

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 531 186**

51 Int. Cl.:

C07C 227/10 (2006.01)

C07C 229/24 (2006.01)

C07C 227/06 (2006.01)

C07C 227/16 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **31.05.2011 E 11728021 (4)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **03.12.2014 EP 2576499**

54 Título: **Proceso para preparar una mezcla de agentes quelantes**

30 Prioridad:

02.06.2010 FI 20105622

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

11.03.2015

73 Titular/es:

**KEMIRA OYJ (100.0%)
Porkkalankatu 3
00180 Helsinki, FI**

72 Inventor/es:

**AKSELA, REIJO y
RISSANEN, JUSSI**

74 Agente/Representante:

CARPINTERO LÓPEZ, Mario

ES 2 531 186 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 para preparar una mezcla de agentes quelantes

Campo técnico

- 5 La presente invención se refiere a un proceso para preparar una mezcla de dietoxisuccinato del ácido aspártico y ácido iminodisuccínico o una mezcla de dietoxisuccinato del ácido aspártico y ácido etilendiaminodisuccínico, que se pueden utilizar como un agente quelante.

Antecedentes de la invención

- 10 El documento WO 97/45396 describe derivados *N*-bis y *N*-tris-[(1,2-dicarboxietoxi)etil]amina incluido el ácido *N*-bis-[(1,2-dicarboxietoxi)etil]aspártico (también denominado dietoxisuccinato del ácido aspártico o AES, por sus siglas en inglés) y el uso de estos derivados como agentes quelantes de metales, especialmente en relación con el blanqueo de pulpa. Estos derivados se pueden preparar haciendo reaccionar di- o trietanolamina con una sal de un metal alcalino o un metal alcalinotérreo del ácido maleico en presencia de un catalizador tal como compuestos lantanoides, un compuesto de níquel o compuestos con un metal alcalinotérreo, p. ej., hidróxido de calcio o hidróxido de magnesio.

- 15 Un inconveniente de la síntesis anterior de, p. ej., AES es que la reacción es relativamente lenta, siendo el tiempo de reacción de aproximadamente 12 a 16 horas, y que la reacción no tiene lugar en su totalidad. Una conversión típica de dietanolamina en AES que puede obtenerse es de aproximadamente un 60 a un 70%. Una cantidad significativa del ácido maleico relativamente caro, generalmente de hasta aproximadamente un 40%, queda sin reaccionar.

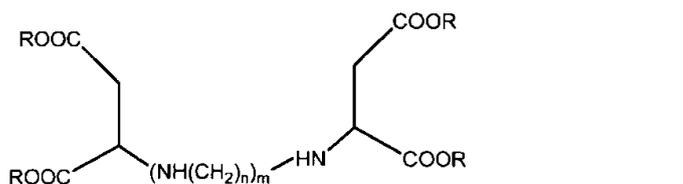
- 20 El objetivo de la presente invención consiste en mejorar el proceso para preparar AES y hacer más rentable el proceso para preparar AES. Otro objetivo de la presente invención consiste en proporcionar un método para preparar *in situ* mezclas de agentes quelantes.

Compendio de la invención

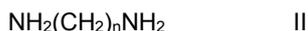
- 25 De acuerdo con la presente invención se observó de manera sorprendente que el ácido maleico que no ha reaccionado se puede convertir fácil y eficazmente en otro ingrediente reactivo mediante la adición de un compuesto amino a la reacción para generar un derivado de ácido aspártico, para utilizar de esta manera el ácido maleico que no ha reaccionado. Cuando se añade ácido aspártico o etilendiamina, se obtienen respectivamente ácido iminodisuccínico (ISA, por sus siglas en inglés) o ácido etilendiaminodisuccínico (EDDS, por sus siglas en inglés), lo que genera una mezcla de AES e ISA o una mezcla de AES y EDDS.

Descripción detallada de la invención

- 30 Por lo tanto, la presente invención proporciona un proceso para preparar una mezcla de dietoxisuccinato del ácido aspártico y un derivado de aminoácido de fórmula general:



- 35 donde *n* es 1-10, *m* es 0 o 1 y *R* es hidrógeno o un ion de un metal alcalino o alcalinotérreo, que comprende hacer reaccionar maleato con dietanolamina en condiciones alcalinas en presencia de un catalizador lantanoide para formar dietoxisuccinato del ácido aspártico y a continuación añadir ácido aspártico que reacciona con maleato que no ha reaccionado para formar ácido iminodisuccínico, es decir, un derivado de aminoácido de fórmula I donde *m* es 0, o añadir un derivado de diamina de fórmula general



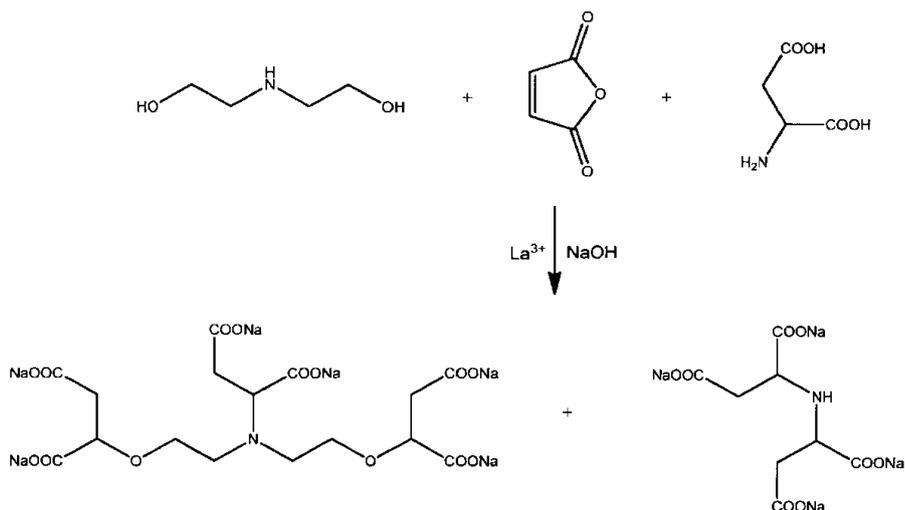
- 40 donde *n* es tal como se ha definido anteriormente, que reacciona con el maleato que no ha reaccionado para formar un derivado de aminoácido de fórmula I donde *m* es 1 y *n* es tal como se ha definido anteriormente.

- 45 Se obtiene una mezcla de dietoxisuccinato del ácido aspártico y ácido iminodisuccínico o una mezcla de dietoxisuccinato del ácido aspártico y ácido etilendiaminodisuccínico haciendo reaccionar maleato con dietanolamina en condiciones alcalinas en presencia de un catalizador lantanoide para formar dietoxisuccinato del ácido aspártico y a continuación añadiendo ácido aspártico que reacciona con ácido maleico sin reaccionar para formar ácido iminodisuccínico o añadiendo etilendiamina que reacciona con maleato que no ha reaccionado para formar ácido etilendiaminodisuccínico. Los componentes individuales de la mezcla se obtienen preferentemente como sales de un

metal alcalino o sales de un metal alcalinotérreo, pero los componentes también se pueden obtener en forma ácida o se pueden convertir las sales en ácidos. Las sales de un metal alcalino preferidas son las sales de sodio o potasio y las sales de un metal alcalinotérreo son las sales de calcio o magnesio.

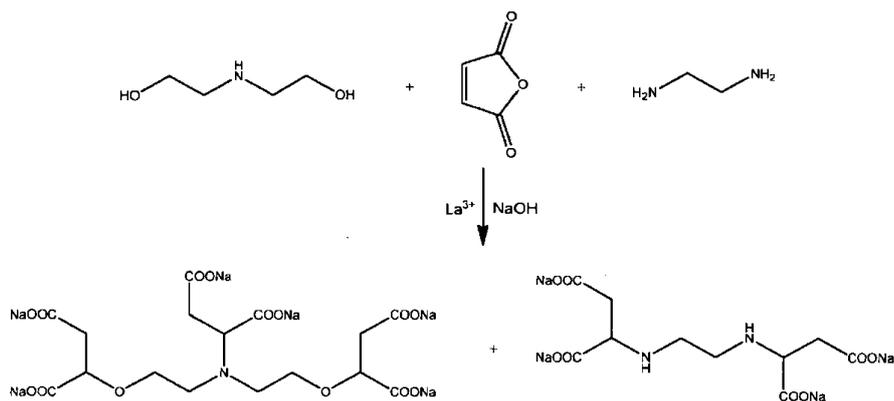
- 5 Una realización preferida de la invención se refiere a la preparación de una mezcla de dietoxisuccinato del ácido aspártico y ácido iminodisuccínico, donde el proceso comprende hacer reaccionar maleato con dietanolamina en condiciones alcalinas en presencia de un catalizador lantanoide para formar dietoxisuccinato del ácido aspártico y a continuación añadir ácido aspártico que reacciona con el maleato que no ha reaccionado para formar ácido iminodisuccínico.

El siguiente esquema de reacción ilustra esta preparación:



- 10 Otra realización preferida de la invención se refiere a la preparación de una mezcla de dietoxisuccinato del ácido aspártico y ácido etilendiaminodisuccínico, que comprende hacer reaccionar maleato con dietanolamina en condiciones alcalinas en presencia de un catalizador lantanoide para formar dietoxisuccinato del ácido aspártico y a continuación añadir etilendiamina que reacciona con maleato que no ha reaccionado para formar ácido etilendiaminodisuccínico.

El siguiente esquema de reacción ilustra esta preparación:



Preferentemente, la cantidad de la dietanolamina es subestequiométrica en relación con la cantidad del maleato. Variando esta relación es posible obtener una cantidad deseada de ISA o EDDS en la mezcla del producto final.

- 20 La relación molar de dietanolamina respecto al maleato puede estar comprendida entre 1:3.1 y 1:10, preferentemente entre 1:3.5 y 1:4.

Sin embargo, también es posible utilizar, p. ej., una cantidad estequiométrica de dietanolamina en relación con la cantidad del maleato y añadir la etilendiamina o el ácido aspártico después o antes de que la reacción de AES haya alcanzado el equilibrio.

- 25 Preferentemente, se hacen reaccionar el maleato y la dietanolamina durante un periodo de tiempo que convierta al

menos un 30% molar de la dietanolamina en dietoxisuccinato del ácido aspártico.

La relación molar del catalizador lantanoide respecto al maleato está comprendida preferentemente entre 0.1:2.5 y 1:5, más preferentemente entre 1:3 y 1:6.

5 La serie lantanoide (previamente denominada de lantánidos) comprende los quince elementos con números atómicos entre 57 y 71. Los catalizadores lantanoides preferidos son el lantano (La), praseodimio (Pr), neodimio (Nd), europio (Eu), disprosio (Dy), erbio (Er) e yterbio (Yb).

Los elementos de la serie lantanoide se pueden utilizar en forma de óxidos o sales incluidos carbonatos, nitratos, cloruros, maleatos y octanatos.

10 Un catalizador lantanoide especialmente preferido es un catalizador de lantano que incluye el óxido de lantano (III) y las sales de lantano (III) tales como carbonato de lantano, maleato de lantano, nitrato de lantano, cloruro de lantano u octanoato de lantano.

De acuerdo con la invención, se pueden obtener condiciones alcalinas disolviendo anhídrido maleico en agua y añadiendo un compuesto de un metal alcalino o un compuesto de un metal alcalinotérreo tal como un hidróxido o carbonato de un metal alcalino o un hidróxido, carbonato u óxido de un metal alcalinotérreo.

15 Una ventaja principal de la presente invención es que el maleato de la preparación de AES que no ha reaccionado se puede utilizar para la preparación de ISA o EDDS, preferentemente en el mismo reactor, para hacer de esta manera más rentable el proceso. La mezcla obtenida se puede utilizar como un agente quelante, p. ej., en relación con el blanqueo de pulpa.

20 La invención se describirá más detalladamente en la siguiente sección por medio de los siguientes ejemplos no limitantes.

Ejemplos

Ejemplo 1 Preparación de una mezcla de AES e ISA

25 Se disolvieron 98.06 g (1.000 moles) de anhídrido maleico en 258.40 g de agua utilizando un agitador magnético y calentando hasta aproximadamente 70 °C. La solución acuosa de ácido maleico se transfirió a un matraz de tres bocas en un baño de aceite precalentado. Se añadió $\text{La}_2(\text{CO}_3)_3$ (0.263 moles) a la solución de ácido maleico. La adición se realizó lentamente durante aproximadamente 5 minutos para controlar la efervescencia provocada por el dióxido de carbono. Se añadieron 31.14 g (0.252 moles) de dietanolamina a la mezcla de reacción. La temperatura de la mezcla se elevó hasta aproximadamente 90 °C. El pH de la solución de reacción se ajustó añadiendo 77.61 g (0.931 moles) de solución de NaOH (ac. al 48% en peso). La alcalinidad de la mezcla de reacción se ajustó en relación con la segunda muestra añadiendo 4.47 g (0.054 moles) de la solución de NaOH (ac. al 48% en peso), con lo cual el pH se elevó hasta 8.55, y en relación con la tercera muestra añadiendo 7.35 g (0.088 moles) de la solución de NaOH (ac. al 48% en peso), con lo cual el pH se elevó hasta 9.16.

35 Después de 12 horas del inicio de las medidas se añadieron 61.71 g (0.459 moles) de ácido DL-aspártico. Se recuperó la alcalinidad añadiendo 74.00 g (0.888 moles) de la solución de NaOH (ac. al 48% en peso hasta pH 9.98 ($T^a = 93\text{ °C}$). Tras la adición del ácido aspártico y de NaOH se tomaron muestras de monitorización con un intervalo de media hora durante seis horas. La razón para ello fue la síntesis rápida de ISA a partir de ácido aspártico y maleato especialmente en la reacción catalizada. En cada ocasión se tomaron dos muestras. En una de las muestras se añadió inmediatamente una solución caliente de Na_2CO_3 al 30% en peso para detener la reacción catalizada por lantano en el momento de la obtención de la muestra. La otra muestra se almacenó y congeló. El análisis se realizó en las muestras tratadas con la solución de carbonato. Durante la síntesis se tomaron muestras en 23 momentos. La duración total de la síntesis fue de 60 horas de las cuales las 12 primeras correspondieron a síntesis pura de AES.

40 A continuación, en la tabla 1 se expone una información más exacta sobre las condiciones y concentraciones de la mezcla de reacción.

45

Tabla 1

Muestra	Tiempo de reacción (hh:mm:ss)	ISA (% molar)	AES (% molar)	Ácido maleico (%)	pH	T^a °C
1	0:00:00		2.69	100.00	8.13	97
2	4:00:00		5.64	92.37	8.26	90
3	8:00:00		18.03	78.90	8.42	92
4	12:15:00		37.14	69.90	9.53	93

Muestra	Tiempo de reacción (hh:mm:ss)	ISA (% molar)	AES (% molar)	Ácido maleico (%)	pH	T ^a °C
5	12:35:00	2.15	34.38	62.82	9.98	93
6	13:05:00	6.88	34.04	59.04	9.98	92
7	13:35:00	10.72	36.13	57.41	9.98	91
8	14:05:00	13.15	37.12	57.13	10.06	91
9	14:35:00	18.56	38.80	55.98	10.05	91
10	15:05:00	19.78	35.79	48.51	10.07	91
11	15:35:00	22.58	38.15	51.42	10.12	91
12	16:05:00	24.99	36.29	50.36	10.17	91
13	16:35:00	27.48	36.42	47.06	10.12	91
14	17:05:00	29.53	36.29	46.20	10.10	91
15	17:35:00	31.47	37.06	45.67	10.09	91
16	18:05:00	33.52	36.15	43.90	10.12	91
17	19:05:00	37.02	36.21	41.27	10.06	92
18	20:05:00	40.20	36.22	40.72	10.13	93
19	22:05:00	45.93	36.16	37.64	10.15	92
20	24:05:00	50.59	34.84	35.48	10.15	91
21	36:05:00	67.78	33.19	24.15	10.21	92
22	48:05:00	75.90	31.62	18.13	10.07	93
23	60:05:00				10.16	92

Los resultados de la Tabla 1 muestran que cuando se añade ácido aspártico a la mezcla de reacción, este comienza a reaccionar con el maleato presente en la mezcla de reacción que no ha reaccionado, mientras que la formación de AES adicional se detiene esencialmente.

- 5 Los resultados muestran adicionalmente que tras un tiempo de reacción de aproximadamente 24 horas, el rendimiento de AES fue de aproximadamente un 35% molar y el rendimiento de ISA fue de aproximadamente un 50% molar (en función del ácido aspártico de partida).

Ejemplo 2 Preparación de una mezcla de AES y EDDS

- 10 Se disolvieron 98.1 g (1.000 moles) de anhídrido maleico en 258.28 g de agua utilizando un agitador magnético y calentando hasta aproximadamente 70 °C. La solución acuosa de ácido maleico se transfirió a un matraz de tres bocas en un baño de aceite precalentado. Se añadió $\text{La}_2(\text{CO}_3)_3$ (0.255 moles) en forma de una pasta acuosa a la solución de ácido maleico ($T^a = 70$ °C). La adición se realizó lentamente durante aproximadamente 5 minutos para controlar la efervescencia provocada por el dióxido de carbono. Se añadió dietanolamina (30.96 g, 0.252 moles) a la mezcla de reacción. La temperatura de la mezcla se elevó hasta aproximadamente 90 °C. El pH de la solución de reacción se ajustó añadiendo 70.68 g (0.848 moles) de la solución de NaOH (ac. al 48% en peso).

- 15 Después de aproximadamente 12 horas del inicio de las medidas se añadieron 14.27 g (0.235 moles) de etilendiamina. Tras la adición de etilendiamina se tomaron muestras de monitorización con un intervalo de media hora durante seis horas. Posteriormente, se amplió el intervalo de obtención de muestras. La razón para ello fue la síntesis rápida de EDDS a partir de etilendiamina y maleato especialmente en la reacción catalizada. En cada ocasión, se tomaron dos muestras. En una de las muestras se añadió inmediatamente una solución caliente de Na_2CO_3 al 30% en peso para detener la reacción catalizada por lantano en el momento de la obtención de la muestra. La otra muestra se almacenó y congeló. El análisis se realizó en las muestras tratadas con la solución de carbonato. Durante la síntesis se tomaron muestras en 23 momentos. La duración total de la síntesis fue de 60 horas de las cuales las 12 primeras correspondieron a síntesis pura de AES.

- 25 A continuación en la tabla 2 se expone una información más exacta sobre las condiciones y concentraciones de la mezcla de reacción.

Tabla 2

Muestra	Tiempo de reacción (hh:mm:ss)	EDDS (% molar)	AES (% molar)	Ácido maleico (%)	pH	Tª °C
1	0:00:00		2.76	100.00	8.04	96
2	4:00:00		4.89	90.43	7.97	90
3	8:00:00		10.90	84.03	8.30	91
4	12:00:00		37.90	57.36	9.25	90
5	12:15:00	0.00	38.68	59.59	10.33	85
6	12:55:00	10.38	41.00	46.71	10.32	93
7	13:30:00		40.78	39.12	10.57	92
8	14:00:00	35.89	40.83	34.40	10.62	92
9	14:30:00		42.34	34.19	10.70	92
10	15:00:00	58.00	40.98	32.08	10.68	92
11	15:30:00		38.55	30.65	10.68	92
12	16:00:00	73.42	38.76	28.99	10.68	92
13	16:30:00		38.11	26.90	10.58	92
14	17:00:00		38.46	26.61	10.59	92
15	17:30:00		38.75	26.31	10.59	92
16	18:00:00	84.77	38.78	24.56	10.59	92
17	19:00:00		39.15	22.76	10.52	91
18	20:00:00		36.87	20.54	10.52	91
19	22:00:00		38.78	19.42	10.44	91
20	24:00:00	94.84	36.66	17.54	10.37	90
21	36:00:00	100.00	32.90	12.17	10.19	90
22	48:00:00		33.26	9.81	10.04	91
23	60:00:00				9.89	91

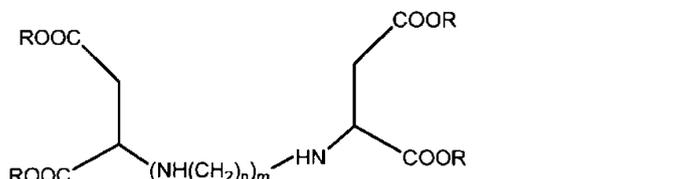
5 Los resultados de la Tabla 2 muestran que cuando se añade etilendiamina a la mezcla de reacción, esta comienza a reaccionar con el maleato presente en la mezcla de reacción que no ha reaccionado, mientras que la formación de AES adicional se detiene esencialmente.

Los resultados también muestran que tan solo después de 2-3 horas después de la adición de etilendiamina, el contenido de EDDS se incrementó hasta más de un 50% del máximo teórico.

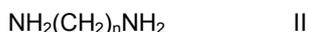
10 Los resultados muestran adicionalmente que tras un tiempo de reacción de aproximadamente 36 horas, el rendimiento de AES fue de aproximadamente un 33% molar y el rendimiento de EDDS fue de un 100% molar (en función de la etilendiamina de partida).

REIVINDICACIONES

1. Un proceso para preparar una mezcla de dietoxisuccinato del ácido aspártico y un derivado de aminoácido de fórmula general:



10 donde n es 1-10, m es 0 o 1 y R es hidrógeno o un ion de un metal alcalino o alcalinotérreo, que comprende hacer reaccionar maleato con dietanolamina en condiciones alcalinas en presencia de un catalizador lantanoide para formar dietoxisuccinato del ácido aspártico y a continuación añadir ácido aspártico que reacciona con maleato que no ha reaccionado para formar ácido iminodisuccínico, es decir, un derivado de aminoácido de fórmula I donde m es 0, o añadir un derivado de diamina de fórmula general



15 donde n es tal como se ha definido anteriormente, que reacciona con el maleato que no ha reaccionado para formar un derivado de aminoácido de fórmula I donde m es 1 y n es tal como se ha definido anteriormente.

- 15 2. El proceso de acuerdo con la reivindicación 1, donde la cantidad de dietanolamina es subestequiométrica en relación con la cantidad de maleato.
3. El proceso de acuerdo con la reivindicación 2, donde la relación molar de dietanolamina respecto al maleato está comprendida entre 1:3.1 y 1:5.
4. El proceso de acuerdo con la reivindicación 2, donde la relación molar de dietanolamina respecto al maleato está comprendida entre 1:3.5 y 1:4.
- 20 5. El proceso de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1-4 donde el maleato y la dietanolamina se hacen reaccionar durante un periodo de tiempo que convierta al menos un 30% molar de la dietanolamina en dietoxisuccinato del ácido aspártico.
6. El proceso de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1-5, donde la relación molar del catalizador lantanoide respecto al maleato está comprendida entre 1:2.5 y 1:5.
- 25 7. El proceso de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1-5, donde la relación molar del catalizador lantanoide respecto al maleato está comprendida entre 1:3 y 1:4.
8. El proceso de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1-7, donde el catalizador lantanoide es un catalizador de lantano que incluye óxido de lantano (III) y sales de lantano (III), tales como carbonato de lantano, maleato de lantano, nitrato de lantano, cloruro de lantano u octanoato de lantano.
- 30 9. El proceso de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1-8, donde las condiciones alcalinas se obtienen disolviendo anhídrido maleico en agua y añadiendo un compuesto de un metal alcalino o un compuesto de un metal alcalinotérreo tal como un hidróxido o carbonato de un metal alcalino o un hidróxido, carbonato u óxido de un metal alcalinotérreo.
- 35 10. El proceso de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1-9 para preparar una mezcla de dietoxisuccinato del ácido aspártico y ácido iminodisuccínico, que comprende hacer reaccionar maleato con dietanolamina en condiciones alcalinas en presencia de un catalizador lantanoide para formar dietoxisuccinato del ácido aspártico y a continuación añadir ácido aspártico que reacciona con el maleato que no ha reaccionado para formar ácido iminodisuccínico.
- 40 11. El proceso de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1-9 para preparar una mezcla de dietoxisuccinato del ácido aspártico y ácido etilendiaminodisuccínico, que comprende hacer reaccionar maleato con dietanolamina en condiciones alcalinas en presencia de un catalizador lantanoide para formar dietoxisuccinato del ácido aspártico y a continuación añadir etilendiamina que reacciona con maleato que no ha reaccionado para formar ácido etilendiaminodisuccínico.