidrógeno o un resto alquilo C_1-C_{12} o un resto alquenilo C_2-C_{12}, que puede estar sustituido adicionalmente con hasta 5 grupos hidroxilo, o es una de las agrupaciones



en las que o y p son respectivamente un número entero de 0 a 5, y

M significa independientemente uno de otro hidrógeno, metal alcalino, metal alcalinotérreo, amonio o amonio sustituido en las cantidades estequiométricas correspondientes.

Preferiblemente se trata a este respecto de derivados de ácido glicin-N,N-diacético o derivados de ácido glutamin-N,N-diacético. Se prefieren también derivados de ácido etilendiamintriacético o de ácido nitrilotriacético.

Son especialmente preferidos como derivados de ácido glicin-N,N-diacético sales alcalinas de ácido metilglicin-N,N-diacético, en lo sucesivo designadas como MGDA.

La etapa de secado del procedimiento de secado por pulverización se lleva a cabo preferiblemente a una presión en el intervalo de aproximadamente 0,1 bar absolutos a 10 bar absolutos, de forma particular a una presión en el intervalo de aproximadamente 0,8 bar absolutos a 2 bar absolutos.

El tiempo de residencia en la etapa de secado se encuentra preferiblemente en el intervalo de aproximadamente 10 segundos a 1 h.

Es objeto de la invención también una formulación, que contiene el polvo que se obtiene según el procedimiento previamente descrito o una solución acuosa del mismo como formador de complejo para iones de metal alcalinotérreo y de metales pesados, en las cantidades habituales a tal fin, además de otros componentes habituales de tales formulaciones.

Las formulaciones pueden ser de forma particular formulaciones de agentes de lavado y de agentes de limpieza.

Un objetivo adicional de la invención es también el uso de un polvo obtenido según el procedimiento anterior para la preparación de aglomerados prensados, así como un uso de aglomerados prensados para el uso en agentes de limpieza sólidos.

Los agentes de limpieza anteriores pueden preverse de forma particular para máquinas lavavajillas automáticas. De forma particular puede tratarse a este respecto de tabletas para máquinas lavavajillas.

El procedimiento de secado por pulverización de acuerdo con la invención puede llevarse a cabo también con mezclas de una o varias de las sales formadoras de complejos y otras sustancias. Con otras sustancias se entienden de forma particular normalmente coadyuvantes y aditivos usados en la industria de agentes de lavado y agentes de limpieza. A modo de ejemplo se puede usar tensioactivos, polímeros, sales inorgánicas, y/o citratos. Para el uso en el ámbito de la limpieza de vajillas a máquina se ofrecen por ejemplo sales inorgánicas, como carbonatos, sulfatos, fosfatos, silicatos; sales orgánicas como citratos; polímeros, como policarboxilatos o polímeros sulfonados o fosfonatos. Mediante mezclas de este tipo el proceso de producción para la preparación de agentes de lavado y agentes de limpieza se configura de forma sencilla.

Los polvos que se obtienen según el procedimiento anterior se pueden usar de forma particular también en mezclas con coadyuvantes y aditivos habituales.

Según el procedimiento de acuerdo con la invención se puede obtener de forma particular un polvo de sal trisódica de ácido metilglicin-N,N-diacético con un grado de cristalinidad de ≥ 30 % que contiene una primera modificación cristalina con los valores d indicados a continuación en Angström con los ángulos de reflexión 2-teta en º:

2-teta (º)	**Valor d (Angström)**
8,4	10,5
9,5	9,3
11,1	8,0
13,2	6,7
13,9	6,35

(continuación)

15,8	5,6
16,5	5,36
16,84	5,26
17,34	5,11
17,67	5,02
18,92	4,69
20,29	4,37
21,71	4,09
22,3	3,98
23,09	3,85
24,74	3,59
25,36	3,51
27,04	3,29
28,28	3,15
29,63	3,01
30,09	2,97

y/o una segunda modificación cristalina, con los valores d en Angström con los ángulos de reflexión 2-teta respectivos en º en el difractogama de polvo de rayos X que corresponde a la siguiente tabla:

2-teta (º)	**Valor d (Angström)**
8,2	10,80
10,5	8,40
15,55	5,70
16,47	5,38
17,09	5,18
18,10	4,90
18,82	4,71
21,00	4,23
21,35	4,16
22,64	3,92
23,69	3,75
24,73	3,60
26,75	3,33

(continuación)

28,93	3,08
29,88	2,99
31,46	2,84
31,88	2,80

La invención se aclara a continuación más detalladamente en función de un dibujo así como de los ejemplos de realización.

En el dibujo se muestra de forma particular:

Figura 1 un difractograma de rayos X para el polvo obtenido según el ejemplo de realización 1 (a título comparativo)

Las figuras 2 a 4 difractogramas de rayos X para el polvo obtenido respectivamente según los ejemplos de realización 2 a 4 (de acuerdo con la invención).

A este respecto se indica en las figuras sobre las abscisas el ángulo de reflexión 2-teta en º, y en las ordenadas la intensidad medida, en conteos (impulsos) (adimensionales).

Las medias del difractómetro de polvo de rayox X se llevaron a cabo en un difractómetro D8 Advance® de la compañía Bruker AXS (Karlsruhe). Se midió en reflexión con radiación α de CuK con una regulación de mezcla variable de parte primeria y secundaria. El rango de media fue de 2º a 80º 2-teta, la anchura de paso de 0,01 º y el tiempo de medida por intervalo de ángulo fue de 3,6 segundos.

De los difractogramas de polvo de rayos x se determinó el grado de cristalinidad de forma conocida, como habitualmente, se determinó la proporción de área de la fase cristalina y de la fase amorfa y de ahí por cálculo el grado de cristalinidad, KG, como la relación del área de la fase cristalina, I_c, respecto a la superficie total, constituida por el área de la fase amorfa, I_a, y el área de la fase cristalina, I_c:

$$KG = I_c/(I_c+I_a).$$

La determinación del grado de cristalinidad se puede llevar a cabo de forma particular con un programa software, por ejemplo, el programa software TOPAS® de la compañía Bruker AXS.

Para ello se midió en primer lugar una muestra amorfa y se ajustó el progreso de las líneas con ayuda de seis líneas individuales a un perfil. Luego se fijaron las posiciones de estas líneas así como su amplitud a media altura y estos valores se registraron como “fase amorfa”.

En la muestra que se va a medir para la que se debe determinar el grado de cristalinidad se calcula la proporción de área de la fase cristalina y la proporción de área de la fase amorfa y de ahí se calcula según la fórmula indicada previamente el grado de cristalinidad KG.

La fase amorfa se usa como se definió anteriormente.

La fase cristalina se puede definir igualmente mediante sus posiciones de líneas individuales de forma análoga a la fase amorfa, o en función de las siguientes constantes de rejilla, como las denominadas fase (hkl) (a = 33,63, b = 11,36 y c = 6,20 y grupo espacial Pbcm), estando los parámetros de rejillas libres de variables afinables. El fondo se ajustó como polinomio de primer grado.

El programa TOPAS® calcula el ajuste óptimo entre difractogramas medidos y el difractograma teórico constituido por fase amorfa y cristalina.

Ejemplos de realización

<u>Ejemplo de realización 1 (para comparación) secado por pulverización clásico sin adición de polvo fino cristalino</u>

Se evaporó una corriente másica de 60 kg/h de una solución acuosa de Na3-MGDA con un contenido en sólidos del 40 % en un evaporador con intercambio de calor de placas (superficie caliente 1,7 m^2) hasta un contenido en sólidos del 59 % y se separa en un recipiente condensador. La evaporación se realizó a una temperatura de pared de 152° C (calentamiento con vapor) y a una presión de 2,5 bar abs en el condensador. La solución evaporada se dosificó a una temperatura de aprox. 128 ºC con una bomba de engranajes en la bomba de membrana del matraz subsiguiente y se pulverizó con una boquilla monosustancia en una torre de pulverización.

La torre de pulverización tenía un diámetro de 800 mm y una longitud de 12 m. La torre de pulverización se operaba con una cantidad de aire de 1400 kg/h y una temperatura de entrada de gas de 160 ºC. La temperatura de salida del producto era de 127 ºC y el contenido en sólidos del producto seco del 94,1 %. El producto se separó por una salida de 2 puntos (directamente en la torre de pulverización y en el filtro subsiguiente).

El producto así obtenido era un polvo que podía fluir. La densidad específica aparente era de 529 kg/m^3. El análisis de estructura por rayos X muestra que el producto es amorfo.

El comportamiento de almacenamiento de estas muestras se valoró en el ensayo en desecador. A tal efecto se conservó una muestra de 3 g en un dispositivo de pesaje abierto en un desecador a 20° C y una humedad ambiental relativa del 76 % durante un periodo de tiempo de 144 segundos. A continuación se determina el aumento de masa de la muestra y se valora la capacidad de fluir de la muestra. El aumento de masa fue del 27,1 % y la muestra fue disuelta, es decir, estaba húmeda y ya no podía fluir.

Ejemplo de realización 2 (de acuerdo con la invención) torre de pulverización con adición de polvo vino cristalino

Se evaporó una corriente másica de 75 kg/h de una solución acuosa de Na3-MGDA con un contenido en sólidos del 40 % en un evaporador con intercambio de calor de placas (superficie caliente 1,7 m^2) hasta un contenido en sólidos del 60 % y se separa en un recipiente condensador. La evaporación se realizó a una temperatura de pared de 156° C (calentamiento con vapor) y a una presión de 2,5 bar abs en el condensador. La solución evaporada se dosificó a una temperatura de aprox. 130 ºC con una bomba de engranajes en la bomba de membrana del matraz subsiguiente y se pulverizó con una boquilla monosustancia en una torre de pulverización.

La torre de pulverización tenía un diámetro de 800 mm y una longitud de 12 m. La torre de pulverización se operaba con una cantidad de aire de 1400 kg/h y una temperatura de entrada de gas de 202 ºC. En la torre de pulverización se burbujeó mediante un inyector una corriente másica de 4 kg/g de polvo fino cristalino de Na3-MGDA. La temperatura de salida del producto era de 99 ºC y el contenido en sólidos del producto seco del 90,2 %. El producto se separó por una salida de 2 puntos (directamente en la torre de pulverización y en el filtro subsiguiente).

El producto así obtenido era un polvo que podía fluir. La densidad específica aparente era de 568 kg/m^3. El análisis de estructura por rayos X muestra que el producto es amorfo.

El comportamiento en almacenamiento de estas muestras se valoró en el ensayo en desecador. A tal efecto se conservó una muestra de 3 g en un dispositivo de pesaje abierto en un desecador a 20° C y una humedad ambiental relativa de 76 % durante un periodo de tiempo de 144 segundos. A continuación se determina el aumento de masa de la muestra y se valora la capacidad de fluir de la muestra. El aumento de masa fue del 20,4 % y la muestra fue cocida solo un poco y se dejó que llegara mediante ligera agitación de nuevo al estado que podía fluir.

Ejemplo de realización 3 (de acuerdo con la invención) secado por pulverización aglomerante en una torre de pulverización con capa fluidizada integrada (Fluidized Spray Dryer (FSD))

Se diluyó 500 g de una solución de Na3-MGDA acuosa al 41 % con un contenido en sólidos total del 46 % en peso con 150 g de agua desionizada. La solución se agitó a continuación en un matraz de vidrio con agitación a temperatura ambiente y luego se alimentó a un secador por pulverización con capa fluidizada integrada a escala de laboratorio, se atomizó con aporte de aire de secado a 130 ºC, a una temperatura de alimentación de la capa fluidizada de 110 ºC y por una boquilla de dos sustancias. En la primera fase del proceso de secado se secaron las gotas de líquido, con formación de gérmenes de granulación en el lecho. La temperatura del lecho se redujo entonces para iniciar la fase de granulación, aglomerándose los gérmenes de granulación con solución de alimentación. El granulado obtenido se recogió en continuo desde el secador por pulverización. La granulación de la solución se llevó a cabo en un intervalo para la temperatura del lecho entre 64 ºC y 74 ºC. El producto tenía una humedad residual del 6,5 % en peso, una densidad específica aparente de 700 kg/m^3 y fluía muy fácilmente. Después de 144 horas en el desecador a 20 ºC y 76 % de humedad relativa quedaba el producto que podía fluir, el difractograma de rayos X (figura 3) presentaba una proporción cristalina del 70 %.

Ejemplo de realización 4 (de acuerdo con la invención) granulación por pulverización con adición de polvo fino cristalino

La solución de Na3-MGDA acuosa se granuló por pulverización con un contenido en sólidos del 48,8 % hasta una capa fluidizada por pulverización en laboratorio operada en continuo. La capa fluidizada cónica con un diámetro por debajo de 150 mm y por encima de 300 mm presentaba filtros de mangas interiores y una boquilla de atomización neumática, con la que se pulverizó desde abajo a la capa fluidizada. La capa fluidizada se operó con 55 Nm^3/h de nitrógeno a una temperatura de entrada de 140 ºC y una temperatura de capa fluidizada de 79 ºC. En la capa fluidizada se rellenó granulado de pulverización de Na3-MGDA de ensayos precedentes como muestra. Durante un periodo de tiempo de 1,92 horas se pulverizó en total una cantidad de 6,03 kg de solución. Para ello se operó la boquilla de atomización neumática con 4,7 Nm^3/h de nitrógeno a temperatura ambiente y a una presión de 3,3 bar (absolutos). El sólido se retiró por un tornillo de la capa fluidizada, de modo que la altura de la capa fluidizada permanecía constante. El sólido retirado se tamizó cada 30 minutos. En el intervalo de tamaño de partículas de 355 a 1250 µm se encontraban el 46,8 % de las partículas obtenidas. La densidad específica aparente de esta fracción

era de 778 kg/m^3 y su contenido en agua fue del 11,8 % en masa. La proporción fina tamizada menor de 355 µm cada 30 minutos se devolvió a la capa fluidizada.

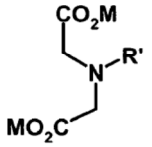
El producto así preparado era un granulado que puede fluir. El análisis de estructura por rayos X muestra que el producto contiene cristales de la primera modificación definida previamente y el 71 % es cristalina.

El comportamiento en almacenamiento de esta muestra e valoró

El comportamiento en almacenamiento de estas muestras se valoró en el ensayo en desecador. A tal efecto se conservó una muestra de 3 g en un dispositivo de pesaje abierto en un desecador a 20° C y una humedad ambiental relativa del 76 % durante un periodo de tiempo de 144 segundos. A continuación se determina el aumento de masa de la muestra y se valora la capacidad de fluir de la muestra. El aumento de masa fue del 25,8 % y la muestra fue cocida solo un poco y se dejó que llegara mediante ligera agitación de nuevo al estado que podía fluir

REIVINDICACIONES

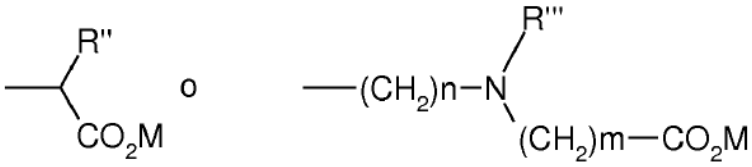
1. Procedimiento para la preparación de un polvo que contiene una o varias sales formadoras de complejo de fórmula general



(I)

en la que

R' significa hidrógeno o una de las agrupaciones

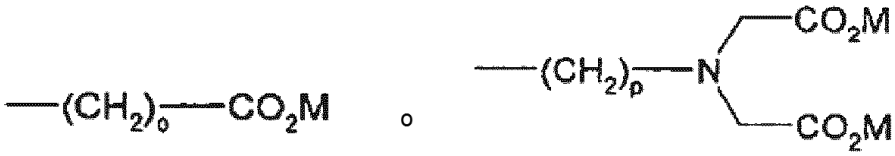


en las que

R'' es hidrógeno, un resto alquilo C_1-C_{12} o un resto $-(CH_2)_q$-COOM con q = 1 a 5

n y m son respectivamente un número entero de 0 a 5 y

R''' es hidrógeno o un resto alquilo C_1-C_{12} o un resto alquenilo C_2-C_2, que puede estar sustituido adicionalmente con hasta 5 grupos hidroxilo, o es una de las agrupaciones



en las que o y p son en cada caso un número entero de 0 a 5, y

M significa independientemente uno de otro hidrógeno, metal alcalino, metal alcalinotérreo, amonio o amonio sustituido en las cantidades estequiométricas correspondientes,

- partiendo de una solución acuosa, que contiene la una o las varias sales formadoras de complejo en una concentración del 10 al 80 % en peso, referido al peso total de la solución acuosa.

- en un procedimiento de secado por pulverización que comprende una etapa de atomización y una etapa de secado,

caracterizada porque la etapa de atomización se lleva a cabo con adición de polvo fino cristalino de la misma o de las mismas sal(es) formadoras de complejo, como están contenidas en la solución acuosa, o de una o varias sales formadoras de complejo distintas de estas,

con un límite superior para el diámetro medio de partícula del polvo fino cristalino, que es menor en al menos el factor 2 que el límite inferior del diámetro medio de partícula del polvo obtenido según el procedimiento,

en una proporción del 0,1 al 20 % en peso, referido al peso del polvo obtenido según el procedimiento.

2. Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque el procedimiento de secado por pulverización se lleva a cabo en una torre de pulverización.

3. Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque el procedimiento de secado por pulverización es una granulación por pulverización, en la que en la etapa de atomización la solución acuosa, que contiene la una o las varias sales formadoras de complejo se pulveriza en una capa fluidizada que contiene un granulado de la una o de las varias sales formadoras de complejos de fórmula I.

4. Procedimiento según la reivindicación 2, caracterizado porque se integra en la torre de pulverización una capa fluidizada y se lleva a cabo un secado por pulverización aglomerante.

5. Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque el procedimiento de secado de pulverización es una aglomeración por pulverización, que se lleva a cabo en un mezclador con componentes móviles, con obtención de un aglomerado, que a continuación se seca en un equipo adicional, de forma particular en una capa fluidizada.

6. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 5, caracterizado porque se parte de una solución acuosa que se obtiene según la síntesis correspondiente, que contiene de aproximadamente del 30 al 50 % en peso de una o de varias sales de formación de complejos, y que se concentra en una etapa de procedimiento prevista aguas arriba en el procedimiento de secado por pulverización en un intercambiador de calor o en un evaporador de película delgada hasta aproximadamente del 55 al 80 % en peso de sales formadoras de complejo, referido al peso total de la solución acuosa.

7. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 6, caracterizado porque la etapa de secado se lleva a cabo a una presión en el intervalo de 0,1 bar absolutos a 10 bar absolutos, preferiblemente a una presión en el intervalo de 0,8 bar absolutos a 2 bar absolutos.

8. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 7, caracterizado porque el tiempo de residencia en la etapa de secado por pulverización se encuentra en el intervalo de 10 segundos a 1 h.

9. Formulaciones que contienen el polvo preparado según una de las reivindicaciones 1 a 8 como formadores de complejo para iones alcalinotérreos e iones de metales pesados, en las cantidades habituales para ello, además de otros componentes habituales de tales formulaciones.

10. Formulaciones según la reivindicación 9, caracterizadas porque se trata de formulaciones de agentes de lavado y de agentes de limpieza.

11. Uso del polvo preparado según un procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 8 para la preparación de aglomerados prensados.

12. Uso de aglomerados prensados según la reivindicación 11, para el uso en agentes de limpieza sólidos.

13. Uso según la reivindicación 12, caracterizado porque los agentes de limpieza sólidos se pretenden para el uso en equipos lavavajillas.

14. Uso según la reivindicación 13, caracterizado porque los agentes de limpieza para equipos lavavajillas automáticos se presentan en forma de comprimidos.

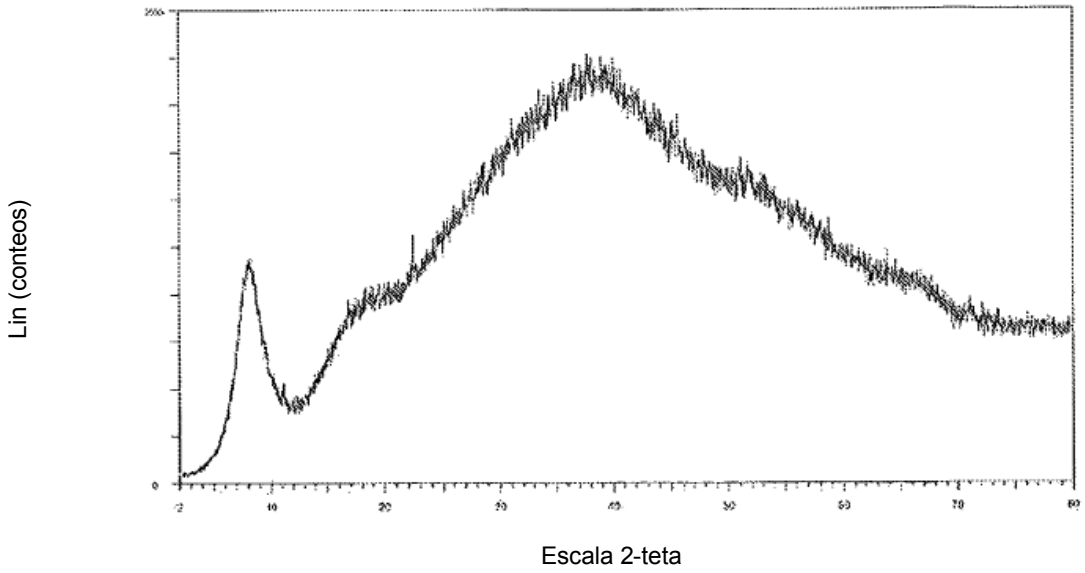


FIG. 1

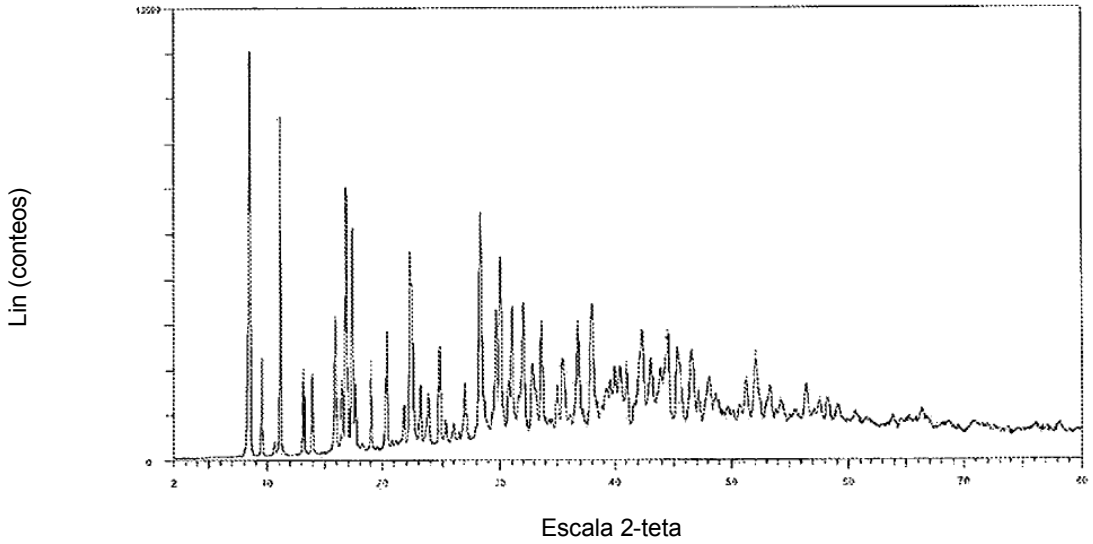


FIG. 2

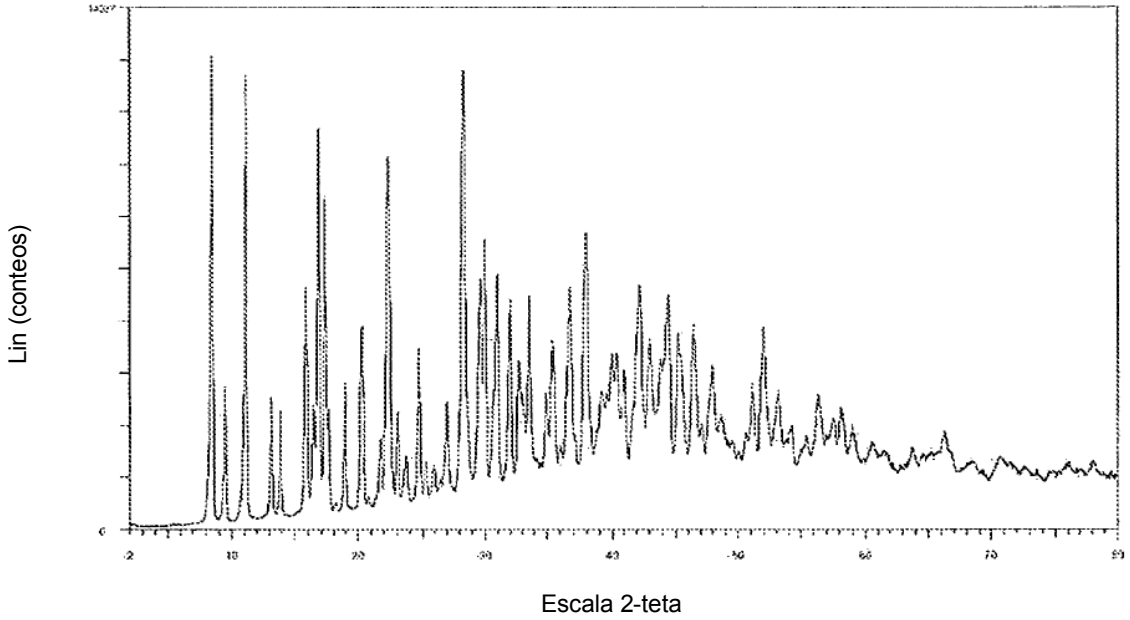


FIG. 3

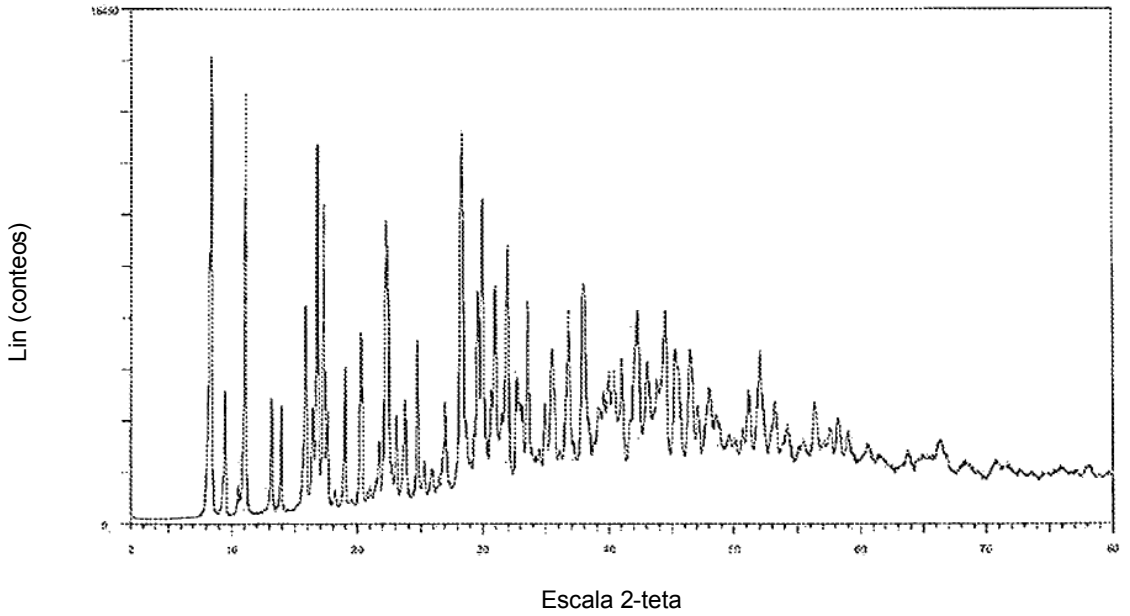


FIG. 4