

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 391 940**

51 Int. Cl.:
B01J 2/16 (2006.01)
B01J 2/30 (2006.01)
C07C 51/41 (2006.01)
C07C 227/38 (2006.01)
C07C 229/76 (2006.01)
C07F 1/00 (2006.01)
C07F 3/00 (2006.01)
C07F 11/00 (2006.01)
C07F 15/02 (2006.01)
C07F 15/06 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- 96 Número de solicitud europea: **09167939 .9**
96 Fecha de presentación: **14.08.2009**
97 Número de publicación de la solicitud: **2161075**
97 Fecha de publicación de la solicitud: **10.03.2010**

54 Título: **Proceso y dispositivo para la fabricación de complejos organometálicos en polvo**

30 Prioridad:
26.08.2008 FR 0855713

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:
03.12.2012

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:
03.12.2012

73 Titular/es:
PANCOSMA S.A. (100.0%)
6, Voie Des Traz
1218 Le Grand-Saconnex, CH

72 Inventor/es:
MEUNIER, JEAN-PHILIPPE y
OGUEY, SÉBASTIEN

74 Agente/Representante:
TRIGO PECES, José Ramón

ES 2 391 940 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

Proceso y dispositivo para la fabricación de complejos organometálicos en polvo.

5 **Sector de la técnica**

[0001] La invención hace referencia a los complejos organometálicos acondicionados en polvo que, por su naturaleza, están destinados a ser empleados como fuente de metal biodisponible para animales o el hombre. Estos complejos son por lo general combinaciones de aminoácidos y metales y son designados como quelatos o complejos.

10 **Estado de la técnica**

[0002] Expuestos al aire húmedo, dichos complejos en polvo son susceptibles de atrapar rápidamente la humedad. A la inversa, expuestos a elevaciones de temperatura, son susceptibles de perder agua. De este modo, se vuelven duros, adquieren masa, forman una costra o incluso se vuelven pastosos o líquidos. Este fenómeno se llama aglomeración o deliquesencia. De ello resulta que los complejos dejan de ser hidrosolubles y perfectamente dispersables al mismo tiempo.

[0003] Estos inconvenientes son un gran obstáculo en los usos esenciales de estos complejos para la alimentación animal, en los que se quiere poder mezclar de forma homogénea el complejo en dosis reducida en un sustrato, por ejemplo en dosis del orden de 1 a 1 000 gramos por tonelada, o en mezclas en dosis del orden de 1 a 250 %.

[0004] En efecto, es preciso disponer de un polvo lo suficientemente fino, y cuya finura siga siendo suficiente durante la mezcla con el sustrato. Ahora bien, en las condiciones de uso habituales, el sustrato contiene con frecuencia cierta cantidad de agua libre. Entonces la mezcla sólo es posible si el polvo presenta una higroscopicidad suficientemente débil para que sus granos sigan estando sueltos y dispersables a pesar de la presencia de humedad.

[0005] La invención hace referencia en particular a los complejos organometálicos de aminoácidos hidrosolubles como la glicina, la valina, la treonina, la lisina,...

[0006] Hasta la fecha se emplea un número restringido de técnicas para obtener productos en polvo, de las que la más corriente es el secado por pulverización, todavía llamado "spray dry".

[0007] El secado por pulverización consiste en poner la solución acuosa concentrada que contiene el producto a secar en una turbina o boquillas para pulverizar esta solución con finas gotitas en una cámara a temperatura elevada (entre 150 y 220 °C). Allí, el agua se evapora inmediatamente, y las partículas muy finas de producto son transportadas por una corriente de aire hasta un ciclón para separar el aire húmedo y el producto seco.

[0008] La tecnología de secado por pulverización produce necesariamente gotitas pulverizadas de tamaño muy pequeño, y de muy bajo contenido de agua y amorfas. No permite seleccionar eficazmente la tasa de humedad y la granulometría del producto acabado. El producto obtenido presenta una higroscopicidad muy importante, lo cual provoca fenómenos de aglomeración o de deliquesencia.

[0009] La invención pretende resolver este problema confiriendo al complejo una forma física y/o química apropiada presentando en sí misma una higroscopia claramente más reducida que los compuestos similares obtenidos por medio de los procedimientos habitualmente utilizados, sin perjudicar el carácter hidrosoluble. En la práctica, la invención propone un complejo organometálico cristalino en el que el aminoácido está ligado al metal por al menos un oxígeno de su grupo carbonilo.

[0010] Para realizar glicinatos de cinc, de cobre, de hierro o de manganeso en polvo cristalino, el documento WO 2003/049850 ha recomendado recientemente la utilización del secado en vacío con agitación en una instalación de secado en vacío, no recomendando utilizar el resto de tecnologías (pulverización, lecho fluidizado...). Ha parecido en efecto posible realizar polvos cristalinos, controlando, mediante esta técnica el tiempo de secado. Sin embargo, la experiencia ha demostrado que el secado en vacío presenta varios inconvenientes:

- el tiempo de fabricación de un lote es largo, y produce costes elevados;
- la utilización de secadores de gran tamaño no aporta un aumento de la productividad;
- el proceso de fabricación es muy sensible, y la menor variación de uno de los parámetros de secado (temperatura, presión, agitación,...) provoca una modificación de la calidad del producto y cambia el tiempo de secado;
- el proceso de fabricación necesita grandes competencias técnicas para permitir el mantenimiento de una calidad constante.

[0011] El resultado es que la calidad de los polvos obtenidos industrialmente mediante tal proceso no es constante ni

reproducibile.

[0012] La solución propuesta por la presente invención es evitar los inconvenientes de los procesos conocidos, ofreciendo un nuevo procedimiento que permita fabricar complejos organometálicos de aminoácidos hidrosolubles, perfectamente dispersables y presentando una gran estabilidad en las condiciones de uso habituales.

[0013] Se pretende en particular que el proceso dé un resultado suficientemente constante y reproducible.

[0014] La invención pretende resolver este problema sin añadir productos suplementarios.

[0015] La idea básica de la invención es utilizar la técnica del lecho fluidizado, en contra de las objeciones expresadas en el documento WO 2003/049850, y adaptar medios que permitan controlar la granulación y cristalización del complejo organometálico.

Descripción breve de la invención

[0016] Para alcanzar esos objetivos así como otros, la invención propone en particular un proceso de fabricación de un complejo organometálico cristalino en polvo, que comprende las etapas siguientes:

- a) preparar una solución acuosa del complejo organometálico,
- b) granular y secar dicha solución mediante pulverización en un lecho fluidizado por circulación de aire,
- c) extraer del lecho fluidizado los granos de polvo cuando éstos hayan alcanzado un tamaño superior a un tamaño límite pequeño predeterminado y una tasa de humedad inferior a una tasa de humedad máxima predeterminada.

[0017] Las propiedades de estabilidad de los polvos obtenidos dependen entonces esencialmente de su granulometría al término del proceso, pudiendo variar la tasa de humedad en proporciones bastante grandes, como del 2 % al 20 % del peso sin que ello perjudique a la estabilidad.

[0018] El proceso de granulación puede realizarse mediante un sistema que funciona por lotes (discontinuo) o de forma continua. En los dos sistemas hay que controlar cierto número de parámetros para obtener un producto final cuyas propiedades sean constantes.

[0019] Como prioridad, es importante obtener un tamaño satisfactorio.

[0020] Según una posibilidad, dicho tamaño límite inferior predeterminado es de 25 µm aproximadamente. Ello permite obtener una estabilidad satisfactoria con relación a la higrometría ambiente y una adaptación a aplicaciones tales como la acuicultura, la alimentación de animales domésticos o de compañía.

[0021] Según otra posibilidad, dicho tamaño límite inferior es de 80 µm aproximadamente. Ello permite obtener una estabilidad satisfactoria con relación a la higrometría ambiente en aplicaciones para la alimentación de animales de cría como los bovinos.

[0022] Preferentemente, el tamaño de los granos está comprendido entre un tamaño límite inferior predeterminado y un tamaño límite superior predeterminado. De este modo se favorece la homogeneidad de los lotes fabricados y de sus propiedades y se evita la presencia de granos demasiado grandes para las aplicaciones a la alimentación animal.

[0023] En la práctica, durante la etapa de granulación y de secado en un lecho fluidizado, se eligen parámetros de temperatura y caudal de la solución acuosa y del aire para obtener, al final de la etapa, granos de polvo que tengan una tasa de humedad predeterminada.

[0024] Para ello se determinan las temperaturas de entrada y de salida de aire, el flujo (Kg/min) de la solución acuosa a secar a fin de fabricar un producto que presente una tasa de humedad predeterminada y una estructura física y química deseada.

[0025] La tasa de humedad máxima predeterminada puede estar ventajosamente comprendida entre el 2 % y 20 % del peso.

[0026] Según un primer modo de realización, el proceso es continuo.

[0027] En este caso:

- se granula y seca de forma continua dicha solución por pulverización en un lecho fluidizado por aire,
- se adaptan de forma permanente los parámetros de temperatura y de caudal de la solución acuosa y del aire para obtener en el lecho fluidizado una tasa de humedad inferior a una tasa de humedad

- máxima predeterminada,
- se extrae de forma continua del lecho fluidizado los granos de polvo que tengan un tamaño superior a un tamaño límite pequeño predeterminado.

5 [0028] Durante una etapa previa de aprendizaje, se pueden determinar los flujos y temperaturas del aire de entrada, del aire de salida y de la solución acuosa de entrada, permitiendo estos flujos y temperaturas fabricar un flujo de granos de polvo a la salida que presenten la tasa de humedad elegida, el cual, medido por muestreo, es inferior a la tasa de humedad máxima predeterminada. A continuación basta con mantener dichos valores de flujo y de temperaturas mientras dure el proceso, para obtener, a la salida, polvos que presenten la estructura física y química deseada y las propiedades deseadas.

10 [0029] Según un segundo modo de realización, el proceso es discontinuo, y se trata en un solo lote una masa de material. En este caso:

- 15 - se granula y seca un lote de material por pulverización de dicha solución en un lecho fluidizado por aire,
- después de que los granos de polvo en el lecho fluidizado hayan alcanzado un tamaño superior al tamaño límite inferior predeterminado, se interrumpe la pulverización continuando con el mantenimiento en lecho fluidizado para realizar un secado hasta alcanzar una tasa de humedad inferior a la tasa de humedad máxima predeterminada,
- 20 - se extrae la masa de granos de polvo que tengan este tamaño y tasa de humedad.

[0030] La primera etapa del proceso, en la que se prepara una solución acuosa del complejo organometálico, permite la realización del propio complejo, por una reacción de complejación.

25 [0031] Para ello, durante esta etapa, se puede mantener ventajosamente una temperatura de la mezcla en la gama de 55°C a 80°C.

30 [0032] De manera preferente, durante esta etapa de preparación de solución acuosa del complejo organometálico, se puede mezclar, calentando en un mezclador, agua, aminoácidos y una sal metálica hidrosoluble, hasta alcanzar una temperatura de 80°C, que se mantiene durante un tiempo suficiente, superior a 15 minutos, para la reacción de complejación.

35 [0033] En la práctica, es preferible introducir agua y calentarla primero, en el mezclador, y añadir luego el aminoácido y la sal metálica en cantidad equimolar, y se agita y se calienta la mezcla hasta que alcance una temperatura de 55°C a 80°C, preferentemente 80°C, durante al menos 15 minutos según el metal considerado.

40 [0034] Según una primera aplicación del proceso, para realizar glicinato de hierro anhidro, se utiliza como aminoácido la glicina, se utiliza como sal metálica el sulfato de hierro II heptahidrato, y la tasa de humedad es de aproximadamente el 6 %.

45 [0035] Según una segunda aplicación, para realizar glicinato de cobre dihidrato, se utiliza como aminoácido la glicina, se utiliza como sal metálica el sulfato de cobre pentahidrato, y la tasa de humedad es de aproximadamente el 13 %.

[0036] Según otra aplicación para realizar glicinato de cinc anhidro, se utiliza como aminoácido la glicina, se utiliza como sal metálica el sulfato de cinc monohidrato y la tasa de humedad es de aproximadamente el 2%.

50 [0037] Según otra aplicación, para realizar glicinato de cinc dihidrato, se utiliza como aminoácido la glicina, se utiliza como sal metálica el sulfato de cinc monohidrato, y la tasa de humedad es de aproximadamente el 13 %.

[0038] Según otra aplicación, para realizar glicinato de cinc trihidrato, se utiliza como aminoácido la glicina, se utiliza como sal metálica el sulfato de cinc monohidrato, y la tasa de humedad es de aproximadamente el 17 %.

55 [0039] Según otro aspecto, la invención propone un dispositivo para la puesta en práctica del proceso tal como se define más arriba, comprendiendo dicho dispositivo:

- un mezclador y medios de calentamiento y regulación de temperatura para producir una solución acuosa homogénea de complejo organometálico a temperatura adecuada,
- 60 - un sistema de pulverización en lecho fluidizado, con un recinto y medios de creación de un flujo de aire de suspensión que ascienda por el recinto, y con medios para recibir del mezclador un caudal adecuado de dicha solución acuosa de complejo organometálico y para pulverizarlo en el recinto,
- medios de extracción para extraer del lecho fluidizado los granos de polvo que tengan un tamaño y una tasa de humedad satisfactorios

65 [0040] De manera preferente, los medios de extracción comprenden un dispositivo de selección para tomar muestras

de los granos de polvo en el lecho fluidizado, medios para seleccionar y evacuar a la salida entre los granos de polvo recogidos aquellos que tengan un tamaño satisfactorio, y medios para reciclar en el lecho fluidizado los granos de polvo no seleccionados.

5 **Descripción breve de las figuras**

[0041] Otros objetos, características y ventajas de la presente invención se harán patentes en la descripción siguiente de modos de realización particulares, hecha con relación a las figuras adjuntas, entre las cuales:

- 10
- la figura 1 es una vista esquemática de una instalación de granulación por lecho fluidizado, según un proceso de tratamiento por lotes o continuo;
 - la figura 2 ilustra esquemáticamente el funcionamiento de un lecho fluidizado de inyección por arriba;
 - la figura 3 ilustra esquemáticamente el funcionamiento de un lecho fluidizado de inyección por abajo;
- 15
- la figura 4 es un corte longitudinal que ilustra esquemáticamente una instalación de lecho fluidizado en continuo de tres cámaras de tratamiento sucesivas; y
 - la figura 5 ilustra la estructura general de una instalación de fabricación en continuo según un modo de realización de la presente invención.

20 **Descripción detallada de la invención**

[0042] Se hace referencia ahora a las figuras 1, 2 y 3, para la explicación de la técnica de lecho fluidizado.

[0043] El principio del lecho fluidizado está basado en la creación de un flujo de aire ascendente de suspensión por un fenómeno de aspiración. Este flujo de aire ascendente, cuya presión y temperatura se establecen según parámetros predeterminados, es canalizado a fin de que atraviese de abajo arriba un lecho de material pulverulento y de provocar su puesta en suspensión.

[0044] En el sistema 7 de lecho fluidizado según la figura 1 se distingue: una entrada de aire de suspensión 8 con sistema de filtrado y de calentamiento 9, dejando entrar aire de suspensión 30 caliente en la base de un recinto 10 que tiene una salida de aire superior 11 conectada a la atmósfera por un dispositivo de aspiración 12. Una rejilla de distribución 13, en la zona inferior del recinto 10, limita la base de una zona de lecho fluidizado 14, o zona de pulverización sobre productos pulverulentos. Encima de la zona de lecho fluidizado 14 se encuentra una zona de filtrado 15, aguas arriba de la salida 11 en el sentido de flujo del aire de suspensión.

[0045] Se han previsto medios de pulverización de líquido en el dispositivo para pulverizar la solución acuosa de complejo organometálico en la zona de lecho fluidizado 14. En la realización ilustrada en la figura 1, se trata de una pulverización desde arriba (top spray). La pulverización se efectúa por inyección de la solución acuosa 1 y de aire de pulverización 16.

[0046] Se controla la temperatura de entrada de aire de suspensión 30 con medios de control de temperatura inferiores 17, la temperatura en la zona de lecho fluidizado 14 con medios de control de temperatura intermedios 18, la temperatura de salida de aire 11 con medios de control de temperatura superiores 19 y la tasa de humedad en los granos de polvo en la zona de lecho fluidizado 14 con un dispositivo de control de humedad 20. La cantidad de aire de suspensión 30 admitida está controlada por una válvula de admisión de aire 21.

[0047] La boquilla de pulverización 22 está colocada encima de las partículas en suspensión en la zona de lecho fluidizado 14, y la pulverización 22a del agente humectante se efectúa de abajo arriba.

[0048] Partiendo del fondo del recinto 10 limitado por la rejilla 13, las partículas son arrastradas y aceleradas por la corriente de aire de suspensión 30, pasan cerca de la boquilla de pulverización 22 y reciben gotitas de la solución acuosa de complejo organometálico que salen de ella. Las gotitas de solución acuosa se depositan sobre las partículas formando una capa de revestimiento cada vez que pasan. Esta operación se realiza a contracorriente con relación al flujo de producto. Las partículas experimentan un movimiento ascendente atravesando la zona de lecho fluidizado 14 hacia la parte superior o cámara de expansión del recinto 10. A continuación son ralentizadas cuando alcanzan la parte superior de la zona de expansión, y luego vuelven a caer a los lados y son sometidas de nuevo a la corriente de aire fluidizante. Este ciclo se repite durante todo el proceso.

[0049] El aparato se compone así de dos secciones en contacto con el producto:

- 60
- un recinto 10 que tiene ventajosamente una forma de cuba cónica, equipada con un fondo perforado o rejilla 13 para la retención del producto a tratar, y equipado con la boquilla de pulverización 22 orientada hacia abajo, posicionable a dos niveles de la cuba según la cantidad de producto tratada;
 - una extensión superior que forma el alojamiento de un filtro colector, constituyendo la zona de filtrado 15 que permite retener el producto en tratamiento para evitar que escape por la salida de aire superior 11.
- 65

[0050] Periódicamente, durante el proceso, el filtro es descolmatado por sacudida mecánica lo cual permite que las partículas finas vuelvan al lecho fluidizado para proseguir con la granulación.

5 [0051] La figura 2 ilustra de nuevo, en perspectiva parcial, el sistema 7 de la figura 1, representando el flujo de aire ascendente de suspensión 30 y el flujo de las partículas 31 en la zona de lecho fluidizado 14.

10 [0052] La figura 3 ilustra un sistema de granulación en lecho fluidizado con pulverización por abajo. La boquilla de pulverización 22 está colocada al fondo de la cuba, en el centro de la placa perforada o rejilla 13, y coronada con un cilindro 32. La pulverización de la solución acuosa de complejo organometálico se efectúa de abajo arriba. El aparato se compone de una cuba amovible 33 de tipo WÜRSTER de forma cónica que se adapta al alojamiento del filtro colector 15 del aparato. La cuba 33 comporta una placa de fondo de cuba perforada 13, un cilindro 32 (facultativo) situado en la parte inferior de la cuba por encima de la placa perforada y cuya altura es regulable, y una boquilla 22 situada en el centro de la placa perforada 13, bajo el cilindro 32, y orientada para una pulverización de abajo arriba. El volumen de aire más importante que atraviesa el centro de la placa perforada 13 y el cilindro 32 interno crean de este modo un flujo ascendente 31 de material que vuelve a descender a continuación hacia el exterior dando a las partículas en suspensión un movimiento llamado "en fuente". El material en suspensión circula rápidamente de esta forma y, cada vez que pasa el producto cerca de la boquilla de pulverización 22, recibe una capa de revestimiento líquido suplementaria. Cuando se detiene la pulverización del líquido de revestimiento se sucede el secado que prosigue en la misma cuba mediante un simple aumento de la temperatura y del caudal de aire ascendente 30 entrante. De este modo se obtienen granos de material de superficie muy regular.

[0053] Se puede utilizar ventajosamente un proceso de lecho fluidizado en continuo, y no por lotes. En las figuras 4 y 5 se ilustran ejemplos de manera esquemática.

25 [0054] En el caso de la figura 4, el proceso consiste en fluidizar el lecho por una corriente de aire que atraviesa no una rejilla de fondo sino ranuras inferiores largas. La figura 4 ilustra el dispositivo en sección transversal, en la que el recinto 10 está dividido por ejemplo en tres cámaras de tratamiento 10a, 10b y 10c que tiene cada una su entrada de aire de suspensión respectiva 8a, 8b u 8c, una salida de aire superior 11 a, 11b o 11c, y una o dos ranuras longitudinales inferiores como la ranura 40 para hacer pasar el aire a la zona de lecho fluidizado 14a, 14b o 14c a través de una pared de separación inferior 40a, 40b o 40c. Las boquillas de pulverización, no representadas, pueden pulverizar hacia arriba o hacia abajo.

35 [0055] Se han previsto medios para hacer transitar, por ejemplo por gravedad, el material granular de un compartimento a otro como se ilustra mediante las flechas 41, 42, 43 y 44, en continuo. En la práctica, el paso del material granular de un compartimento a otro puede realizarse gracias a la orientación del flujo de aire en el recinto 10.

40 [0056] Este principio puede aplicarse a un recinto 10 que comprende tres cámaras de tratamiento 10a, 10b y 10c como se ilustra en la figura 4, o a un recinto 10 que comprende un número diferente de cámaras de tratamiento.

[0057] Se puede encontrar una descripción de un dispositivo semejante de lecho fluidizado en continuo de varias cámaras por ejemplo en el documento US 2006/0228661 A1.

45 [0058] Se considera ahora el dispositivo ilustrado en la figura 5, que permite la puesta en práctica del procedimiento según la presente invención, y que comprende una sola cámara de tratamiento 10 en continuo.

50 [0059] Encontramos, en este dispositivo, el recinto 10 con los medios para generar y mantener un lecho fluidizado 140 en una zona de lecho fluidizado 14 y por ejemplo: cuatro boquillas 22 conectadas a la canalización 16, la rejilla inferior 13, la entrada de aire inferior 8, la salida de aire superior 11.

[0060] La canalización 16 está conectada a un mezclador 50 provisto de medios de agitación 51 y de medios de calentamiento 52. Los medios de calentamiento 52 están controlados por medios de regulación de temperatura para garantizar el establecimiento de una temperatura adecuada en el mezclador 50.

55 [0061] El dispositivo de lecho fluidizado 7 de recinto 10 es un dispositivo de tipo continuo. Una válvula 16a permite regular el caudal de entrada de solución acuosa procedente del mezclador 50.

60 [0062] A la salida 60 del recinto 10, se ha previsto un dispositivo de selección 61 diseñado para dejar pasar por la salida 62 los granos de polvo que presenten un tamaño comprendido entre un límite inferior y un límite superior. Los granos de tamaño inferior o superior a los límites de respectivos son reciclados en el recinto 10 para proseguir con la granulación.

65 [0063] Por ejemplo, el dispositivo de selección 61 puede comprender dos tamices 64 y 64a. Los dos tamices dejan pasar las partículas de diámetro pequeños hacia la canalización de reciclado 63 para su reciclado. El tamiz 64 retiene las partículas de diámetro grande para reenviarlas a reciclar y dejar pasar las partículas de tamaño mediano adecuado, que son retenidas por el tamiz 64a para ser dirigidas hacia la salida 62.

[0064] Considerando ahora de nuevo la figura 1, se puede prever también un dispositivo de selección 61, en forma por ejemplo de una salida inferior central desprovista de tamiz pero en la que se hace circular un flujo de aire a contracorriente 65 que realiza una selección dejando pasar las partículas de diámetro grueso y rechazando las partículas más finas.

[0065] El proceso de granulación de glicinatos ha podido ser puesto en práctica con éxito.

[0066] Los ensayos han permitido determinar la estructura química de las muestras y comprobar la naturaleza cristalina de los polvos obtenidos, evaluando la estabilidad de las muestras a la temperatura y a la humedad.

[0067] Se ha utilizado la difracción de los rayos X para comprobar la estructura química y la naturaleza cristalina de los productos de los productos obtenidos (sólo los productos cristalinos difractan los rayos X).

[0068] La tasa de humedad de los polvos obtenidos ha sido determinada por desecación halógena (Mettler-Toledo HR73).

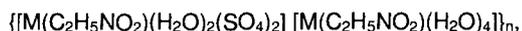
[0069] La estabilidad a la temperatura ha sido analizada en estufa a 60°C durante 6 horas en un envase para comprimidos sellado.

[0070] La estabilidad a la humedad ha sido analizada a 30°C y 70 % de humedad, durante 6 horas, en un envase para comprimidos abierto.

[0071] De este modo se han producido varios tipos de glicinato, seleccionando las condiciones de temperatura y de caudal.

[0072] Se puede distinguir:

- los glicinatos de tipo I, cuya fórmula es: $[M(SO_4)(C_2H_5NO_2)]_n$
- los glicinatos de tipo II, cuya fórmula es: $[M(C_2H_5NO_2)(H_2O)_2(SO_4)]$.
- los glicinatos de tipo III, cuya fórmula es:



donde M es un metal como hierro, cinc ...

Ejemplos

Ejemplo N° 1: Glicinato de hierro por proceso continuo

[0073] La síntesis del glicinato de hierro puede realizarse como sigue.

[0074] Se realiza una mezcla de peso del 30,5 % de agua, 56,50 % de sulfato de hierro II heptahidrato y 13 % de glicina.

[0075] El agua se calienta a 60°C, luego el sulfato de hierro II heptahidrato y la glicina se introducen en agua en un mezclador.

[0076] La mezcla se agita y calienta hasta que alcanza una temperatura de 70°C durante al menos 15 minutos.

[0077] Esta solución se seca a continuación (por granulación) en lecho fluidizado por un sistema de pulverización por abajo "bottom spray" en un aparato Glatt Procell 5 (Glatt GmbH, Weimar, Alemania).

[0078] El caudal de aire de suspensión en el aparato Glatt Procell 5 está fijado a 150 m³/hora. La temperatura del producto es de 59°C. La presión de aire de pulverización es de 2,5 bars. El caudal de pulverización es de 20 g/minuto. El diámetro de la boquilla es de 1,2 mm. La temperatura de entrada de aire es de 95°C. La temperatura de salida de aire es de 50°C.

[0079] Se toman muestras de forma continua del producto que tengan un tamaño de grano satisfactorio. La medición de la tasa de humedad puede efectuarse por medio de un desecador a infrarrojos o halógeno o por termogravimetría. En el caso presente la tasa de humedad es del 5,6% (Fórmula 1).

[0080] El producto analizado es cristalino. Difracta los rayos X. Se compone fundamentalmente de glicinato de hierro anhidro (tipo I).

[0081] La muestra fabricada es perfectamente estable a la temperatura y a la humedad. Además, su aspecto físico

muy regular, con ausencia casi total de partículas finas, le garantiza una excelente colabilidad y ausencia de pulverulencia.

Ejemplo N° 2: Glicinatos de cobre

[0082] La síntesis de los glicinatos de cobre puede ser efectuada como sigue.

[0083] Se realiza una mezcla de peso del 37,69 % de agua, del 48,02 % de sulfato de cobre pentahidrato y del 14,29% de glicina.

[0084] El agua se calienta a 55°C, luego el sulfato de cobre II pentahidrato y la glicina se introducen en agua en un mezclador.

[0085] La mezcla se agita y calienta hasta que alcanza una temperatura de 70°C durante al menos 15 minutos.

[0086] Esta solución es secada a continuación (par granulación) en lecho fluidizado por un sistema de pulverización por abajo "bottom spray" en un aparato Glatt Procell 5 (Glatt GmbH, Weimar, Alemania).

[0087] El caudal de aire de suspensión en el aparato Glatt Procell 5 es fijado a 100 m³/hora. La temperatura del producto es de 65°C. La presión de aire de pulverización es de 2,5 bars. El caudal de pulverización es de 23 g/minuto. El diámetro de la boquilla es de 1,2 mm. La temperatura de entrada de aire es de 110°C. La temperatura de salida de aire es de 50°C.

[0088] Se toman muestras de forma continua del producto que tengan un tamaño de grano satisfactorio. La medición de la tasa de humedad puede efectuarse por medio de un desecador a infrarrojos o halógeno o por termogravimetría. En el caso presente se testaron varias tasas de humedad. (Tabla N° 1).

Tabla N° 1: Tasa de humedad de las fórmulas F2 a F6

Muestra	Tasa de humedad
Glicinato de cobre (Fórmula 2)	13 %
Glicinato de cobre (Fórmula 3)	12 %
Glicinato de cobre (Fórmula 4)	9 %
Glicinato de cobre (Fórmula 5)	7 %
Glicinato de cobre (Fórmula 6)	5 %

[0089] Todos los productos analizados son cristalinos, difractan todos los rayos X.

[0090] La tasa de humedad afecta a la estructura química del glicinato de cobre (tabla N° 2).

Tabla N° 2: Estimaciones de la proporción en peso de glicinato de cobre dihidrato (tipo II) y anhidro (Tipo I)

Muestra	% GCu dihidrato	% GCu anhidro
Fórmula 2	97,9	2,1
Fórmula 3	96	4
Fórmula 4	86	14
Fórmula 5	75	25
Fórmula 6	57	43

[0091] Todas las muestras testadas son perfectamente estables a la temperatura. Además, su aspecto físico muy regular, con ausencia casi total de partículas finas, les asegura una excelente colabilidad y ausencia de pulverulencia.

Ejemplo N° 3: Glicinatos de cinc

[0092] La síntesis de los glicinatos de cinc puede realizarse como sigue.

[0093] Se realiza una mezcla de peso del 57,7 % de agua, 29,9 % de sulfato de cinc monohidrato, y 12,5 % de glicina.

[0094] El agua se calienta a 55°C, luego el sulfato de cinc monohidrato y la glicina son introducidos en agua en un mezclador.

[0095] La mezcla se agita y calienta hasta que alcanza una temperatura de 70°C durante al menos 15 minutos.

[0096] Esta solución es secada a continuación (granulación) en lecho de aire fluidizado por un sistema de pulverización por abajo "bottom spray" en un aparato Glatt Procell 5 (Glatt GmbH, Weimar, Alemania).

[0097] El caudal de aire de suspensión en el aparato Glatt Procell 5 está fijado a 150 m³/hora. La temperatura del producto es de 59°C. La presión de aire de pulverización es de 2,5 bars. El caudal de pulverización es de 23 g/minuto. El diámetro de la boquilla es de 1,2 mm. La temperatura de entrada de aire es de 95°C. La temperatura de salida de aire es de 50°C.

[0098] Se toman muestras de forma continua del producto que tengan un tamaño de grano satisfactorio. La medición de la tasa de humedad puede efectuarse por medio de un desecador a infrarrojos o halógeno o por termogravimetría. En el caso presente se testaron varias tasas de humedad. (Tabla N° 3).

Tabla N° 3: Tasa de humedad de las fórmulas F7 a F9

Muestra	Tasa de humedad
Glicinato de cinc (Fórmula 7)	2 %
Glicinato de cinc (Fórmula 8)	13 %
Glicinato de cinc (Fórmula 9)	17 %

[0099] Todos los productos analizados son cristalinos, difractan todos los rayos X.

[0100] El glicinato de cinc de la fórmula 7 está constituido por glicinato de cinc anhidro (tipo I).

[0101] El glicinato de cinc de la fórmula 8 está constituido por glicinato de cinc dihidrato (tipo II).

[0102] El glicinato de cinc de la fórmula 9 está constituido por glicinato de cinc trihidrato (tipo III).

[0103] Todas las muestras testadas son perfectamente estables a la temperatura. Además, su aspecto físico muy regular, con ausencia casi total de partículas finas, les asegura una excelente colabilidad y ausencia de pulverulencia.

Ejemplo N° 4: Glicinato de hierro por proceso por lote

[0104] Se prepara una solución acuosa de glicinato de hierro a partir de agua, de sulfato de hierro II heptahidrato y de glicina como en el ejemplo 1 anterior.

[0105] Esta solución es secada a continuación (por granulación) en lecho fluidizado por lote en un aparato Glatt Procell 5, en el que se aplican los parámetros siguientes para un tratamiento del lote entero de material contenido en el aparato.

[0106] El caudal de aire de suspensión se fija en 150 m³/hora. El caudal de pulverización es de 25 g/minutos. El diámetro de la boquilla es de 1,2 mm. Durante el periodo de pulverización, la temperatura del producto en el interior del aparato es de 55°C. La temperatura de entrada de aire es de 90°C. La temperatura de salida de aire es de 46°C. Al final de la etapa de de pulverización, el producto es secado aumentando la temperatura del producto hasta la obtención de la tasa de humedad deseada. En el caso presente: 6%. Cuando ya no hay más pulverización de solución en el sistema, la temperatura del producto aumenta de manera natural. Sin variar los parámetros de entrada de aire, basta con esperar a que la tasa de humedad descienda.

[0107] La muestra fabricada es perfectamente estable a la temperatura y a la humedad. Además, su aspecto físico muy regular, con ausencia casi total de partículas finas, le asegura una excelente colabilidad y ausencia de pulverulencia.

[0108] En conclusión, la tecnología del lecho fluidizado permite obtener fácilmente complejos cristalinos hidrosolubles de la glicina o de otros aminoácidos hidrosolubles como la valina, la treonina, la lisina,...

[0109] Según un aspecto, la invención se refiere a un complejo organometálico cristalino en polvo, en el que los granos de polvo tienen todos un tamaño superior a 25 µm aproximadamente.

[0110] La estructura cristalina y la granulometría elevada de tales productos permiten a los productos ser estables a la humedad y a la temperatura. Están además perfectamente exentos de flujo y desprovistos de partículas finas indeseables.

[0111] De manera preferente, para las aplicaciones a aditivos alimentarios para la alimentación de animales de cría, la invención prevé un complejo organometálico cristalino en polvo, en el que los granos de polvo tienen un tamaño comprendido entre 100 y 800 µm aproximadamente, ventajosamente entre 200 y 400 µm aproximadamente.

[0112] De este modo, la granulometría regular favorece también la constancia de las propiedades de lotes sucesivos de productos, y evita la presencia de granos demasiado gruesos que no serían adecuados para la alimentación animal.

[0113] De manera preferente, los granos de polvo tienen una tasa de humedad inferior al 20% y ventajosamente inferior al 6 % aproximadamente.

5 [0114] Como resultado del proceso de fabricación, los granos de polvo tienen una estructura de grano salido de un lecho fluidizado, es decir que tienen una estructura estratificada compacta.

10 [0115] La presente invención no se limita a los modos de realización que han sido explícitamente descritos, sino que incluye las diversas variantes y generalizaciones contenidas en el ámbito de las reivindicaciones siguientes.

REIVINDICACIONES

1. Proceso de fabricación de un complejo organometálico cristalino en polvo a partir de aminoácidos hidrosolubles que comprende las siguientes etapas:

- a) preparar una solución acuosa del complejo organometálico,
- b) granular y secar dicha solución mediante pulverización en un lecho fluidizado por circulación de aire,
- c) extraer del lecho fluidizado los granos de polvo cuando estos hayan alcanzado un tamaño superior al tamaño límite inferior predeterminado y una tasa de humedad inferior a la tasa de humedad máxima predeterminada.

2. Proceso según la reivindicación 1, caracterizado por que dicho tamaño límite inferior predeterminado es de 25 μm aproximadamente.

3. Proceso según la reivindicación 1, caracterizado por que dicho tamaño límite inferior predeterminado es de 80 μm aproximadamente.

4. Proceso según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, caracterizado por que durante la etapa de granulación y de secado en un lecho fluidizado, se eligen los parámetros de temperatura y de caudal de la solución acuosa y del aire para obtener, al final de la etapa, granos de polvo que tengan una tasa de humedad predeterminada.

5. Proceso según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, caracterizado por que la tasa de humedad máxima está comprendida entre el 2 % y el 20 % del peso.

6. Proceso según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, caracterizado por que:

- se granula y se seca de forma continua dicha solución mediante pulverización en un lecho fluidizado por aire,
- se adaptan de forma permanente los parámetros de temperatura y de caudal de la solución acuosa y del aire para obtener en el lecho fluidizado una tasa de humedad inferior a una tasa de humedad máxima predeterminada,
- se extrae de forma continua del lecho fluidizado los granos de polvo que tengan un tamaño superior a un tamaño límite inferior predeterminado.

7. Proceso según la reivindicación 6, caracterizado por que durante una etapa previa de aprendizaje, se determinan flujos y temperaturas del aire de entrada, del aire de salida y de la solución acuosa de entrada que permiten producir un flujo de granos de polvo a la salida que presenten una tasa de humedad elegida, medido por muestreo, inferior a la tasa de humedad máxima predeterminada y se mantienen a continuación dichos valores de flujos y temperaturas durante todo el proceso.

8. Proceso según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, caracterizado por que:

- se granula y seca un lote de material por pulverización de dicha solución en un lecho fluidizado por aire,
- después de que los granos de polvo en el lecho fluidizado hayan alcanzado un tamaño superior al tamaño límite inferior predeterminado, se interrumpe la pulverización mientras se continúa el mantenimiento en el lecho fluidizado para realizar un secado hasta alcanzar una tasa de humedad inferior a la tasa de humedad máxima predeterminada,
- se extrae la masa de granos de polvo que hayan alcanzado este tamaño y esta tasa de humedad.

9. Proceso según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 8, caracterizado por que, durante la etapa de preparación del complejo organometálico, se mantiene la temperatura de la mezcla en el rango de 55 °C a 80 °C aproximadamente.

10. Proceso según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 9, caracterizado por que, durante la etapa a), se mezclan calentando en un mezclador agua, aminoácidos y una sal metálica hidrosoluble hasta alcanzar una temperatura de 80 °C durante al menos 15 minutos.

11. Proceso según la reivindicación 10, caracterizado por que se introduce agua y se calienta primero en un mezclador, luego se añade aminoácidos y la sal metálica y se agita y calienta la mezcla hasta alcanzar una temperatura de 80 °C durante al menos 15 minutos.

12. Proceso según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 11, caracterizado por que, para preparar de glicinato de hierro anhidro, se utiliza glicina como aminoácido, como sal metálica el sulfato de hierro II heptahidrato, y la tasa de humedad es de aproximadamente el 6%.

- 5 13. Proceso según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 11, caracterizado por que, para preparar glicinato de cobre dihidrato, se utiliza glicina como aminoácido, sulfato de cobre pentahidrato como sal metálica y la tasa de humedad es de aproximadamente el 13 %.
- 10 14. Proceso según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 11, caracterizado por que, para preparar glicinato de cinc anhidro, se utiliza glicina como aminoácido, sulfato de cinc monohidrato como sal metálica y la tasa de humedad es de aproximadamente el 2 %.
- 15 15. Proceso según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 11, caracterizado por que para preparar glicinato de cinc dihidrato, se utiliza glicina como aminoácido, sulfato de cinc monohidrato como sal metálica y la tasa de humedad es de aproximadamente el 13 %.
- 16 16. Proceso según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 11, caracterizado por que, para preparar glicinato de cinc trihidrato, se utiliza glicina como aminoácido, sulfato de cinc monohidrato como sal metálica y la tasa de humedad es de aproximadamente el 17 %.
- 20 17. Dispositivo para la puesta en práctica del proceso según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 16, caracterizado por que comprende:
- un mezclador (50) y medios de calentamiento (52) y regulación de temperatura para preparar una solución acuosa homogénea de complejo organometálico a temperatura adecuada,
 - un sistema de pulverización en lecho fluidizado (7), con un recinto (10) y medios (8) de creación de un flujo de aire de suspensión que asciende (30) por el recinto (10), y con los medios (16, 16a, 22) para recibir del mezclador (50) un caudal adecuado de dicha solución acuosa de complejo organometálico y para pulverizarlo en el recinto (10),
 - medios de extracción (60, 61) para extraer del lecho fluidizado (140) los granos de polvo que tengan un tamaño y una tasa de humedad satisfactorios.
- 30 18. Dispositivo según la reivindicación 17, caracterizado por que los medios de extracción comprenden un dispositivo de selección (61) para recoger granos de polvo en el lecho fluidizado (140), los medios (62, 64, 64a) para seleccionar y evacuar a la salida entre los granos de polvo recogidos aquellos que tienen un tamaño satisfactorio y medios 63) para reciclar en el lecho fluidizado (140) los granos de polvo no seleccionados.
- 35 19. Complejo organometálico cristalino en polvo a base de aminoácidos hidrosolubles, caracterizado por que los granos de polvo tienen todos un tamaño superior a 25 μm aproximadamente.
- 40 20. Complejo organometálico cristalino en polvo según la reivindicación 19, caracterizado por que los granos de polvo tienen un tamaño comprendido entre 100 y 800 μm aproximadamente, preferentemente entre 200 y 400 μm aproximadamente.
- 45 21. Complejo organometálico cristalino en polvo según una de las reivindicaciones 19 o 20, caracterizado por que los granos de polvo tienen una tasa de humedad inferior al 20 % aproximadamente, preferentemente inferior al 6 % aproximadamente.
22. Complejo organometálico cristalino en polvo según una cualquiera de las reivindicaciones 19 a 21, caracterizado por que los granos de polvo tienen una estructura de grano procedente de un lecho fluidizado, es decir una estructura estratificada compacta.

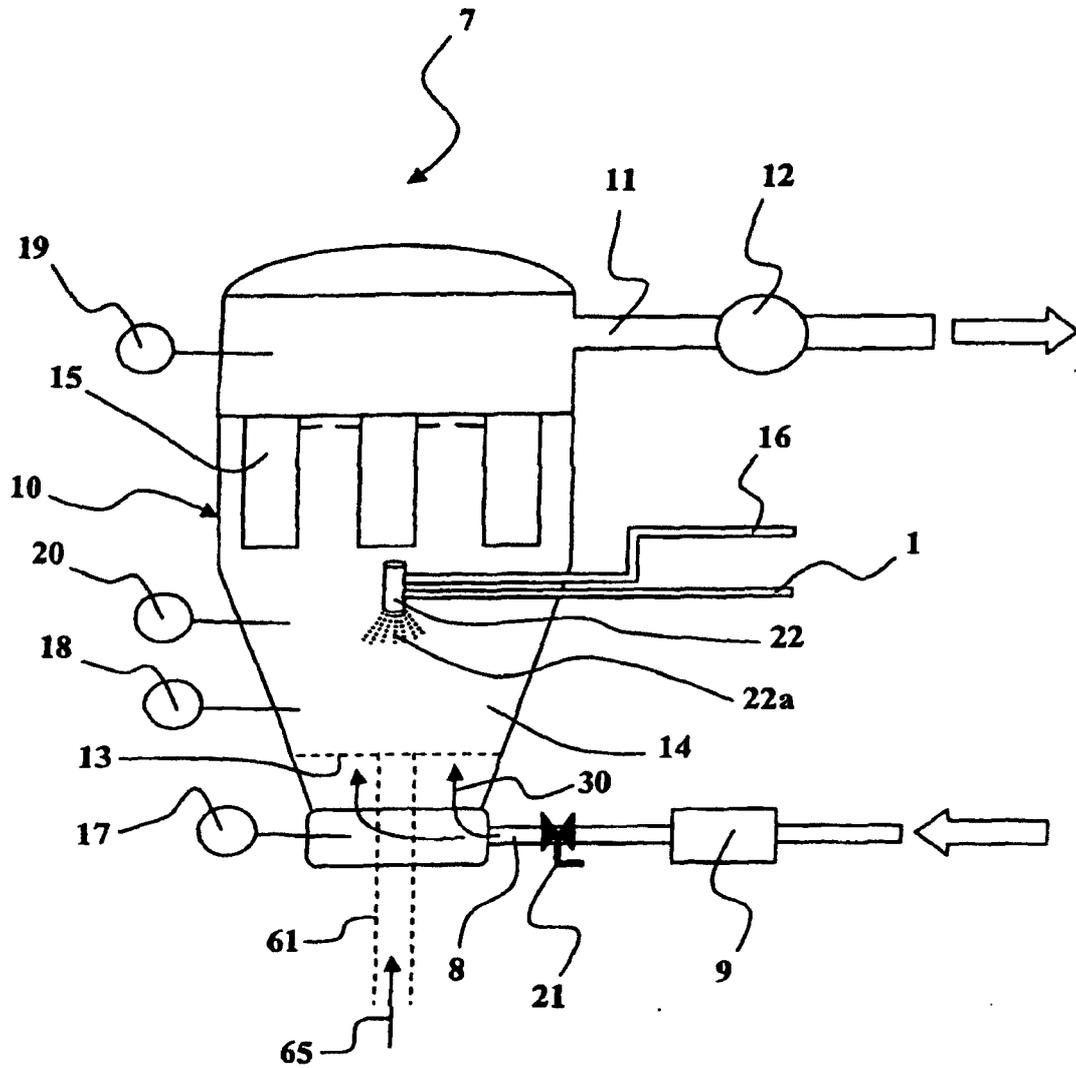


FIG. 1

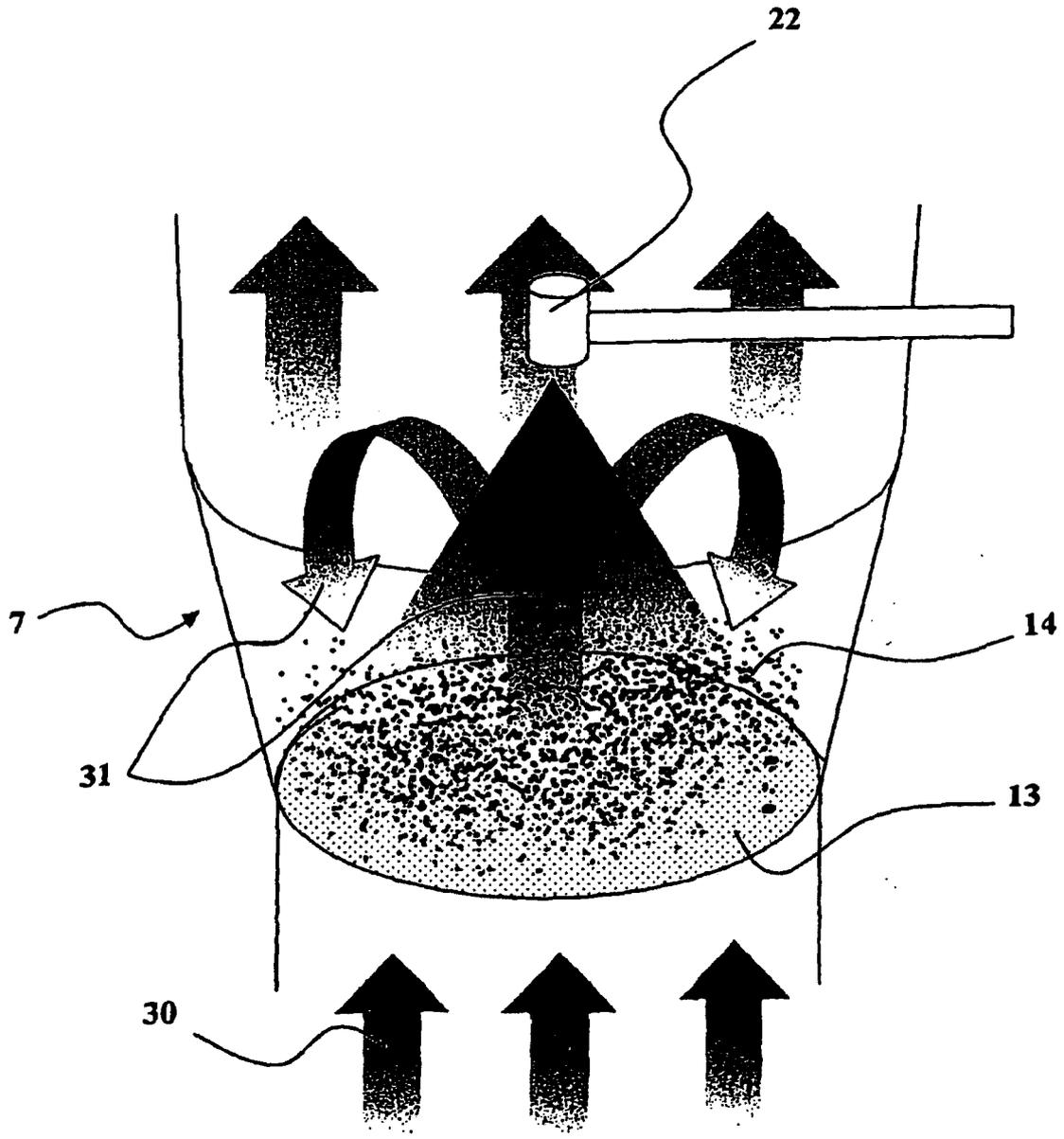


FIG. 2

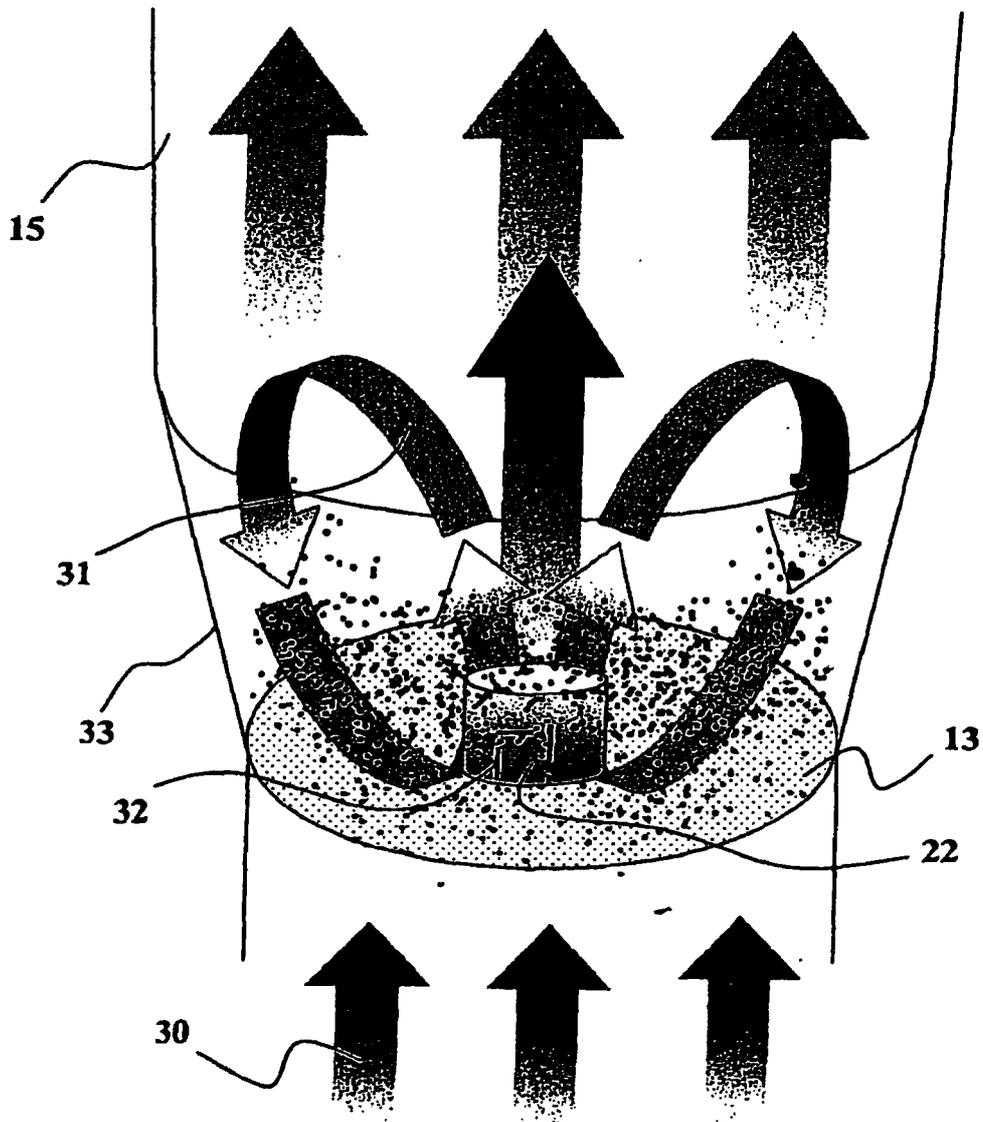


FIG. 3

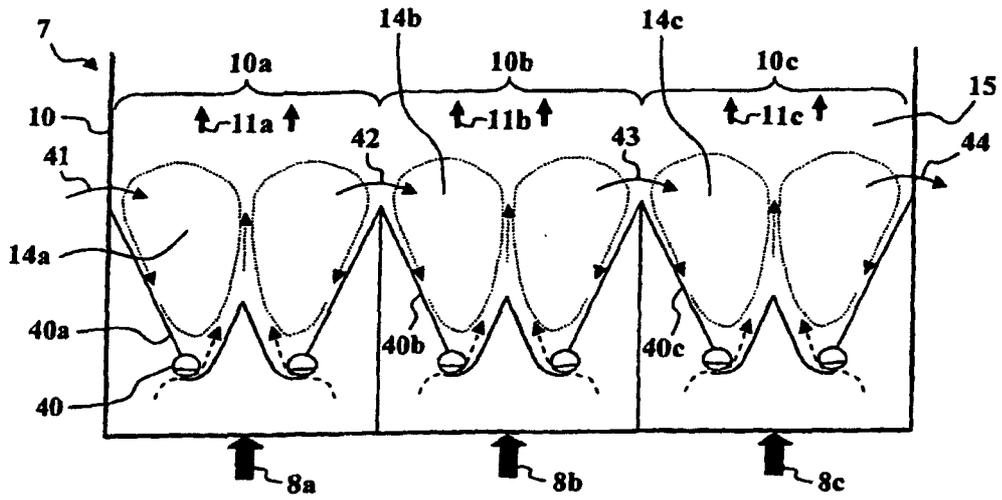


FIG. 4

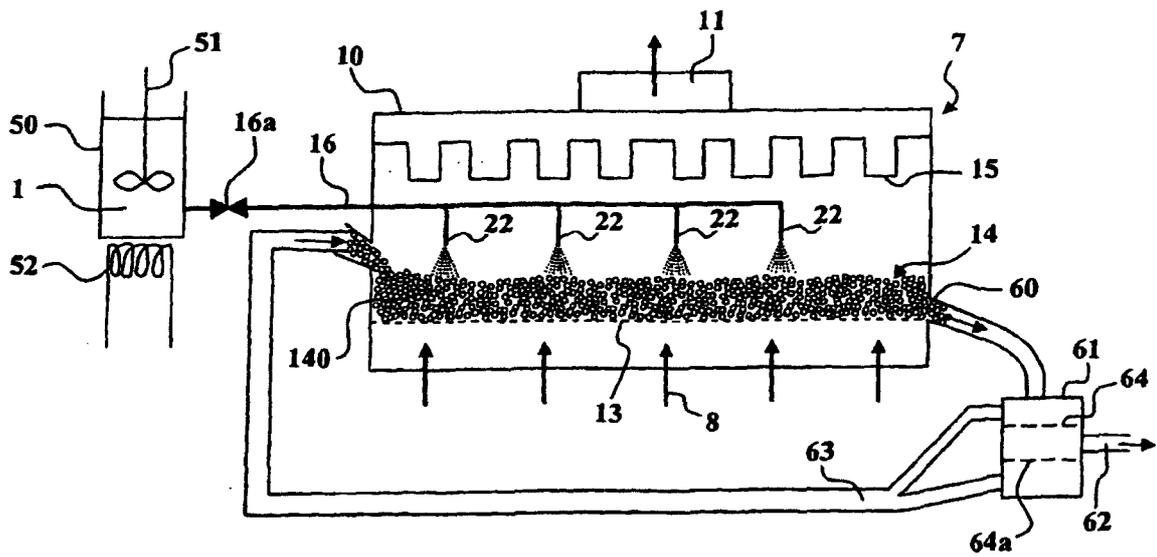


FIG. 5