

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 563 323**

51 Int. Cl.:

**C07C 227/42** (2006.01)

**C07C 229/16** (2006.01)

**C07C 229/76** (2006.01)

**C11D 3/33** (2006.01)

**C11D 7/32** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA MODIFICADA  
TRAS OPOSICIÓN

T5

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **25.08.2010** **PCT/EP2010/005219**

87 Fecha y número de publicación internacional: **03.03.2011** **WO11023382**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **25.08.2010** **E 10747834 (9)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea modificada tras oposición: **27.03.2024** **EP 2470496**

54 Título: **Procedimiento para la preparación de un sólido cristalino a partir de derivados de ácido glicín-N,N-diacético**

30 Prioridad:

**26.08.2009 DE 102009038951**

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente modificada:  
**16.10.2024**

73 Titular/es:

**BASF SE (100.0%)**  
**Carl-Bosch-Strasse 38**  
**67056 Ludwigshafen am Rhein, DE**

72 Inventor/es:

**BARANYAI, ANDREAS**

74 Agente/Representante:

**GONZÁLEZ PECES, Gustavo Adolfo**

ES 2 563 323 T5

## DESCRIPCIÓN

Procedimiento para la preparación de un sólido cristalino a partir de derivados de ácido glicin-N,N-diacético

Los agentes formadores de complejo para iones de metales alcalinotérreos y de metales pesados, tal como se usan por ejemplo en agentes de lavado y de limpieza, se sintetizan habitualmente en solución acuosa. Para determinados casos de aplicación se requieren éstos en forma sólida.

Los procedimientos habituales para la preparación de sólidos a partir de soluciones son en particular procedimientos de cristalización y de secado por pulverización. Se sabe que el sólido cristalino, tal como se produce éste por ejemplo en procedimientos de evaporación o de cristalización por enfriamiento, puede contener agua de cristalización y en condiciones ambiente es en la mayoría de los casos menos higroscópico y más estable en almacenamiento que el sólido amorfo. Mediante procedimientos de secado por pulverización (por ejemplo en la torre de pulverización o en el lecho fluidizado de pulverización) por el contrario se obtiene el sólido de manera amorfa. En esta forma es el sólido con frecuencia muy higroscópico y durante el almacenamiento abierto en condiciones ambiente pierde en el intervalo de poco tiempo la capacidad de flujo. Por tanto se describen en la bibliografía medidas para aumentar la estabilidad en almacenamiento de polvo de pulverización, por ejemplo la compactación o el tratamiento posterior de ayudantes para agentes de lavado con ácido benzoico en el documento US 3.932.316.

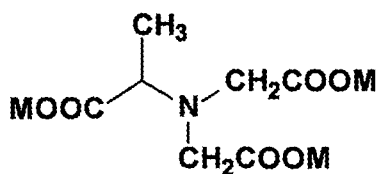
Los derivados de ácido glicin-N,N-diacético como agente formador de complejo para iones de metales alcalinotérreos y de metales pesados en los más diversos campos de aplicación técnica se conocen por el documento WO 94/29421. Estos derivados de ácido glicin-N,N-diacético, por ejemplo ácido metilglicin-N,N-diacético (MGDA) en forma de la sal de trisodio, se ven impedidos a cristalizar, de modo que los procedimientos de cristalización habituales no son posibles o no son económicos. El tratamiento posterior de polvo de pulverización amorfo de estos compuestos con aditivos, por ejemplo ácido benzoico de acuerdo con el documento US 3.932.316, no es deseable para algunas aplicaciones y puede mejorar también solo en alcance limitado la estabilidad en almacenamiento. La estabilidad de un sólido cristalino no se consigue.

El documento WO 2009/103822 divulga un procedimiento para la preparación de granulados de ácido metilglicindiacético mediante pulverización de una suspensión de MGDA a una temperatura de entrada de gas de 120 °C o menor. Como germen se dispone polvo de MGDA.

El documento EP 2 161 075 A1 divulga el secado por pulverización de determinadas sales de metales de transición de glicina.

Por tanto era objetivo de la presente invención proporcionar un sólido prácticamente no higroscópico, estable, preferentemente cristalino de esencialmente derivados de ácido glicin-N,N-diacético, que está en gran parte libre de aditivos.

La presente invención se refiere a un procedimiento para la preparación de un sólido cristalino, que presenta por ejemplo para un procesamiento y aplicación una higroscopicidad suficientemente baja y comprende esencialmente derivados de ácido metilglicin-N,N-diacético de fórmula general I



(I)

en la que

cada M significa independientemente entre sí hidrógeno, metal alcalino, amonio o amonio sustituido (por ejemplo sales de amina orgánicas) en las correspondientes cantidades estequiométricas, que está caracterizado porque al menos un compuesto cristalino de fórmula I se dispone como germen, y se realiza una granulación por pulverización (preferentemente en un granulador) con una solución cuosa de un compuesto de fórmula I.

En particular se prefieren compuestos de fórmula I, tal como se describen en el documento DE 196 49 681.

De manera en sí habitual, en una granulación por pulverización se secan gotas de pequeñas a las más pequeñas en el intervalo de 50 µm de un líquido pulverizado mediante boquillas en una cámara de reacción mediante transferencia de calor directa en un flujo de aire templado o caliente para dar partículas. A partir de soluciones, emulsiones o dispersiones acuosas se generan, por ejemplo, en primer lugar mediante secado de estas gotas pulverizadas en la cámara de reacción las partículas más pequeñas (gérmes) (como alternativa

pueden disponerse también estos gérmenes). A este respecto se mantienen estos gérmenes en un lecho fluidizado en el estado suspendido (fluidización) y forman la superficie para una adsorción y secado por capas de otras gotas pulverizadas. Las partículas así generadas pueden separarse del espacio de secado continuamente mediante una descarga de clasificación de manera flexible (por ejemplo con tamaños de partícula que pueden ajustarse libremente) sin una interrupción del proceso de secado. Para el procedimiento de la granulación por pulverización véase también H. Uhlemann, L. Mörl, "Wirbelschicht - granulación por pulverización" Springer - Verlag 2000 (ISBN 3-540-66985-X).

El procedimiento de la presente invención está caracterizado porque al menos un compuesto cristalino de fórmula I se dispone como gérmenes y entonces de manera en sí habitual se realiza una granulación por pulverización con al menos un compuesto de fórmula I en solución (en particular en solución acuosa, por ejemplo aproximadamente al 40 %).

Preferentemente se realiza una granulación por pulverización con los siguientes parámetros:

temperatura de aire de entrada preferente: 90-160 °C, temperatura de aire de salida preferente: 40-110 °C, temperatura de producto preferente: 40-110 °C, temperatura preferente del aire de pulverización: 70-110 °C, presión preferente del aire de pulverización: 100-600 kPa, temperatura preferente de la solución de pulverización: 50-95 °C.

En el procedimiento de acuerdo con la invención se pulveriza por ejemplo materia prima líquida (por ejemplo una solución acuosa al 40 % de un compuesto de fórmula I) sobre los gérmenes de cristal (de compuestos de fórmula I) que se arremolinan en el flujo de aire caliente, que debido a ello se seca y lleva los gérmenes al crecimiento. Este procedimiento se hace funcionar preferentemente de manera continua, retirándose preferentemente de manera continua una parte del producto del granulador, que se trata entonces con una etapa de calentamiento adicional (etapa de tratamiento térmico). Mediante esto se reduce la higroscopicidad del producto, preferentemente mediante un aumento de la proporción cristalina en el producto. El producto así tratado representa el producto final, moliéndose a su vez preferentemente una parte e introduciéndose como nuevos gérmenes de nuevo en el granulador.

Preferentemente se trata posteriormente con calor (se calienta) el producto con el siguiente perfil de temperatura: comenzando con una temperatura del lecho de 50-90 °C se aumenta en el intervalo de aproximadamente una hora la temperatura del lecho hasta 90-130 °C y a continuación se mantiene durante aproximadamente 60 minutos a esta temperatura.

El granulador es preferentemente un granulador de pulverización de lecho fluido que está equipado por ejemplo con un ciclón y / o un filtro.

En el procedimiento de la presente invención debe disponerse preferentemente solo muy al principio el artículo cristalino y entonces mediante una granulación por pulverización (mediante la cual se obtendría sin disposición del artículo cristalino por ejemplo solo ampliamente más granulado amorfo) y el calentamiento posterior (tratamiento térmico) se obtiene permanentemente un producto con proporción cristalina más alta (y debido a ello esencialmente menor higroscopicidad).

La expresión "cristalino" se refiere preferentemente a una proporción cristalina de al menos el 60 % en peso.

Como no higroscópico o de higroscopicidad suficiente baja se designa en el presente documento un sólido que durante el almacenamiento abierto en condiciones ambiente normales, por ejemplo 25 °C y una humedad del aire relativa del 76 %, durante un espacio de tiempo de al menos un día, preferentemente una semana conserva su consistencia como polvo (preferentemente que puede fluir) o granulado.

El sólido cristalino preparado de acuerdo con la invención comprende ácido metilglicin-N,N-diacético, pudiéndose encontrar adicionalmente bajas cantidades de productos de partida y/o productos secundarios de la preparación del ácido metilglicin-N,N-diacético. Las purezas habituales para los compuestos I se encuentran, dependiendo del procedimiento de síntesis empleado, en del 70 % al 99,9 % en peso, en particular en del 80 % al 99,5 % en peso, respectivamente con respecto al contenido en sólido.

La sustancia de partida cristalina puede prepararse por ejemplo mediante el procedimiento descrito en el documento DE 196 49 681. De acuerdo con la invención se usa como compuesto I ácido metilglicin-N,N-diacético (MGDA) y sus sales. Preferentemente se usan por ejemplo sus sales de metal alcalino, de amonio y de amonio sustituido.

Como sales de este tipo son adecuadas sobre todo las sales de sodio, de potasio y de amonio, en particular la sal de trisodio, de tripotasio y de triamonio así como sales de triamina orgánicas con un átomo de nitrógeno terciario.

Como bases que se basan en las sales de amina orgánicas se tienen en particular aminas terciarias, tales como trialkilaminas con 1 a 4 átomos de C en el alquilo, tales como trimetil- y trietilamina, y trialkanolaminas

con 2 o 3 átomos de C en el resto alcanol, preferentemente trietanolamina, tri-n-propanolamina o triisopropanolamina.

Como sales de metal alcalinotérreo se usan en particular las sales de calcio y de magnesio.

- 5 El sólido cristalino preparado de acuerdo con la invención es adecuado en especial medida como componente para formulaciones sólidas de agente de lavado y de limpieza. Por tanto se mencionan en el presente documento también formulaciones sólidas de agente de lavado y de limpieza que contienen el MGDA cristalino preparado de acuerdo con la invención con higroscopicidad suficientemente baja como agente formador de complejo para iones de metales alcalinotérreos y metales pesados en las cantidades habituales para ello además de otras partes constituyentes habituales de tales formulaciones.
- 10 Las composiciones y partes constituyentes habituales de formulaciones sólidas de agente de lavado y de limpieza de este tipo las conoce el experto y por tanto no necesitan que se expliquen en más detalle en el presente documento.

El siguiente ejemplo explicará en más detalle la invención. El ácido metilglicin-N,N-diacético (ácido  $\alpha$ -alanin-N,N-diacético, MGDA) se usa como sal de trisodio.

### 15 Ejemplo

El siguiente procedimiento se realizó en un granulador de pulverización de lecho fluido, que está equipado con un ciclón, un filtro y un depurador de gas.

- 20 El material de partida sal de trisodio de MGDA (Trilon® M fluido de BASF AG) se calentó con mezclado continuo e intensivo hasta 90 °C y se usó para la granulación a esta temperatura. En las siguientes condiciones se consiguió un procedimiento de granulación estable:

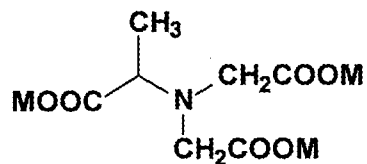
Parámetros de procedimiento:	
Temperatura de aire de entrada	125 °C
temperatura de aire de salida	65 °C
temperatura de producto	65 - 70 °C
volumen de aire succionado	1300 m³/h
Temperatura del aire de pulverización	90 °C
presión del aire de pulverización	300 kPa
Temperatura de la solución de pulverización	80 °C

- 25 Para aumentar la cristalinidad se trató posteriormente el producto preparado con un perfil de temperatura, comenzándose con una temperatura del lecho de 70 °C, elevándose éste entonces en el intervalo de aproximadamente una hora hasta aproximadamente 110 - 120 °C y a continuación manteniéndose durante aproximadamente 60 minutos a esta temperatura.

- 30 El tamizado a 1000 micras y el uso de nuevo del material grueso molido como gérmenes de cristalización para el procedimiento de granulación condujo a un procedimiento estable con un rendimiento de aproximadamente 20 kg de granulado por hora en la calidad deseada. La alimentación de material triturado era ventajosa para el procedimiento para mantener la altura del lecho y para obtener el producto en una forma cristalina.

## REIVINDICACIONES

1. Procedimiento para la preparación de un sólido cristalino que comprende, con respecto al contenido en sólido, del 70 % al 99,9 % en peso de derivados de ácido metilglicín-N,N-diacético de fórmula general I



(I)

- 5 en la que cada M significa independientemente entre sí hidrógeno, metal alcalino, amonio o amonio sustituido en las correspondientes cantidades estequiométricas, conservando el sólido durante el almacenamiento abierto a 25 °C y una humedad del aire relativa del 76 % durante un período de tiempo de al menos un día su consistencia como granulado,
- 10 **caracterizado porque** se dispone al menos un compuesto cristalino de fórmula I y se realiza una granulación por pulverización con una solución acuosa de un compuesto de fórmula I.
2. Procedimiento según la reivindicación 1, **caracterizado porque** se retira una parte del producto del granulador, se muele y se introduce como nuevos gérmenes en el granulador.
3. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 2, en el que el producto se trata posteriormente con calor.