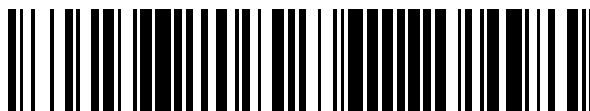


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 547 417**

51 Int. Cl.:

C07C 227/42 (2006.01)

B01J 2/06 (2006.01)

B01J 8/18 (2006.01)

C11D 3/33 (2006.01)

C11D 11/00 (2006.01)

B01J 19/26 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **21.09.2011** **E 11758206 (4)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **29.07.2015** **EP 2621892**

54 Título: **Procedimiento para la producción de un granulado que contiene una o varias sales de agentes complejantes**

30 Prioridad:

27.09.2010 EP 10180031

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

06.10.2015

73 Titular/es:

BASF SE (100.0%)
67056 Ludwigshafen, DE

72 Inventor/es:

BLEI, STEFAN;
SCHÖNHERR, MICHAEL;
WEBER, FRANZ y
BECKER, FRANCOIS

74 Agente/Representante:

CARPINTERO LÓPEZ, Mario

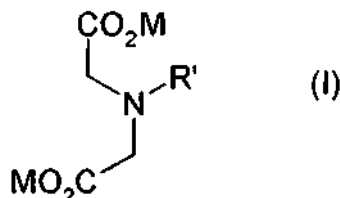
ES 2 547 417 T3

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

Procedimiento para la producción de un granulado que contiene una o varias sales de agentes complejantes

La invención se refiere a un procedimiento para la producción de un granulado que contiene una o varias sales de agentes complejantes de la fórmula general I



así como a un uso de los granulados anteriores.

Los aminopolifosfonatos, policarboxilatos o aminopolicarboxilatos, tal como ácido etilendiaminotetraacético (EDTA), usados frecuentemente como agentes complejantes por ejemplo en agentes de lavado y de limpieza son biodegradables solo en pequeña medida.

Representan una alternativa económica los derivados de ácido glicín-N,N-diacético, tal como el ácido metilglicín-N,N-diacético (MGDA) y sus sales (por ejemplo, las sales de metal trialcalino), que presentan propiedades toxicológicas ventajosas y presentan buena biodegradabilidad. El uso de MGDA y de los derivados de ácido glicín-N,N-diacético relacionados en agentes de limpieza así como sus síntesis están descritos, por ejemplo, en los documentos WO-A 94/029421 o US 5.849.950. Para una producción económica de los derivados de ácido glicín-N,N-diacético se establecen elevados requisitos en cuanto al rendimiento de las diferentes etapas de síntesis y pureza de los productos intermedios aislados.

El MGDA se prepara especialmente mediante reacción de iminodiacetonitrilo con acetaldehído y ácido cianhídrico o de alfa-alanionitrilo con formaldehído y ácido cianhídrico e hidrólisis alcalina del metilglicindiacetonitrilo (MGDN) obtenido como producto intermedio con hidróxido de sodio, obteniéndose la sal trisódica de MGDA. Para conseguir altos rendimientos y purezas de MGDA, se aísla MGDN por regla general como producto intermedio y se usa como sustancia pura en la etapa de hidrólisis posterior.

Resulta problemática en la hidrólisis de alquilglicinonitril-N,N-diacetonitrilos su inestabilidad térmica, especialmente en medio alcalino. A través de la sustitución de alquilo exigente desde el punto de vista estérico se favorecen reacciones de disociación. Por ello, se han desarrollado procedimientos para dar como resultado formas pobres en subproductos de MGDA y sus sales.

Se describe un procedimiento mejorado para la producción de las sales pobres en subproductos de MGDA en el documento WO 2006/120129. Los procedimientos de producción más modernos dan como resultado, en general, aproximadamente del 35 al 40 % en peso de soluciones acuosas, a partir de las cuales se preparan después las sales en forma fluida.

Uno de los procedimientos de modificación conocidos en el estado de la técnica es la transferencia de las soluciones acuosas de este tipo a una torre de aspersión. A este respecto, se generan principalmente polvos amorfos con una humedad residual del orden de, por ejemplo, el 5 % en peso. Si bien son posibles mayores humedades residuales, en cambio son más bien difíciles de generar en una torre de aspersión y además también son no deseadas, puesto que entonces en el almacenaje posterior por el cliente o en el procesamiento pueden producirse grumos de los polvos. También se conoce que un granulado no cuenta con tales inconvenientes y por tanto puede procesarse con menos dificultad. No obstante, la generación de granulado exige una etapa de transformación adicional tras la producción de polvos en la torre de aspersión y resulta, por tanto, relativamente caro. En este paso de transformación adicional se suministra humedad residual adicional al polvo de la torre de aspersión y, mediante el calentamiento y el moldeado en un tiempo de permanencia en el orden de una hora, se granula por una cristalización. Un procedimiento de este tipo está descrito, por ejemplo, en el documento EP-A 08 45 456.

Las sales de agentes complejantes son frecuentemente deseables en forma de grano grueso, ya que esta implica numerosas ventajas, especialmente un comportamiento de flujo mejorado, un manejo más sencillo y una dosificación mejorada.

Un procedimiento especialmente ventajoso para la producción de productos de grano grueso es la granulación de un lecho fluidizado, el denominado lecho de chorro, también conocido como granulación por pulverización de lecho fluidizado. El procedimiento es, por ejemplo, objeto de la tesis de A. Werner: "Wirbelschicht-Sprühgranulation: Prozessoptimierung in der Strahlschicht", septiembre de 2009, BASF SE y Universidad de Stuttgart, Instituto de Ingeniería Mecánica de Procesos.

Los aparatos correspondientes están denominados frecuentemente en la bibliografía especializada y la bibliografía de la patente como aparatos de lecho de chorro y están descritos, por ejemplo, en los documentos DE 10 2005 037 630, DE 10 162 781 o DE 103 22 062.

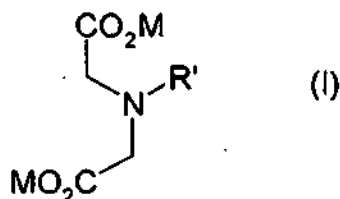
5 No obstante, en estos aparatos no se forma, al contrario que en un lecho fluidizado clásico, ninguna interfase claramente perceptible entre el fluidizado y el espacio de gas situado encima, de manera que se usa para ello el concepto aparato de chorro existente.

10 El documento WO 2009/103822 describe un procedimiento para la producción de granulados fluidos de una o varias sales del ácido metilglicín-N,N-diacético (MGDA) con baja higroscopicidad, en el que se calienta una solución concentrada con un contenido de sólidos en el intervalo entre el 45 y el 70 % y una temperatura entre 50 y 120 °C, preferentemente a 80 °C, y a continuación se somete a una granulación por pulverización mediante la introducción de una corriente de aire con una temperatura de 120 °C o menor (véase D1, reivindicación 1).

15 El artículo especializado de D. Gehrmann: "Trockner" de *Chemie Ingenieur Technik*, volumen 78, n.º 12, páginas 1778-1789, ofrece un resumen de los distintos tipos de secador. En la página 1780, columna 3, se indica el aparato ProCell, un secador de lecho de chorro continuo, como centro del nuevo desarrollo. El aparato presenta un espacio de aire ajustable a través de dos rodillos móviles, que también permiten que un producto que tiende a adherirse se pueda fluidizar.

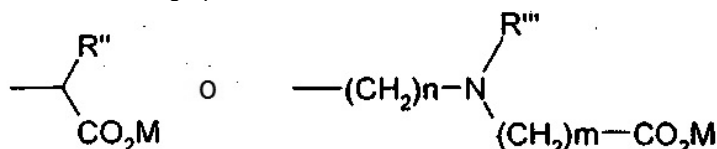
20 Era objetivo de la invención poner a disposición un procedimiento para la producción de granulados de una o varias sales de agentes complejantes con rendimiento espacio-tiempo mejorado y calidad de producto mejorada, especialmente con forma de partícula más compacta y uniforme y con dimensiones derivadas de esta, especialmente mayor densidad aparente, menor sensibilidad a la rotura y mejor fluidez.

El objetivo se consigue mediante un procedimiento para la producción de un granulado que contiene una o varias sales de agentes complejantes de la fórmula general



en la que

25 R' significa hidrógeno o una de las agrupaciones,

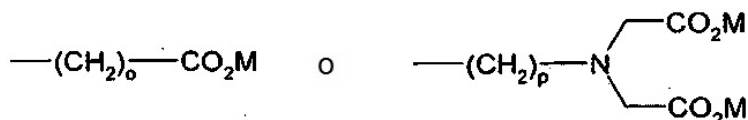


en la que

R'' es hidrógeno, un resto alquilo C₁-C₁₂ o un resto -(CH₂)_q-COOM con q = 1 a 5

n y m son, respectivamente, un número entero de 0 a 5 y

30 R''' es hidrógeno o un resto alquilo C₁-C₁₂ o un resto alquilo C₂-C₁₂, que puede estar sustituido adicionalmente con hasta 5 grupos hidroxilo, o una de las agrupaciones,



35 en la que o y p son, respectivamente, un número entero de 0 a 5, y M, independientemente entre sí, es hidrógeno, metal alcalino, metal alcalinotérreo, amonio o amonio sustituido en las cantidades estequiométricas correspondientes,

- a partir de una solución acuosa de partida que contiene la una o las varias sales de agentes complejantes en una concentración del 10 al 80 % en peso, con respecto al peso total de la solución acuosa de partida,

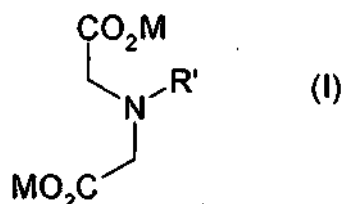
en un aparato de chorro en donde uno o varios chorros de propulsión gaseoso, posicionados de manera central y dirigidos de abajo arriba, del aparato de chorro inducen un movimiento de bucle interno, con la formación de una zona de chorro, en cuyo extremo superior se une una zona fuente que se convierte en una zona de retorno en la zona de pared del aparato de chorro, que de nuevo, en su zona inferior, se convierte en la zona de chorro, donde la solución acuosa de partida se inyecta en el uno o varios chorros de propulsión gaseosos y a este respecto se seca con la obtención del granulado, que se descarga del aparato de chorro.

A través del perfil de flujo definido en el aparato de chorro, con un movimiento de bucle interno, se consigue que los granos de granulado que se forman pasen regularmente por la una o las varias toberas a través de las que se rocía la solución acuosa de partida, de manera que se rocían regularmente en intervalos de tiempo claramente definidos, con la consecuencia de que se llega al crecimiento regular de las capas superpuestas, a la manera de la cáscara de cebolla superpuesta, y por tanto crecen como partículas muy uniformes. Los granulados obtenidos a este respecto presentan excelentes propiedades de producto, especialmente una densidad aparente muy elevada, definida, en el intervalo entre 650 y 1000 kg/m³, especialmente entre 760 y 920 kg/m³, así como una humedad residual definida, exigida para el uso previsto, en el intervalo de aproximadamente 6 a 14 % en peso de agua, especialmente de 11 a 13 % en peso de agua.

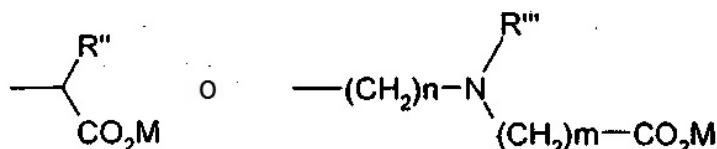
Los granulados de las sales de agentes complejantes anteriores con una humedad residual preferente de > 8 % en peso, especialmente de > 12 % en peso, se adhieren frecuentemente en aparatos de lecho fluidizado estándar, pero pueden prepararse fácilmente en los aparatos de chorro usados de acuerdo con la invención.

Para ello, se parte de una solución acuosa de una o varias sales de agentes complejantes, con una concentración en el intervalo de 10 a 80 % en peso, con respecto al peso total de la solución acuosa. La solución acuosa de partida puede precalentarse preferentemente hasta por debajo del punto de ebullición de la misma.

La una o las varias sales de agentes complejantes se corresponden con la fórmula general



en la que
R' significa hidrógeno o una de las agrupaciones,

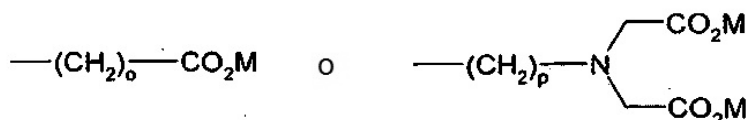


en la que

R'' es hidrógeno, un resto alquilo C₁-C₁₂ o un resto -(CH₂)_q-COOM con q = 1 a 5

n y m son, respectivamente, un número entero de 0 a 5 y

R''' es hidrógeno o un resto alquilo C₁-C₁₂ o un resto alquilo C₂-C₁₂, que puede estar sustituido adicionalmente con hasta 5 grupos hidroxilo, o una de las agrupaciones,



en la que o y p son, respectivamente, un número entero de 0 a 5, y

M, independientemente entre sí, es hidrógeno, metal alcalino, metal alcalinotérreo, amonio o amonio sustituido en las cantidades estequiométricas correspondientes.

Resultan preferentes, a este respecto, los derivados de ácido glicin-N,N-diacético o los derivados de ácido glutamin-N,N-diacético. También resultan preferentes derivados de ácido etilendiaminotriacético o ácido nitrolotriácético.

Resultan especialmente preferentes las sales alcalinas de derivados de ácido glicin-N,N-diacético de ácido metilglicin-N,N-diacético, en lo sucesivo denominado MGDA.

- 5 La solución acuosa de partida se aspira en el chorro de propulsión de un aparato de chorro, se pulveriza a chorro del chorro de propulsión y se seca para obtener el granulado, que se descarga en la zona superior del aparato de chorro.

Según la definición en la tesina de A. Werner señalada anteriormente en la introducción de la descripción, el lecho fluidizado de granulación por pulverización es un procedimiento de formación para producir partículas de grano grueso, monodispersas y casi esféricas, con un tamaño de partícula en el intervalo entre 0,3 mm y 30 mm, que se designan aquí como granulados, a partir de soluciones, suspensiones o fundiciones.

El lecho fluidizado de granulación por pulverización se lleva a cabo en un denominado lecho de chorro, que es una variante especial de un lecho fluidizado. En un lecho fluidizado estándar se fluidifican partículas en las que se insufla gas desde abajo de manera colectiva en una partícula por una base perforada, con numerosas perforaciones (aberturas), en la que se agrupan las partículas.

Por el contrario, la fluidificación se realiza en un denominado lecho de chorro por una o varias aberturas menores de la base del aparato de chorro, sobre la que se inyectan uno o varios chorros de propulsión. Uno o varios chorros de propulsión inducen un movimiento de bucle compasado interno, que también puede denominarse como movimiento circular o movimiento cilíndrico, y que comprende principalmente tres estados o zonas de fluidificación, es decir, una zona de chorro, una zona de fuente y una zona de retorno. En una primera zona o zona de chorro se realiza la aceleración de las partículas sólidas bajo los efectos del chorro de propulsión definido conducido de abajo arriba, en el que las partículas se mueven en esta zona en la dirección de flujo del chorro de propulsión. Correspondientemente, en la zona de chorro predomina un flujo vertical dirigido hacia arriba. En una segunda zona posterior o zona de fuente, las partículas sólidas modifican su dirección de flujo; predomina un flujo transversal. Finalmente, las partículas llegan a una tercera zona o zona de retorno en la zona de pared del aparato de chorro y presentan en ese lugar un movimiento dirigido hacia abajo, hasta que llegan de nuevo al área del chorro de propulsión conducido de abajo arriba y en la primera zona, la zona de chorro, se arrastran de nuevo desde el chorro de propulsión. En la zona de retorno, las partículas se mueven normalmente bajo los efectos de la gravedad.

Como aparato de chorro puede usarse preferentemente un aparato cilíndrico que se estreche de forma cónica en la zona inferior del mismo, en el que se inyecte un chorro de propulsión central desde abajo.

En una forma de realización preferente adicional, puede usarse un aparato de chorro de propulsión con sección transversal rectangular que se estreche en una parte inferior, y en el que estén posicionados de abajo arriba uno o varios chorros de propulsión en la zona del eje central del mismo. Un aparato de este tipo está descrito, por ejemplo, en el documento DE 103 22 062.

Preferentemente, uno o varios chorros de propulsión gaseosos se forman de un gas que está a una sobrepresión en el intervalo de 2 kPa a 0,1 MPa por encima de la presión en el aparato de chorro, que se descomprime a través de una abertura en el aparato de chorro y forma, a este respecto, el chorro de propulsión gaseoso. El chorro de propulsión está formado de un flujo de gas que es preferentemente un gas inerte, especialmente aire. En una forma de realización especialmente preferente del presente procedimiento, se añade en el aparato de chorro separado de la solución acuosa de partida polvo fino cristalino con un diámetro de partícula medio en el intervalo de aproximadamente 1 a 100 µm, preferentemente de aproximadamente 1 a 20 µm, en un sitio en el aparato de chorro que es distinto del sitio en el que se inyecta la solución acuosa de partida.

En una forma de realización ventajosa, el polvo fino cristalino contiene la misma o las mismas sales de agentes complejantes que las que están contenidas en la solución acuosa de partida, o una o varias sales de agentes complejantes distintas de las mismas.

En una forma de realización preferente adicional, la solución acuosa de partida se premezcla con polvo fino cristalino con un diámetro de partícula medio en el intervalo de aproximadamente 1 a 100 µm, preferentemente de aproximadamente 1 a 20 µm para obtener una suspensión, inyectada en la zona inferior del aparato de chorro y aspirada del chorro de propulsión.

También es posible usar aparatos de chorro en cascada, es decir, varios aparatos conectados en serie, como los aparatos configurados descritos anteriormente.

Preferentemente, el flujo de gas que forma el chorro de propulsión tiene una temperatura en el intervalo entre 80 y 450 °C, preferentemente entre 120 y 240 °C.

La temperatura en la zona de chorro, en la zona de fuente y en la zona de retorno está en el intervalo entre 70 y 150 °C.

El tiempo de permanencia en el aparato de chorro está preferentemente entre 1 minuto y 1 hora, especialmente entre 10 minutos y 40 minutos.

- 5 También son objeto de la invención formulaciones que contienen el granulado preparado según el procedimiento anteriormente descrito o las soluciones acuosas del mismo como agentes complejantes para iones de metales alcalinotérreos e iones de metales pesados, en las cantidades habituales para ello, junto con otros componentes habituales de estas formulaciones.

Preferentemente, son formulaciones de detergentes y productos de limpieza.

También es objeto de la invención el uso de los granulados preparados según el procedimiento anteriormente descrito para la producción de aglomerados prensados.

- 10 Los aglomerados prensados se usan preferentemente en productos de limpieza sólidos, que están destinados especialmente para el empleo en lavavajillas.

La invención se explica con más detalle a continuación mediante los ejemplos de realización.

Ejemplo de acuerdo con la invención

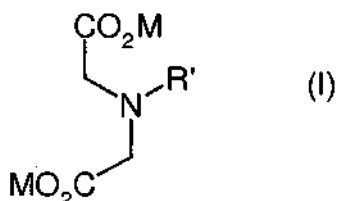
- 15 En un aparato de chorro del tipo ProCell 5 de la empresa Glatt se granuló por pulverización una solución de Trilon M[®] acuosa al 40 % (sal trisódica de metilglicin-N,N-diacético). El aparato de chorro se accionó con un flujo volumétrico de 180 Nm³/h de aire de una temperatura de entrada de 180 °C como chorro de propulsión. En la zona inferior del aparato de chorro se inyectaron 9,5 kg/h de la solución acuosa mediante una tobera de dos sustancias. Como gas de pulverización se usó a este respecto aire comprimido con 0,80 MPa. La temperatura en el aparato de chorro fue de 80 °C.
- 20 En estas condiciones se obtuvo un granulado compacto esférico de manera correspondiente a las imágenes del microscopio electrónico de barrido en la Figura 1. El tamaño de partícula estuvo en el intervalo de 0,4 a 1 mm y el peso específico aparente fue de 900 kg/m³.

Ejemplo comparativo

- 25 Como comparación, se granuló por pulverización la misma solución de Trilon M[®] acuosa al 40 %, pero en un lecho fluidizado. Para ello, se usó un aparato de lecho fluidizado con un diámetro de 300 mm de BASF SE.
- El lecho fluidizado de granulado se accionó con un flujo volumétrico de 205 Nm³/h de aire de una temperatura de entrada de 160 °C. En la zona inferior del lecho fluidizado de granulado se inyectaron 5,3 kg/h de la solución acuosa con una tobera de dos componentes. Como gas de pulverización se usó a este respecto aire comprimido con 0,50 MPa. La temperatura en el lecho fluidizado de granulado fue de 100 °C.
- 30 Bajo estas condiciones, se obtuvo un granulado moldeado irregular correspondiente con imágenes del microscopio electrónico de barrido en la Figura 2. El tamaño de partícula estuvo en el intervalo de 0,4 a 1 mm y el peso específico aparente fue de 750 kg/m³.
- Los experimentos prueban, por tanto, que según el procedimiento de acuerdo con la invención se consiguen una forma de partícula esencialmente más uniforme y un peso específico aparente considerablemente elevado del granulado.
- 35

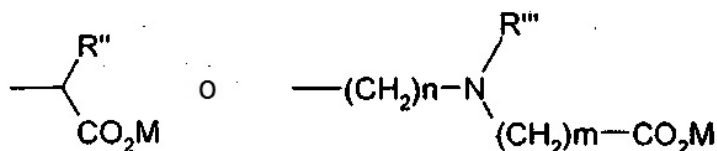
REIVINDICACIONES

1. Procedimiento para la preparación de un granulado que contiene una o varias sales de agentes complejantes de la fórmula general



5 en la que

R' significa hidrógeno o una de las agrupaciones,

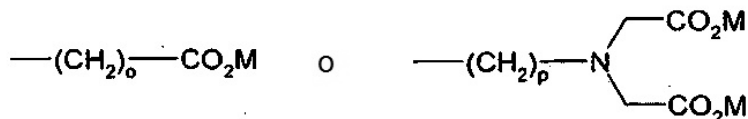


en las que

R'' es hidrógeno, un resto alquilo C₁-C₁₂ o un resto -(CH₂)_q-COOM con q = 1 a 5

n y m son, respectivamente, un número entero de 0 a 5 y

R''' es hidrógeno o un resto alquilo C₁-C₁₂ o un resto alquilo C₂-C₁₂, que puede estar sustituido adicionalmente con hasta 5 grupos hidroxilo, o una de las agrupaciones,



en las que o y p son, respectivamente, un número entero de 0 a 5, y

M, independientemente entre sí, significa hidrógeno, metal alcalino, metal alcalinotérreo, amonio o amonio sustituido en las cantidades estequiométricas correspondientes,

- a partir de una solución acuosa de partida que contiene la una o las varias sales de agentes complejantes en una concentración de 10 a 80 % en peso, con respecto al peso total de la solución acuosa de partida,

en un aparato de chorro en el que uno o varios chorro de propulsión gaseoso, posicionados de manera central y dirigido de abajo arriba, del aparato de chorro, inducen un movimiento de bucle interno, con la formación de una zona de chorro, en cuyo extremo superior se une una zona de fuente que se convierte en una zona de retorno en la zona de pared del aparato de chorro, que de nuevo, en su zona inferior, se convierte en la zona de chorro, donde la solución acuosa de partida se inyecta en el uno o los varios chorros de propulsión gaseosos y a este respecto se seca con la obtención del granulado, que se descarga del aparato de chorro.

2. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1, **caracterizado porque** el aparato de chorro es un aparato cilíndrico que se estrecha de forma cónica en la zona inferior, y en el que se inyecta un chorro de propulsión gaseoso central.

3. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1, **caracterizado porque** el aparato de chorro presenta una sección transversal rectangular que se estrecha en su parte inferior y que presenta uno o varios chorros de propulsión gaseosos posicionados en la zona del eje central del aparato de chorro, dirigidos de abajo arriba.

4. Procedimiento de acuerdo una de las reivindicaciones 1 a 3, **caracterizado porque** el uno o los varios chorros de propulsión gaseosos están formados por un gas que está a una sobrepresión en el intervalo de 2 kPa a 0,1 MPa por encima de la presión en el aparato de chorro, que se descomprime a través de una abertura en el aparato de chorro y forma con ello el chorro de propulsión gaseoso.

5. Procedimiento de acuerdo una de las reivindicaciones 1 a 4, **caracterizado porque** se inyecta la solución acuosa

de partida, a través de una o varias toberas de una o dos sustancias, en la zona inferior del aparato de chorro.

6. Procedimiento de acuerdo una de las reivindicaciones 1 a 5, **caracterizado porque** en el aparato de chorro, separado de la solución acuosa de partida, se añade polvo fino cristalino con un diámetro de partícula medio en el intervalo de aproximadamente 1 a 100 μm , preferentemente de aproximadamente 1 a 20 μm , en un sitio en el
- 5 aparato de chorro que es distinto del sitio en el que se inyecta la solución acuosa de partida.
7. Procedimiento de acuerdo la reivindicación 6, **caracterizado porque** el polvo fino cristalino contiene la misma o las mismas sales de agentes complejantes que las que están contenidas en la solución acuosa de partida, o una o varias sales de agentes complejantes distintas de las mismas.
8. Procedimiento de acuerdo una de las reivindicaciones 1 a 5, **caracterizado porque** la solución acuosa de partida
- 10 y el polvo fino cristalino con un diámetro de partícula medio en el intervalo de aproximadamente 1 a 100 μm , preferentemente de aproximadamente 1 a 20 μm , se premezclan para dar lugar a una suspensión, se inyectan en la zona inferior del aparato de chorro y son aspirados por el chorro de propulsión.
9. Procedimiento de acuerdo una de las reivindicaciones 1 a 8, **caracterizado porque** el flujo de gas que forma el chorro de propulsión tiene una temperatura en el intervalo entre 80 y 450 $^{\circ}\text{C}$, preferentemente entre 120 y 240 $^{\circ}\text{C}$.
- 15 10. Procedimiento de acuerdo una de las reivindicaciones 1 a 9, **caracterizado porque** la temperatura en la zona de chorro, en la zona de fuente y en la zona de retorno está en el intervalo entre 70 y 150 $^{\circ}\text{C}$.
11. Procedimiento de acuerdo una de las reivindicaciones 1 a 10, **caracterizado porque** el tiempo de permanencia medio del granulado en el aparato de chorro está entre 1 minuto y 1 hora, preferentemente entre 10 minutos y 40 minutos.

20

Figura 1

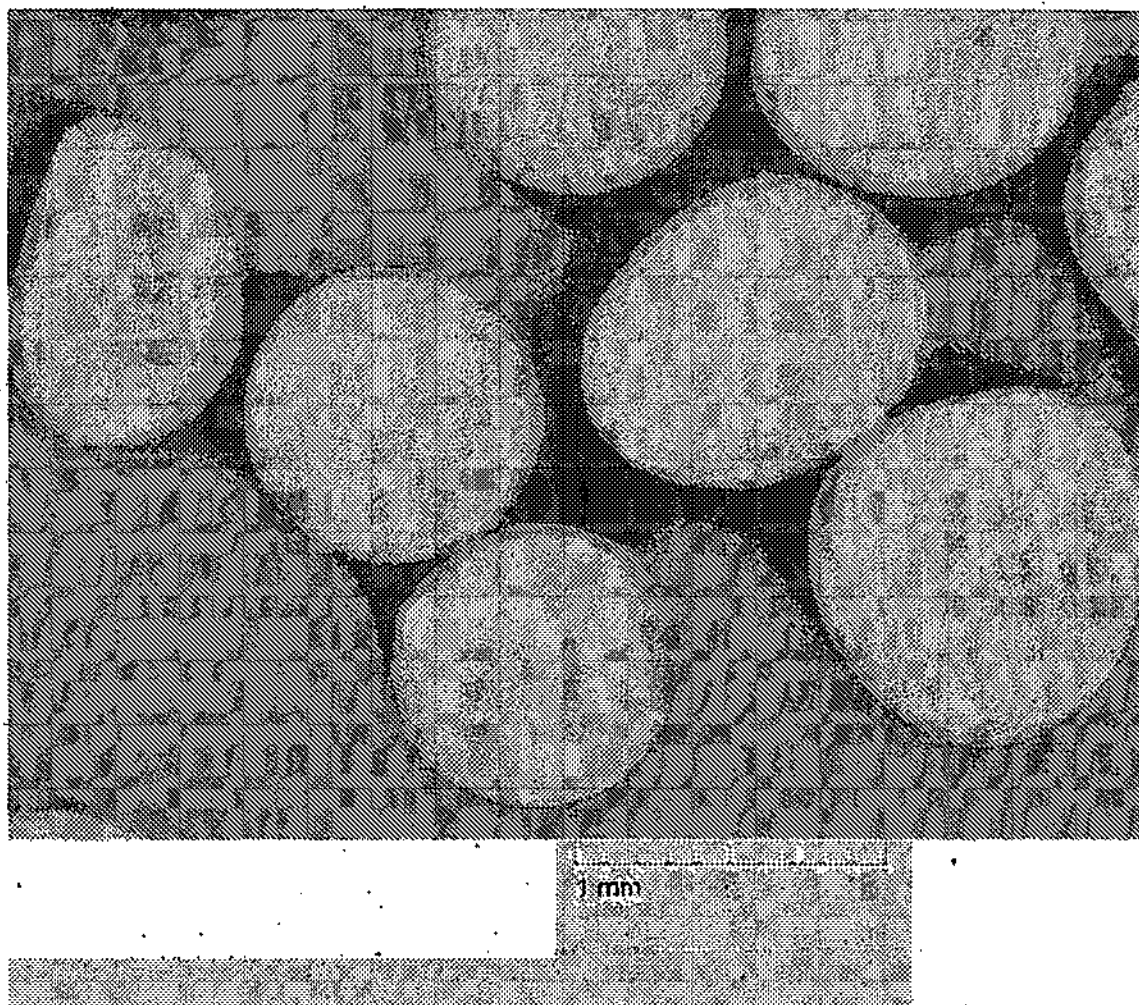


Figura 2

