

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES
PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum
Internationales Büro



(43) Internationales Veröffentlichungsdatum
25. November 2010 (25.11.2010)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 2010/133617 A1

(51) Internationale Patentklassifikation:

B01J 2/16 (2006.01) **C11D 7/32** (2006.01)
C07C 227/00 (2006.01) **C11D 11/02** (2006.01)
C11D 3/33 (2006.01) **C11D 17/00** (2006.01)

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP2010/056855

(22) Internationales Anmeldedatum:
19. Mai 2010 (19.05.2010)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:

09160717.6 20. Mai 2009 (20.05.2009) EP
61/253,911 22. Oktober 2009 (22.10.2009) US

(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme
von US): **BASF SE** [DE/DE]; 67056 Ludwigshafen (DE).

(72) Erfinder; und

(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): **MRZENA, Frank**
[DE/DE]; Im Palmengarten 5, 67112 Mutterstadt (DE).
SCHOENHERR, Michael [DE/DE]; Conrad-Linck-Str.
18, 67227 Frankenthal (DE). **HEINZ, Robert** [DE/DE];
Ungsteiner Str. 11, 67067 Ludwigshafen (DE). **HEIDEN-
FELDER, Thomas** [DE/DE]; Heidelberger Str. 9a,
69493 Hirschberg (DE).

(74) Anwalt: **ELLWANGER & KERN**; Friedrichsplatz 9,
68165 Mannheim (DE).

(81) Bestimmungsstaaten (soweit nicht anders angegeben, für
jede verfügbare nationale Schutzrechtsart): AE, AG, AL,
AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BR, BW, BY,
BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM,
DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM,
GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN,
KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA,
MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG,
NI, NO, NZ, OM, PE, PG, PH, PL, PT, RO, RS, RU, SC,
SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN,
TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

(84) Bestimmungsstaaten (soweit nicht anders angegeben, für
jede verfügbare regionale Schutzrechtsart): ARIPO (BW,
GH, GM, KE, LR, LS, MW, NA, SD, SL, SZ, TZ,
UG, ZM, ZW), eurasisches (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD,
RU, TJ, TM), europäisches (AL, AT, BE, BG, CH, CY,
CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS,
IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO,
SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM,
GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Veröffentlicht:

— mit internationalem Recherchenbericht (Artikel 21 Absatz
3)

(54) Title: METHOD FOR PRODUCING A SPRAY POWDER CONTAINING ONE OR MORE GLYCINE-N,N-DIACETIC
ACID DERIVATIVES AND USE OF THE SPRAY POWDER TO PRODUCE COMPRESSION AGGLOMERATES

(54) Bezeichnung : VERFAHREN ZUR HERSTELLUNG EINES SPRÜHPULVERS ENTHALTEND EIN ODER MEHRERE
GLYCIN-N,N-DIESSIGSÄURE-DERIVATE UND VERWENDUNG DES SPRÜHPULVERS ZUR HERSTELLUNG VON
PRESSAGGLOMERATEN

(57) Abstract: The invention relates to a method for producing a spray powder containing one or more glycine-N,N-diacetic acid
derivatives of the general formula (I) $\text{MOOC-CHR-N}(\text{CH}_2\text{COOM})_2$ (I), R standing for C_{1-12} alkyl and M standing for alkali metal,
starting from an aqueous solution containing the one or more glycine-N,N-diacetic acid derivatives, which is spray-dried by ad-
ding air, characterized in that - the aqueous solution contains the one or more glycine-N,N-diacetic acid derivatives at a fraction of
 ≥ 84 wt.% relative to the total weight of the dry mass, and that - the spray drying occurs in a drying apparatus, to which the
aqueous solution and the air are fed in parallel flow, with a temperature gradient between the aqueous solution and the air in the
range of 70 to 350 °C, and that - in the drying apparatus, the aqueous solution is atomized into fine liquid droplets by being gui-
ded onto one or more disks, which rotate at a circumferential speed of ≥ 100 m/s, or by being compressed by means of a pump to a
pressure of ≥ 20 bar absolute and introduced into the drying apparatus at this pressure by means of one or more nozzles.

(57) Zusammenfassung: Vorgeschlagen wird ein Verfahren zur Herstellung eines Sprühpulvers enthaltend ein oder mehrere Gly-
cin-N,N-diessigsäure-Derivate der allgemeinen Formel (I) $\text{MOOC-CHR-N}(\text{CH}_2\text{COOM})_2$ (I), mit der Bedeutung R für C_{1-12} -Alkyl
und M für Alkalimetall, ausgehend von einer wässrigen Lösung enthaltend das eine oder die mehreren Glycin-N,N-diessigsäure-
Derivate, die unter Zuführung von Luft sprühgetrocknet wird, dadurch gekennzeichnet, dass - die wässrige Lösung das eine oder
die mehreren Glycin-N,N-diessigsäure-Derivate in einem Anteil von $\geq 84\%$ Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der Tro-
ckenmasse, enthält, und dass - die Sprühtrocknung in einem Trocknungsapparat erfolgt, dem die wässrige Lösung und die Luft im
Gleichstrom, mit einem Temperaturgefälle zwischen der wässrigen Lösung und der Luft im Bereich von 70 bis 350 °C zugeführt
werden, und dass - im Trocknungsapparat die wässrige Lösung in feine Flüssigkeitströpfchen zerstäubt wird, indem sie auf eine
oder mehrere Scheiben geleitet wird, die mit einer Umfangsgeschwindigkeit von ≥ 100 m/s rotieren, oder indem sie mittels einer
Pumpe auf einen Druck ≥ 20 bar absolut komprimiert wird und bei diesem Druck über eine oder mehrere Düsen in den Trock-
nungsapparat eingeleitet wird.

WO 2010/133617 A1

Verfahren zur Herstellung eines Sprühpulvers enthaltend ein oder mehrere Glycin-N,N-diessigsäure-Derivate und Verwendung des Sprühpulvers zur Herstellung von Pressagglomeraten

5 Beschreibung

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung eines Sprühpulvers enthaltend ein oder mehrere Glycin-N,N-diessigsäurederivate, eine Verwendung des Sprühpulvers zur Herstellung von Pressagglomeraten, sowie eine Verwendung der Pressagglomerate zum Einsatz in festen oder flüssigen Reinigungsmitteln, insbesondere zur Herstellung von Tabs für Geschirrspülmaschinen.

Zur Herstellung von Waschmitteln, insbesondere Textilwaschmitteln, oder Reinigungsmitteln, insbesondere Geschirreinigungsmitteln, können feste oder flüssige Formulierungen gewählt werden.

Wasch- oder Reinigungsmittel enthalten in der Regel Komplexbildner für Jodalkali- und Schwermetallionen. Als solche werden häufig Glycin-N,N-diessigsäure-Derivate eingesetzt.

Diese werden in Form von Sprühpulvern eingesetzt, die, ausgehend von wässrigen Lösungen, die aus der Synthese kommen, durch Sprühtrocknung gewonnen werden. Die Sprühpulver müssen ein möglichst hohes Schüttgewicht aufweisen, häufig im Bereich von etwa 0,3 bis 0,7 kg/l und müssen eine Restfeuchte in einem relativ engen Konzentrationsbereich, von etwa 4 bis 8 % Wasser aufweisen, um lagerfähig zu sein, und für den nächstfolgenden Verfahrensschritt, der Verarbeitung zu Pressagglomeraten, geeignet zu sein. Sprühpulver mit einem höheren Wassergehalt würden zu schnell verklumpen, während Sprühpulver mit einem zu niedrigen Wassergehalt schlecht verarbeitbar sind.

Darüber hinaus sollen Sprühpulver gut rieselfähig sein.

Es ist bekannt, dass Sprühpulver unterschiedliche Partikelformen ausbilden, insbesondere Hohlkugeln, die, je nach Wandstärke, auch zerbrochen sein können, Vollkugeln oder Nadeln.

Hohlkugeln sind, neben Vollkugeln, besonders gut rieselfähig, haben ein gewünschtes hohes Schüttgewicht, im Bereich von etwa 0,5 bis 0,7 kg/l und sind, insbesondere auch als Hohlkugelbruch, ideal zum Kompaktieren geeignet. Nadeln sind zwar ebenfalls zum Kompaktieren geeignet, rieseln aber schlecht und haben ein niedriges Schüttgewicht,

im Bereich von etwa 0,2 bis 0,5 kg/l. Vollkugeln haben zwar ein großes Schüttgewicht und rieseln gut, sind aber zum Kompaktieren ungeeignet.

Die Sprühpulver aus Komplexbildnern, insbesondere Glycin-N,N-diessigsäure-Derivaten, werden, entweder allein oder unter Zumischung von Polyethylenglykolen, häufig in einem Anteil von etwa 2 bis 10 %, zwischen zwei Walzen oder Stempeln verpresst, nachfolgend zerkleinert und fraktioniert, unter Erhalt von Pressagglomeraten.

Die Pressagglomerate müssen häufig eine vorgegebene Körnung, insbesondere im Bereich von etwa 0,3 bis 1,6 mm, und entsprechend mittlere Korngrößen im Bereich von etwa 0,6 bis 0,7 mm, aufweisen, damit eine ähnliche Körnung für alle Einsatzstoffe in einem weiteren Verfahrensschritt, dem Verpressen zu Tabs für Geschirrspülmaschinen, gewährleistet ist. Dies ist für eine gute Mischbarkeit aller Einsatzstoffe, und insbesondere die Verhinderung der Entmischung derselben bei der Herstellung von Tabs für Geschirrspülmaschinen notwendig.

Es war Aufgabe der Erfindung, ein Verfahren zur Verfügung zu stellen, wonach Sprühpulver in großtechnischem Maßstab erhalten werden können, die den obigen Anforderungen entsprechen.

Die Lösung besteht in einem Verfahren zur Herstellung eines Sprühpulvers enthaltend ein oder mehrere Glycin-N,N-diessigsäure-Derivate der allgemeinen Formel (I)

$\text{MOOC-CHR-N}(\text{CH}_2\text{COOM})_2$ (I),

mit der Bedeutung

R für C₁₋₁₂-Alkyl und

M für Alkalimetall,

ausgehend von einer wässrigen Lösung enthaltend das eine oder die mehreren Glycin-N,N-diessigsäure-Derivate, die unter Zuführung von Luft sprühgetrocknet wird, das dadurch gekennzeichnet ist, dass

- die wässrige Lösung das eine oder die mehreren Glycin-N,N-diessigsäure-Derivate in einem Anteil von ≥ 84 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der Trockenmasse, enthält, und dass
- die Sprühtrocknung in einem Trocknungsapparat erfolgt, dem die wässrige Lösung und die Luft im Gleichstrom, mit einem Temperaturgefälle zwischen der wässrigen Lösung und der Luft im Bereich von 70 bis 350 °C zugeführt werden, und dass

B09/0309PC

- im Trocknungsapparat die wässrige Lösung in feine Flüssigkeitströpfchen zerstäubt wird, indem sie auf eine oder mehrere Scheiben geleitet wird, die mit einer Umfangsgeschwindigkeit von ≥ 100 m/s rotieren, oder indem
- 5 sie mittels einer Pumpe auf einen Druck ≥ 20 bar absolut gebracht wird und bei diesem Druck über eine oder mehrere Düsen in den Trocknungsapparat eingeleitet wird.

10 Es wurde gefunden, dass Sprühpulver enthaltend ein oder mehrere Glycin-N,N-diessigsäure-Derivate erhalten werden können, die nicht nur ausgezeichnete Eigenschaften bezüglich Schüttgewicht, Rieselfähigkeit und Lagerstabilität aufweisen, sondern die sich auch darüber hinaus ausgezeichnet kompaktieren lassen, unter Erhalt von Pressagglomeraten mit den geforderten hohen Festigkeiten bzw. geringem Abrieb.

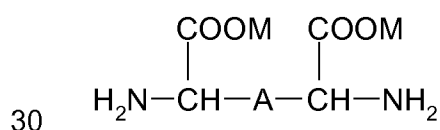
15 Es wurde überraschend gefunden, dass sich die Festigkeit von Pressagglomeraten sprunghaft verbessert, wenn hierfür Sprühpulver eingesetzt werden, die, wie von den Erfindern vorgeschlagen, von wässrigen Lösungen ausgehen, die das eine oder die mehreren Glycin-N,N-diessigsäure-Derivate in hoher Reinheit und somit mit einem niedrigen Anteil an NebenkompONENTEN aus der Synthese, enthalten, ausgehend von

20 wässrigen Lösungen, die das eine oder die mehreren Glycin-N,N-diessigsäure-Derivate in einem Anteil von $\geq 84\%$ Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der Trockenmasse, enthalten.

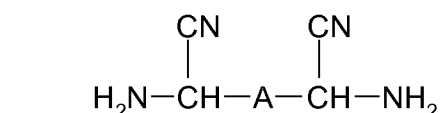
Hierfür eignen sich insbesondere Glycin-N,N-diessigsäure-Derivate, die nach dem Verfahren der DE-A 43 19 935 gewonnen wurden, indem man

25

entsprechende 2-Alkyl- bzw. 2-Alkenylglycine oder 2-Alkyl- bzw. 2-Alkenylglycinnitrile oder verdoppelte Glycine der Formel



oder verdoppelte Glycinnitrile der Formel



mit Formaldehyd und Cyanwasserstoff oder Alkalimetallcyanid oder

Iminodiessigsäure oder Iminodiacetonitril mit entsprechenden Monoaldehyden oder Dialdehyden der Formel OHC-A-CHO und Cyanwasserstoff oder Alkalimetallcyanid umgesetzt und anschließend noch vorhandene Nitrilgruppen zu Carboxylgruppen hydrolysiert.

5

Darüber hinaus wird das erfindungsgemäße Verfahren in Trocknungsapparaten durchgeführt, die bevorzugt dergestalt betrieben werden, dass ein Sprühpulver erhalten wird, das einen hohen Anteil an Hohlkugeln und/oder Hohlkugelbruch aufweist.

- 10 Dies wird durch eine scharfe Trocknung erreicht, indem ein starkes treibendes Temperaturgefälle zwischen der wässrigen Lösung, die sprühgetrocknet wird, und der hierfür eingesetzten heißen Luft gewährleistet wird und indem die Trocknung in einem Trocknungsapparat durchgeführt wird, der Einrichtungen aufweist, die die sprühzutrocknende wässrige Lösung in sehr feine Tröpfchen, mit einer Tröpfchengröße im Bereich von
15 etwa 20 bis 100 μm verteilen.

- Das erforderliche treibende Temperaturgefälle wird erreicht, indem die wässrige Lösung und die zur Trocknung eingesetzte Luft dem Trocknungsapparat mit einem Temperaturunterschied im Bereich von etwa 70 bis 350 $^{\circ}\text{C}$, bevorzugt im Bereich von etwa
20 150 bis 250 $^{\circ}\text{C}$, zugeführt werden.

- Insbesondere wird die wässrige Lösung bei einer Temperatur im Bereich von etwa 20 bis 120 $^{\circ}\text{C}$ und die zur Trocknung eingesetzte Luft bei einer Temperatur im Bereich von etwa 150 bis 250 $^{\circ}\text{C}$ dem Trocknungsapparat zugeführt.

25

Bevorzugt wird eine wässrige Lösung eingesetzt, die das eine oder die mehreren Glycin-N,N-diessigsäure-Derivate in einer Gesamtkonzentration von 20 bis 60%, bezogen auf das Gesamtgewicht der wässrigen Lösung, enthält.

- 30 Die erforderliche feine Zerstäubung der wässrigen Lösung kann erreicht werden, indem diese auf eine oder mehrere schnell, mit einer Umfangsgeschwindigkeit von ≥ 100 m/s drehende Scheiben aufgegeben werden. Dies wird in so genannten Scheibentrocknern, die mit einer entsprechenden Rotationsgeschwindigkeit der Scheiben betrieben werden, erreicht.

35

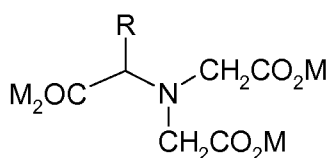
- Es ist auch möglich, die erforderliche sehr feine Zerstäubung der wässrigen Lösung dadurch zu erreichen, dass diese mittels einer Pumpe auf einen Druck, der ≥ 20 bar absolut ist, gebracht und bei diesem Druck einer oder mehreren Düsen zugeführt wird, die im Trocknungsapparat angeordnet sind. Bevorzugt kann hierfür eine Membranpumpe eingesetzt werden.
40

Weiter bevorzugt wird die wässrige Lösung auf einen Druck ≥ 30 bar absolut gebracht.

Die auf einen erhöhten Druck gebrachte wässrige Lösung kann einer bis 30 Düsen, insbesondere einer bis 20 Düsen zugeführt werden, wobei jede Düse eine Öffnung bevorzugt im Bereich von 1 bis 4 mm aufweist.

Die Zerstäubung der wässrigen, auf hohe Drücke gebrachten Lösung erfolgt in Düsen-trocknern, die dem Fachmann bekannt sind, beispielsweise aus Masters: Spray Drying Handbook.

Im erfindungsgemäßen Verfahren wird ein Sprühpulver zur Verfügung gestellt, das ein oder mehrere Glycin-N,N-diessigsäure-Derivate der allgemeinen Formel (I) enthält:



(I)

in der

R für C₁- bis C₁₂-Alkyl und

M Alkalimetall bedeuten.

In den Verbindungen der allgemeinen Formel (I) bedeutet M ein Alkalimetall, bevorzugt Natrium oder Kalium, besonders bevorzugt Natrium.

R ist ein C₁₋₁₂-Alkylrest, bevorzugt ein C₁₋₆-Alkylrest, besonders bevorzugt ein Methyl- oder Ethylrest. Besonders bevorzugt wird als Komponente (a) ein Alkalisalz von Methylglycindiessigsäure (MGDA) eingesetzt. Ganz besonders bevorzugt wird das Trinatriumsalz von Methylglycindiessigsäure eingesetzt.

Das eine oder die mehreren Glycin-N,N-diessigsäure-Derivate werden als wässrige Lösung, bevorzugt mit einer Konzentration von 20 bis 60 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der Lösung, eingesetzt.

Bevorzugt wird ein Sprühpulver mit einem Anteil an Hohlkugeln und/oder Hohlkugelbruch von insgesamt ≥ 60 % erhalten, wobei dieser nach der folgenden Methode be-

B09/0309PC

stimmt wird: Dispergieren einer Probe des Sprühpulvers in einem Silikonöl, Anfertigen einer Durchlichtaufnahme mit einer etwa 56 bis 300-fachen Vergrößerung und Auszählen der Partikel, die als Hohlkugeln und/oder Hohlkugelbruch vorliegen sowie der Gesamtheit der Partikel der Durchlichtaufnahme und Berechnung des prozentualen Anteils der Partikel, die als Hohlkugeln und/oder Hohlkugelbruch vorliegen, bezogen auf die Gesamtheit der Partikel.

Bevorzugt wird nach dem erfindungsgemäßen Verfahren ein Sprühpulver mit Anteil an Hohlkugeln und Hohlkugelbruch von insgesamt $\geq 80\%$ erhalten.

Gegenstand der Erfindung ist auch die Verwendung des nach dem oben beschriebenen Verfahren erhaltenen Sprühpulvers zur Herstellung von Pressagglomeraten durch Verpressen des Sprühpulvers, gegebenenfalls zusammen mit weiteren Komponenten, insbesondere Polyethylenglykolen, bevorzugt in einem Anteil zwischen 2 und 10 Gew.-% und/oder weiteren Additiven, zwischen zwei Walzen oder Stempeln, nachfolgender Zerkleinerung und Fraktionierung. Die hierbei erhaltenen Pressagglomerate weisen hohe Festigkeiten und entsprechend niedrigen Abrieb auf.

Die Festigkeiten wurden nach der folgenden Methode bestimmt:

Es wurden zylindrische Presslinge mit einem Durchmesser von 12 mm und einer Höhe von 4 mm bei 200 MPas Pressdruck hergestellt und die Bruchkraft auf einem Tabletentester WHT II® der Firma Pharmatest/Hainburg gemessen. Aus den Werten für die Bruchkraft (BK), die Höhe (H) und den Durchmesser (D) des Presslings wurde nach der nachfolgenden Formel die Festigkeit (TS) (tensile strength) bestimmt:

$$TS = BK \times 2 / (D \times H \times \pi)$$

Mit den nach dem erfindungsgemäßen Verfahren hergestellten Sprühpulvern wurden Festigkeiten von $\geq 1,45$ MPas erreicht.

Diese Festigkeiten entsprechen niedrigen Werten für den Abrieb in der Größenordnung von $< 5\%$. Der Abrieb wurde bestimmt, indem eine Probe von zerkleinertem und fraktionierte Material, insbesondere aus einem Pressling mit einer Korngröße zwischen 0,3 und 1,6 mm, bei 500 μm 2 min lang vorgeseibt und der Siebrückstand gewogen wurde. Diese Probe wurde dann 10 min lang auf einem Vibrationssieb bei 2 mm Amplitude beansprucht und der Siebdurchgang bestimmt. Dieser Durchgang wird vorliegend als Abrieb bezeichnet.

Gegenstand der Erfindung ist auch die Verwendung der Pressagglomerate, erhalten durch Einsatz eines nach dem erfindungsgemäßen Verfahren hergestellten Sprühpulvers in festen oder flüssigen Wasch- oder Reinigungsmitteln, insbesondere zur Herstellung von Tabs für Geschirrspülmaschinen.

5

Die Erfindung wird im Folgenden anhand von Ausführungsbeispielen näher erläutert.

Ausführungsbeispiel 1 (zum Vergleich)

- 10 Ausgegangen wurde von einer wässrigen Ausgangslösung von 39,4 Gew.-% des Trinatriumsalzes der Methylglycin-N,N-diessigsäure (MGDA) bzw. 81,5 Gew.-% MGDA, bezogen auf das Gesamtgewicht der Trockenmasse der wässrigen Ausgangslösung. Hieraus wurde in einem technischen Düsenturm ein Sprühpulver mit einem Restgehalt von 6,5 Gew.-% Wasser und eine Hohlkugelanteil von ca. 15% erzeugt. Dieses Pulver
15 wurde anschließend unter Zusatz von 7 Gew.-% Polyethylenglykol verpresst.

Erhalten wurde ein Pressagglomerat (Kompaktat) mit einer Festigkeit (TS), bestimmt nach der vorstehend angegebenen Methode, von 0,77 MPas.

- 20 Ausführungsbeispiel 2 (erfindungsgemäß)

Ausgegangen wurde von einer wässrigen Ausgangslösung von 39,8 Gew.-% MGDA, bzw. 84,8 Gew.-% MGDA, bezogen auf das Gesamtgewicht der Trockenmasse.

- 25 Hieraus wurde in einem technischen Scheibenturm bei 12.900 U/Min. ein Sprühpulver erzeugt, das eine Restfeuchte von 6,0% und einen Hohlkugelanteil von ca. 85% aufwies. Dieses wurde, wie z.B. in Beispiel 1 beschrieben, mit Polyethylenglykol verpresst.

Erhalten wurden Pressagglomerate (Kompaktate) mit einer Festigkeit von 1,99 MPas.

30

Ausführungsbeispiel 3 (erfindungsgemäß)

Ausgegangen wurde von einer wässrigen Ausgangslösung von 39,9 Gew.-% MGDA, bzw. 87,1 Gew.-% MGDA, bezogen auf das Gesamtgewicht der Trockenmasse.

35

Hieraus wurde in einem technischen Düsenturm ein Sprühpulver erzeugt, das eine Restfeuchte von 0,5% und einen Hohlkugelanteil von ca. 10% aufwies.

Das Pressagglomerat (Kompaktat) hatte eine Festigkeit von 1,9 MPas.

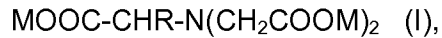
40

Die obigen Beispiele belegen somit deutlich verbesserte Festigkeiten für Pressagglomerate, die ausgehend von wässrigen Lösungen erhalten wurden, die das MGDA in hoher Reinheit, von $\geq 84\%$ Gew.-% bezogen auf das Gesamtgewicht der Trockenmasse, enthalten.

Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung eines Sprühpulvers enthaltend ein oder mehrere Glycin-N,N-diessigsäure-Derivate der allgemeinen Formel (I)

5



mit der Bedeutung

10

R für C₁₋₁₂-Alkyl und

M für Alkalimetall,

15

ausgehend von einer wässrigen Lösung enthaltend das eine oder die mehreren Glycin-N,N-diessigsäure-Derivate, die unter Zuführung von Luft sprühgetrocknet wird, dadurch gekennzeichnet, dass

20

- die wässrige Lösung das eine oder die mehreren Glycin-N,N-diessigsäure-Derivate in einem Anteil von $\geq 84\%$ Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der Trockenmasse, enthält, und dass

- die Sprühtrocknung in einem Trocknungsapparat erfolgt, dem die wässrige Lösung und die Luft im Gleichstrom, mit einem Temperaturgefälle zwischen der wässrigen Lösung und der Luft im Bereich von 70 bis 350 °C zugeführt werden, und dass

25

- im Trocknungsapparat die wässrige Lösung in feine Flüssigkeitströpfchen zerstäubt wird, indem sie auf eine oder mehrere Scheiben geleitet wird, die mit einer Umfangsgeschwindigkeit von ≥ 100 m/s rotieren, oder indem

30

- sie mittels einer Pumpe auf einen Druck ≥ 20 bar absolut komprimiert wird und bei diesem Druck über eine oder mehrere Düsen in den Trocknungsapparat eingeleitet wird.

2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass als Glycin-N,N-diessigsäure-Derivat ein oder mehrere Alkalisalze der Methylglycindiessigsäure eingesetzt werden.

35

3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass der Trocknungsapparat ein Scheibentrockner ist.

40

4. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass der Trocknungsapparat ein Düsentrockner ist.

5. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, dass die wässrige Lösung das eine oder die mehreren Glycin-N,N-diessigsäure-Derivate in einer Gesamtkonzentration von 20 bis 60 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der wässrigen Lösung, enthält.
5
6. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, dass die wässrige Lösung des einen oder der mehreren Glycin-N,N-diessigsäure-Derivate mit einer Temperatur von etwa 20 bis 120°C und die Luft mit einer Temperatur von etwa 150 bis 250°C zugeführt wird.
10
7. Verfahren nach einem der Ansprüche 1, 2 oder 4 bis 6, dadurch gekennzeichnet, dass die Pumpe eine Membranpumpe ist.
- 15 8. Verfahren nach einem der Ansprüche 1, 2 oder 4 bis 7, dadurch gekennzeichnet, dass die wässrige Lösung mittels der Pumpe auf einen Druck ≥ 30 bar absolut gebracht wird.
- 20 9. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, dass ein Sprühpulver mit einem Anteil an Hohlkugeln und/oder Hohlkugelbruch $\geq 60\%$ erhalten wird, der nach der folgenden Methode bestimmt wird: Dispergieren einer Probe des Sprühpulvers in einem Silikonöl, Anfertigen einer Durchlichtaufnahme mit einer etwa 56 bis 300-fachen Vergrößerung und Auszählen der Partikel, die als Hohlkugeln und/oder Hohlkugelbruch vorliegen sowie der Gesamtheit der
25 Partikel der Durchlichtaufnahme und Berechnung des prozentualen Anteils der Partikel, die als Hohlkugeln und/oder Hohlkugelbruch vorliegen, bezogen auf die Gesamtheit der Partikel.
- 30 10. Verwendung des nach einem Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 9 erhaltenen Sprühpulvers zur Herstellung von Pressagglomeraten, mit oder ohne Zusatz eines Polyethylenglykols.
11. Verwendung der Pressagglomerate nach Anspruch 10 zum Einsatz in festen oder flüssigen Reinigungsmitteln.
35
12. Verwendung nach Anspruch 11 zur Herstellung von Tabs für Geschirrspülmaschinen.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/EP2010/056855

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

INV. B01J2/16 C07C227/00 C11D3/33 C11D7/32 C11D11/02
C11D17/00

ADD.

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

B01J C07C C11D

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

EPO-Internal, WPI Data

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	DE 101 23 621 A1 (HENKEL KGAA [DE]) 28 November 2002 (2002-11-28) paragraphs [0001], [0009]; claims 1,5; table 2	1-12
A	DE 195 43 162 A1 (BASF AG [DE]) 22 May 1997 (1997-05-22) page 1, lines 3-11; claims 1-8; examples 1,2 page 7, line 55	1-11
A	EP 0 845 456 A2 (BASF AG [DE] BASF AG) 3 June 1998 (1998-06-03) page 1, lines 3-22; claims 1-11; examples 1-3,A,B	1-12
	----- -/--	

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☒ See patent family annex.

* Special categories of cited documents :

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier document but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

18 August 2010

Date of mailing of the international search report

27/08/2010

Name and mailing address of the ISA/

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040,
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Klier, Erich

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/EP2010/056855

C(Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	<p>WO 2006/002954 A1 (BASF AG [DE]; WITTELER HELMUT [DE]) 12 January 2006 (2006-01-12) page 1, lines 5-15; claims 1-12; example 1; table 1</p> <p>-----</p>	1-12

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No
PCT/EP2010/056855

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
DE 10123621	A1	28-11-2002	NONE
DE 19543162	A1	22-05-1997	AT 201439 T 15-06-2001 AU 7564996 A 11-06-1997 DE 59606967 D1 28-06-2001 WO 9719159 A1 29-05-1997 EP 0863976 A1 16-09-1998 ES 2157465 T3 16-08-2001 JP 4361604 B2 11-11-2009 JP 2000500519 T 18-01-2000 US 5994290 A 30-11-1999
EP 0845456	A2	03-06-1998	AT 202075 T 15-06-2001 CA 2218921 A1 29-05-1998 DE 19649681 A1 04-06-1998 JP 4442935 B2 31-03-2010 JP 10175929 A 30-06-1998 US 5981798 A 09-11-1999
WO 2006002954	A1	12-01-2006	AU 2005259456 A1 12-01-2006 BR PI0512778 A 08-04-2008 CA 2572311 A1 12-01-2006 CN 1977036 A 06-06-2007 DE 102004032320 A1 19-01-2006 EP 1765967 A1 28-03-2007 JP 2008505236 T 21-02-2008 KR 20070036164 A 02-04-2007 US 2008045430 A1 21-02-2008

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2010/056855

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES

INV. B01J2/16 C07C227/00 C11D3/33 C11D7/32 C11D11/02
C11D17/00

ADD.

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPC) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPC

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)

B01J C07C C11D

Recherchierte, aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

EPO-Internal, WPI Data

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	DE 101 23 621 A1 (HENKEL KGAA [DE]) 28. November 2002 (2002-11-28) Absätze [0001], [0009]; Ansprüche 1,5; Tabelle 2	1-12
A	DE 195 43 162 A1 (BASF AG [DE]) 22. Mai 1997 (1997-05-22) Seite 1, Zeilen 3-11; Ansprüche 1-8; Beispiele 1,2 Seite 7, Zeile 55	1-11
A	EP 0 845 456 A2 (BASF AG [DE] BASF AG) 3. Juni 1998 (1998-06-03) Seite 1, Zeilen 3-22; Ansprüche 1-11; Beispiele 1-3,A,B	1-12
	----- -/--	

☒ Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen ☒ Siehe Anhang Patentfamilie

* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

"A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

"E" älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

"L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

"O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

"P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

"T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

"X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden

"Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

"&" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

18. August 2010

Absenddatum des internationalen Recherchenberichts

27/08/2010

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde

Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040,
Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Klier, Erich

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen
PCT/EP2010/056855

C. (Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	<p>WO 2006/002954 A1 (BASF AG [DE]; WITTELER HELMUT [DE]) 12. Januar 2006 (2006-01-12) Seite 1, Zeilen 5-15; Ansprüche 1-12; Beispiel 1; Tabelle 1</p> <p>-----</p>	1-12

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2010/056855

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
DE 10123621	A1	28-11-2002	KEINE
DE 19543162	A1	22-05-1997	AT 201439 T 15-06-2001
		AU 7564996 A 11-06-1997	
		DE 59606967 D1 28-06-2001	
		WO 9719159 A1 29-05-1997	
		EP 0863976 A1 16-09-1998	
		ES 2157465 T3 16-08-2001	
		JP 4361604 B2 11-11-2009	
		JP 2000500519 T 18-01-2000	
		US 5994290 A 30-11-1999	
EP 0845456	A2	03-06-1998	AT 202075 T 15-06-2001
		CA 2218921 A1 29-05-1998	
		DE 19649681 A1 04-06-1998	
		JP 4442935 B2 31-03-2010	
		JP 10175929 A 30-06-1998	
		US 5981798 A 09-11-1999	
WO 2006002954	A1	12-01-2006	AU 2005259456 A1 12-01-2006
		BR PI0512778 A 08-04-2008	
		CA 2572311 A1 12-01-2006	
		CN 1977036 A 06-06-2007	
		DE 102004032320 A1 19-01-2006	
		EP 1765967 A1 28-03-2007	
		JP 2008505236 T 21-02-2008	
		KR 20070036164 A 02-04-2007	
		US 2008045430 A1 21-02-2008	