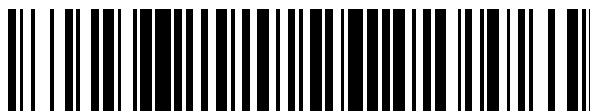


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 426 165**

51 Int. Cl.:

C07C 227/18 (2006.01)

C07C 229/16 (2006.01)

C07C 229/24 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **15.03.2011** **E 11710452 (1)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **10.07.2013** **EP 2547648**

54 Título: **Procedimiento para la obtención de aminocarboxilatos pobres en productos secundarios**

30 Prioridad:

18.03.2010 EP 10156963

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
21.10.2013

73 Titular/es:

BASF SE (100.0%)
67056 Ludwigshafen, DE

72 Inventor/es:

BAUMANN, ROBERT;
BIEL, MARKUS CHRISTIAN;
BRASCHE, GORDON;
FRANZKE, AXEL;
HEIDENFELDER, THOMAS;
KLINGELHOEFER, PAUL;
OFTRING, ALFRED y
SCHRÖTER, MARIE KATRIN

74 Agente/Representante:

CARVAJAL Y URQUIJO, Isabel

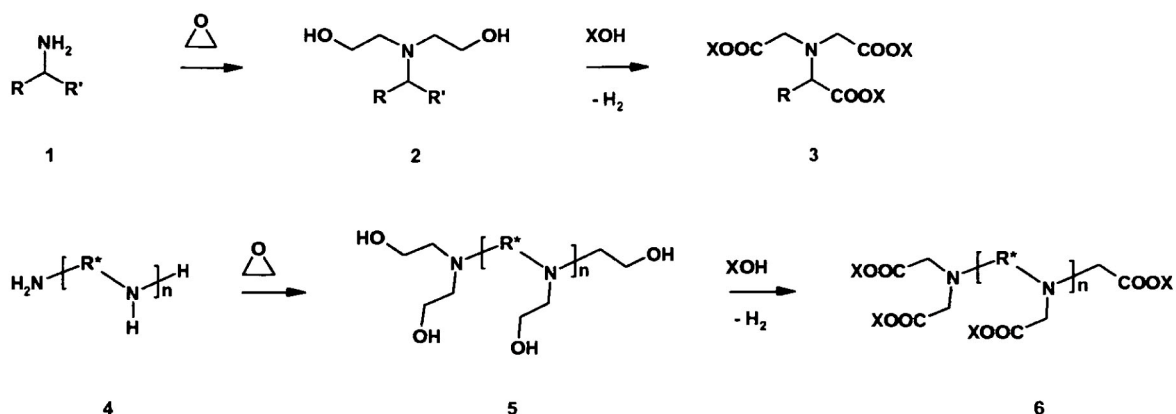
ES 2 426 165 T3

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).

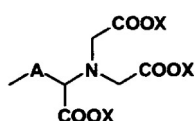
DESCRIPCION

Procedimiento para la obtención de aminocarboxilatos pobres en productos secundarios

La presente invención se refiere a un procedimiento para la obtención de aminocarboxilatos, partiendo de las aminas 1, o bien 4, mediante aplicación de una secuencia de reacción a partir de etoxilación para dar los aminoalcoholes 2, o bien 5, y subsiguiente deshidrogenado por oxidación para dar los correspondientes aminocarboxilatos 3, o bien 6 (por ejemplo las sales alcalinas, o bien alcalinotérreas, de complejantes MGDA (ácido metilglicindiacético), EDTA (ácido etilendiaminotetraacético) o GLDA (ácido glutámico-ácido diacético), o bien sus ácidos libres).



R = alquilo, alquenilo, alquinilo, arilo, aralquilo, alquilencarboxilo, hidroxialquilo, hidroxialarquilo, sulfonato de alquileno,



con A = puente alquileno o un enlace químico con 1 a 12 átomos de carbono,

R' = COOX, CH₂OH,

R* = alquileno,

X = metales alcalinos, o bien alcalinotérreos, preferentemente sodio y potasio,

n = 1 -10.

La etoxilación de aminas se lleva a cabo a escala industrial típicamente a temperaturas mayores que 120°C. De este modo, la obtención de etanolaminas partiendo de amoniaco (disolución de un 20 a un 30 % en peso en agua) y óxido de etileno se efectúa a temperaturas alrededor de 150°C y a presiones de 30 a 150 bar (H. -J. Arpe, Industrielle Organische Chemie). N-alquiletanolaminas se obtienen incluso a temperaturas hasta 170°C (Ullmann's Enzyklopädie). La WO 98/38153 describe la etoxilación de etilendiamina en iso-propanol como disolvente con 4 equivalentes de óxido de etileno a presión normal y una temperatura de reacción de 140 a 180°C. La correspondiente etoxilación en substancia pura se describe en la US 3 907 745 a temperaturas algo más reducidas, de 120 a 130°C.

El deshidrogenado por oxidación de aminoalcoholes con hidróxidos alcalinos se lleva a cabo habitualmente bajo presión y a temperaturas de 140 a 220°C, bajo empleo de catalizadores de cobre. Los catalizadores están constituidos, por ejemplo, por Cu Raney dopado o no dopado (descrito, por ejemplo, en la EP 1 125 633, EP 1 125 634, la WO 04/24091, la WO 00/066539, la EP 1 067 114, la WO 00/032310). Como sustancias de dopaje, por regla general se emplea uno o varios metales, como por ejemplo Pt, Fe, Cr (EP 1 125 633, EP 1 125 634), Mo, V, Bi, Sn, Sb, Pb, Ge (WO 04/24091) o Ag (EP 1 067 114).

En otros ejemplos se aplica Cu directamente o a través de metales de anclaje (por ejemplo Os, Ir, Rh, Pt, Pd) sobre soportes estables en álcalis (por ejemplo WO 01/77054, WO 03/022140, WO 98/50150). También se describieron catalizadores de precipitación de Cu con otros óxidos metálicos (por ejemplo WO 03/051513 (Cu, Fe), EP 0 506 973,

WO 98/13140 (Cu, Zr, Ca)). Aisladamente se ha informado sobre la reacción en sistemas de metales nobles (por ejemplo EP 0 201 957).

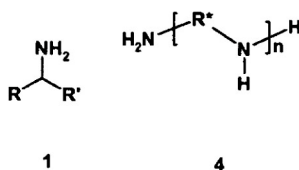
Un problema en la obtención, en especial de agentes complejantes como MGDA (ácido metilenglicindiacético), EDTA (ácido etilendiaminotetraacético) o GLDA (ácido glutámico-ácido diacético) y sus sales consiste en que en una puesta en práctica sencilla de ambos pasos de procedimiento se obtienen contenidos relativamente elevados en productos secundarios. Para mantener reducido el contenido en tales productos secundarios en el producto final, son necesarias operaciones de purificación de producto final y/o intermedio costosas y complejas desde el punto de vista de instalaciones.

Por lo tanto, es tarea de la presente invención poner a disposición un procedimiento que no presentara los inconvenientes citados, esto es, que proporcionara un producto final con fracción de producto secundario reducida, y en el que se pudiera prescindir de operaciones de purificación del producto final y/o intermedio.

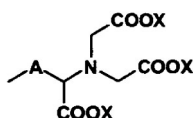
Sorprendentemente, este problema se solucionó mediante el procedimiento según las reivindicaciones 1 a 10:

Según la invención, el problema se soluciona mediante un procedimiento para la obtención de aminocarboxilatos, en el que en una primera etapa se etoxila una amina a una temperatura de reacción en el intervalo de 30 a 100°C para dar una alcanolamina, y la alcanolamina formada de este modo se deshidrogena en una segunda etapa por oxidación para dar un aminocarboxilato, pudiéndose transformar las sales producidas también en los correspondientes ácidos aminocarboxílicos.

En este caso es preferente un procedimiento en el que la amina es seleccionada a partir del grupo de aminas de la fórmula 1 o 4,



significando R un sulfonato de alquilo, alqueniilo, alquiniilo, arilo, aralquilo, alquilencarboxilo, hidroxialquilo, hidroxialquilo, sulfonato, o un sustituyente



con A = puente alquilenilo con 1 a 12 átomos de carbono, o un enlace químico,

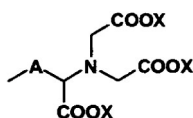
R' COOX o CH₂OH,

R* un resto alquilenilo,

X un metal alcalino o alcalinotérreo, y

n un número de 1 a 10.

De modo especialmente preferente, en el caso de R se trata de restos alquilo, o bien alqueniilo, con alquilo con 1 a 30 átomos de carbono y alqueniilo con 2 a 30 átomos de carbono, carboxilatos de alquilenilo, pero también sulfonatos de alquilenilo, grupos hidroxialquilo, o bien hidroxiarilo, y ácidos alquilglicindiacéticos dobles, como ácido diaminosuccínico (A = "enlace químico") o ácido diaminopimélico (A = -(CH₂)₃-) con R =



siendo A = un puente alquilenilo con 1 a 12 átomos de carbono, o un enlace químico.

En este caso es especialmente preferente un procedimiento en el que la amina es seleccionada a partir del grupo constituido por alanina, ácido glutámico y su/sus sal/sales, así como etilendiamina.

Respecto a los parámetros del procedimiento existen formas de ejecución preferentes. De este modo es preferente un procedimiento en el que la temperatura de reacción en la primera etapa se sitúa en el intervalo de 40 a 90°C, preferentemente en el intervalo de 60 a 80°C.

También respecto al desarrollo del procedimiento existen variantes preferentes. De este modo es preferente un procedimiento en el que la temperatura de reacción en la primera etapa oscila menos de 60°C, preferentemente menos de 40°C, durante el tiempo de reacción.

La ejecución del procedimiento como procedimiento discontinuo, semicontinuo o continuo es preferente. Un procedimiento en el que se emplea (al menos) un reactor seleccionado a partir del grupo constituido por reactor de caldera de agitación, columna de burbujas con circulación en bucles y reactor tubular, es especialmente preferente. Esto es posible bajo empleo de diversos modelos de reactor, como reactores de caldera de agitación de diferentes modelos, columnas de burbujas con circulación en bucles (reactor de circulación de gas, reactor de chorro de inmersión, reactor de toberas de chorro, o columnas de empaquetadura altamente cargadas) o reactores tubulares (sin fase gaseosa o con fase gaseosa).

Un procedimiento en el que el reactor está constituido esencialmente por un material con un coeficiente de conductividad térmica mayor que 5 W/K*m es especialmente apropiado. En este caso, "esencialmente" significa que más de un 50 %, preferentemente más de un 80 %, y de modo especialmente preferente más de un 90 % del material de reactor está constituido por un material con coeficientes de conductividad térmica correspondientes.

A tal efecto se muestran especialmente apropiados materiales, o bien materias, como 1.4541 (acero V2A), 1.4571 (acero V4A), 2.4610 (HC4) con un coeficiente de conductividad térmica mayor que 5 W/K*m, para posibilitar una descarga de calor eficiente en el procedimiento técnico.

Del mismo modo es preferente un procedimiento en el que el disolvente de la primera etapa es seleccionado a partir de disolventes próticos, como agua, alcoholes, preferentemente alcoholes de cadena corta, y en especial metanol, etanol, 2-propanol y/o disolventes polares apróticos, como sulfóxido de dimetilo, dimetilformamida o N-metilpirrolidona.

Un procedimiento en el que la alcanolamina formada en la primera etapa se deshidrogena directamente constituye otra forma de ejecución preferente. Un deshidrogenado directo significa que son preferentes aquellos procedimientos en los que no se efectúa una separación, basada en diferentes puntos de ebullición, de sustancias con puntos de ebullición mayores que 200°C (a presión normal) entre la primera y la segunda etapa. Esto es sencillo desde el punto de vista de la instalación, y por consiguiente ahorra un paso de procedimiento con calidad de producto final relativamente buena.

En este caso es especialmente preferente un procedimiento en el que tampoco el producto final se purifica adicionalmente, sino que se emplea de manera directa en las respectivas aplicaciones, como por ejemplo como aditivo para formulaciones de limpieza técnicas para superficies duras de metal, material sintético, esmalte o vidrio, en formulaciones de limpieza alcalinas para la industria de bebidas y productos alimenticios, en especial para la limpieza de botellas en la industria de bebidas, así como en la limpieza de instalaciones en industrias lecheras, en industrias cerveceras, en la industria de conservas, panificadora, azucarera, de elaboración de grasas y de elaboración de carne, en formulaciones de lavavajillas, en especial en agentes exentos de fosfatos para la limpieza de la vajilla a máquina en máquinas lavavajillas en sector doméstico o en instalaciones industriales, por ejemplo cocinas industriales o restaurantes, en baños de blanqueo en la industria papelera, en baños fotográficos de blanqueo y fijación en el tratamiento previo y blanqueo en la industria textil, en baños galvánicos para el enmascarado de cationes de metales pesados contaminantes, además en el sector de alimentación de plantas para la supresión de déficits de metales pesados como complejos de cobre, hierro, manganeso y cinc. En principio, el empleo es ventajoso donde los procedimientos técnicos interfieren en precipitaciones de sales de calcio, magnesio o metales pesados, y se deben evitar (inhibición de depósitos e incrustaciones en calderas, conductos tubulares, toberas de pulverizado, o generalmente en superficies lisas), además para la estabilización de fosfatos en baños de desengrase alcalino, e inhibición de la precipitación de jabones de cal, para evitar de este modo el "empañado" de superficies no férricas, y prolongar el período de aplicación de baños de limpieza alcalinos. Además encuentran aplicación en formulaciones de agentes de lavado pulverulentos o líquidos para el lavado textil como adyuvante y agente conservante. En jabones, éstos impiden descomposiciones por oxidación catalizadas por metales, como también en productos farmacéuticos, cosméticos y productos alimenticios.

En este caso, la deshidratación se efectúa con ayuda de una base del grupo de hidróxidos alcalinos, o bien alcalinotérreos, preferentemente NaOH o KOH, siendo especialmente preferente NaOH. La temperatura de la segunda etapa se sitúa habitualmente en el intervalo de 140 a 240°C, preferentemente en el intervalo de 150 a

210°C, y de modo especialmente preferente en el intervalo de 160 a 200°C. La presión se sitúa habitualmente en el intervalo de presión normal a 100 bar, preferentemente de 5 a 50 bar, y de modo especialmente preferente en el intervalo de 8 a 20 bar, y de modo muy especialmente preferente de 10 a 20 bar.

5 Un procedimiento en el que el deshidrogenado se lleva a cabo con un catalizador, cuyos componentes principales y secundarios son seleccionados a partir de los grupos 4 a 12 del sistema periódico, es especialmente preferente en este caso, es muy especialmente preferente un procedimiento en el que el deshidrogenado se lleva a cabo con un catalizador que contiene (al menos) un metal, que es seleccionado a partir del grupo constituido por: Cu, Fe, Co, Ni, Zr, Hf, Ag, Pd y Pt.

10 El catalizador se puede emplear, por ejemplo, como polvo o cuerpo moldeado (por ejemplo productos de extrusión, comprimidos,), como catalizador de contacto macizo o catalizador soportado, y puede estar constituido por metales, así como óxidos metálicos.

Un procedimiento en el que el contenido en NTA en el producto directo de la segunda etapa es menor que un 1 % en masa, referido al producto principal, forma otro objeto de la presente invención.

15 Además de las propias sales (aminocarboxilatos), tras adicificación son accesibles también los correspondientes ácidos aminocarboxílicos. Se entiende por producto directo de la segunda etapa la descarga de reacción, así como en el deshidrogenado por oxidación. En el caso de régimen de suspensión, a continuación se puede sedimentar y separar por filtración el catalizador. Además, a continuación se puede ajustar aún un contenido en agua deseado, o bien llevar a cabo un blanqueo, por ejemplo con peróxido de hidrógeno o luz UV.

La presente invención se explica más detalladamente a continuación mediante ejemplos no limitantes.

20 **Ejemplo 1**

Se suspendieron 3,743 kg (20,00 moles) de sal monosódica de ácido glutámico monohidrato en 5,599 kg de agua, y se mezclaron con 1,578 kg (20,00 moles) de hidróxido sódico al 50,7 % en peso. La mezcla resultante se cargó en un autoclave de 20 l (material 2.4610), y tras inertizado correspondiente se alimentó con 20 bar de nitrógeno. A continuación se añadieron con dosificación 2,026 kg (46,00 moles) de óxido de etileno a 40-45°C en el intervalo de 8 h, y se agitó adicionalmente 2 h más a esta temperatura. Tras la eliminación de restos no transformados de óxido de etileno se vació el autoclave. De este modo se obtuvo 12,862 kg de descarga de reacción acuosa como disolución clara, incolora, viscosa.

30 Se dispusieron 418 g (0,650 moles, referido a sal monosódica de ácido glutámico monohidrato) de este producto crudo con 53,0 g (1,33 moles) de polvo de hidróxido sódico, 12,7 g de agua y 7,5 g de un catalizador de cobre-hierro obtenido según la WO 03/051513 en un autoclave de 1,2 L (material 2.4610). Se cerró el reactor, se alimentó con 5 bar de nitrógeno, y a continuación se calentó a 190°C. La temperatura se mantuvo durante 6 h. El índice de revoluciones de agitador se situaba en 700 rpm durante el tiempo de ensayo total. El hidrógeno producido se descargó continuamente a través de una válvula de retención de presión reguladora a 15 bar. Una vez concluido el ensayo, el reactor se barrió con nitrógeno a temperatura ambiente y después se vació. El producto se obtuvo como disolución clara, incolora, viscosa. Mediante la capacidad enlazante de hierro se determinó un contenido en sal tetrasódica de ácido glutamin-N,N-diacético (GLDA-Na₄) de un 42,2 % en peso, que corresponde a un rendimiento de un 88,6 % de la teoría, referido a sal monosódica de ácido glutámico monohidrato empleada.

35 **Ejemplo 2**

40 Se suspendieron 4,365 kg (49,00 moles) de alanina en 2,600 kg de agua, y se mezclaron con 3,920 kg (49,00 moles) de hidróxido sódico al 50 % en peso. La mezcla resultante se cargó en un autoclave de 20 l (material 2.4610), y tras inertizado correspondiente se alimentó con 20 bar de nitrógeno. A continuación se añadieron con dosificación 4,749 kg (107,8 moles) de óxido de etileno a 40-45°C en el intervalo de 8 h, y se agitó adicionalmente 2 h más a esta temperatura. Tras la eliminación de restos no transformados de óxido de etileno se vació el autoclave. De este modo se obtuvo 15,597 kg de descarga de reacción acuosa como disolución clara, incolora, viscosa.

45 Se dispusieron 328 g (1,03 moles, referido a alanina) de este producto crudo con 197 g (2,46 moles) de hidróxido sódico al 50 % en peso, 18 g de agua y 45 g de cobre Raney (de la firma Evonik Degussa GmbH) en un autoclave de 1,7 l (material 2.4610). Se cerró el reactor, se alimentó con 5 bar de nitrógeno, y a continuación se calentó a 190°C en el intervalo de 2,25 h. La temperatura se mantuvo durante 16 h. El índice de revoluciones de agitador se situaba en 500 rpm durante el tiempo de ensayo total. El hidrógeno producido se descargó continuamente a través de una válvula de retención de presión reguladora a 10 bar. Una vez concluido el ensayo, el reactor se barrió con nitrógeno a temperatura ambiente, la descarga de reacción se diluyó con 484 g de agua, y después se vació. El producto se obtuvo como disolución clara, incolora, viscosa. Por medio de HPLC se determinó un rendimiento en sal trisódica de ácido metilglicin-N,N-diacético (MGDA-Na₃) de un 92,0 % de la teoría, referido a alanina empleada.

Ejemplo 3

Se suspendieron 178 g (2,00 moles) de alanina en 106 g de agua, y se mezclaron con 160 g (2,00 moles) de hidróxido sódico al 50 % en peso. La mezcla resultante se cargó en un autoclave de 2,5 l (material 1.4571), y tras inertizado correspondiente se alimentó con 1 bar de nitrógeno. A continuación se añadieron con dosificación 189 g (4,30 moles) de óxido de etileno a 80-89°C en el intervalo de 2 h, y se agitó adicionalmente 3 h más a esta temperatura. Tras la eliminación de restos no transformados de óxido de etileno se vació el autoclave. De este modo se obtuvo 624 g de descarga de reacción acuosa como disolución clara, incolora, viscosa.

Se dispusieron 328 g (1,05 moles, referido a alanina) de este producto crudo con 208 g (2,60 moles) de hidróxido sódico al 50 % en peso, 39 g de agua y 45 g de cobre Raney (de la firma Evonik Degussa GmbH) en un autoclave de 1,7 l (material 2.4610). Se cerró el reactor, se alimentó con 5 bar de nitrógeno, y a continuación se calentó a 190°C en el intervalo de 2,25 h. La temperatura se mantuvo durante 16 h. El índice de revoluciones de agitador se situaba en 500 rpm durante el tiempo de ensayo total. El hidrógeno producido se descargó continuamente a través de una válvula de retención de presión reguladora a 10 bar. Una vez concluido el ensayo, el reactor se barrió con nitrógeno a temperatura ambiente, la descarga de reacción se diluyó con 403 g de agua, y después se vació. El producto se obtuvo como disolución clara, incolora, viscosa. Por medio de HPLC se determinó un rendimiento en sal trisódica de ácido metilglicín-N,N-diacético (MGDA-Na₃) de un 91,3 % de la teoría, referido a alanina empleada.

Ejemplo comparativo

Se suspendieron 267 g (3,00 moles) de alanina en 159 g de agua, y se mezclaron con 240 g (3,00 moles) de hidróxido sódico al 50 % en peso. La mezcla resultante se cargó en un autoclave de 2,5 l (material 1.4571), y tras inertizado correspondiente se alimentó con 20 bar de nitrógeno. A continuación se añadieron con dosificación 291 g (6,60 moles) de óxido de etileno a 140-145°C en el intervalo de 5 h, y se agitó adicionalmente 2 h más a esta temperatura. Tras la eliminación de restos no transformados de óxido de etileno se vació el autoclave. De este modo se obtuvo 930 g de descarga de reacción acuosa como disolución clara, amarillenta, viscosa.

Se dispusieron 322 g (1,04 moles, referido a alanina) de este producto crudo con 208 g (2,60 moles) de hidróxido sódico al 50 % en peso, 40 g de agua y 45 g de cobre Raney (de la firma Evonik Degussa GmbH) en un autoclave de 1,7 l (material 2.4610). Se cerró el reactor, se alimentó con 5 bar de nitrógeno, y a continuación se calentó a 190°C en el intervalo de 2,25 h. Esta temperatura se mantuvo durante 16 h. El índice de revoluciones de agitador se situaba en 500 rpm durante el tiempo de ensayo total. El hidrógeno producido se descargó continuamente a través de una válvula de retención de presión reguladora a 10 bar. Una vez concluido el ensayo, el reactor se barrió con nitrógeno a temperatura ambiente, la descarga de reacción se diluyó con 424 g de agua, y después se vació. El producto se obtuvo como disolución clara, incolora, viscosa. Por medio de HPLC se determinó un rendimiento en sal trisódica de ácido metilglicín-N,N-diacético (MGDA-Na₃) de únicamente un 74,4 % de la teoría, referido a alanina empleada.

REIVINDICACIONES

- 1.- Procedimiento para la obtención de aminocarboxilatos, en el que en una primera etapa se etoxila una amina a una temperatura de reacción en el intervalo de 30 a 100°C para dar una alcanolamina, y la alcanolamina formada de este modo se deshidrogena en una segunda etapa por oxidación para dar un aminocarboxilato.
- 5 2.- Procedimiento según la reivindicación 1, en el que la amina se selecciona a partir del grupo constituido por alanina, ácido glutámico y su/sus sal/sales, así como etilendiamina.
- 3.- Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 2, en el que la temperatura de reacción en la primera etapa oscila en menos de 60°C durante el tiempo de reacción.
- 10 4.- Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 3, que se lleva a cabo como procedimiento discontinuo, semicontinuo o continuo.
- 5.- Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 4, en el que se emplea un reactor seleccionado a partir del grupo constituido por reactor de caldera de agitación, columna de burbujas con circulación en bucles y reactor tubular.
- 15 6.- Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 5, en el que el reactor está constituido esencialmente por un material con un coeficiente de conductividad térmica mayor que 5 W/K*m.
- 7.- Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 6, en el que el disolvente de la primera etapa es seleccionado a partir de disolventes próticos y/o polares apróticos.
- 8.- Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 7, en el que la alcanolamina formada en la primera etapa se deshidrogena directamente.
- 20 9.- Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 8, en el que el deshidrogenado se lleva a cabo con un catalizador que contiene un metal que es seleccionado a partir del grupo constituido por Cu, Fe, Co, Ni, Zr, Hf, Ag, Pd y Pt.
- 10.- Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 9, en el que el contenido en NTA en el producto directo de la segunda etapa es menor que un 1 % en peso, referido al producto principal.