



363123

MEMORIA DESCRIPTIVA

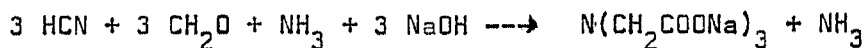
de una Patente de Invención a nombre de:
KNAPSACK AKTIENGESELLSCHAFT, de naciona-
lidad alemana, domiciliada en Knapsack bei
Köln (Alemania); por: "PROCEDIMIENTO PARA
LA FABRICACIÓN DE SALES ALCALINAS DE ÁCI-
DOS AMINOPOLICARBOXÍLICOS".

-----ooo000ooo-----

SECCION TECNICA
CLASIFICACION I.P.C.
CLASE C 07
SUBCLASE C

El invento se refiere a un procedimiento para la fabri-
cación de sales alcalinas de ácidos aminopolicarboxílicos,
como, por ejemplo, del ácido nitrilotriacético o del ácido eti-
lendiaminotetracético y similares, mediante el tratamiento de
5 los nitrilos correspondientes, por lo menos, con cantidades es-
tequiométricas de álcali a elevada temperatura.

En la patente alemana 1 197 092 se describe un proce-
dimiento de una etapa para la obtención de sales trialcalinas
del ácido nitrilotriacético, que se caracteriza por la adición
10 de una mezcla acuosa de ácido cianhídrico y formaldehído, esta-
bilizada con ácido mineral, a una solución acuosa de hidróxido
alcalino y amoníaco bajo minucioso control de la temperatura y
que puede reproducirse por la siguiente ecuación:



15 La adición de la mezcla estabilizada de ácido cianhí-



drico y formaldehido a la solución acuosa de hidróxido alcali-
no y amoníaco se efectúa en el espacio de 2 a 4 horas, ascen-
diendo primero la temperatura de la solución preparada a -5° a
 $+5^{\circ}$ y subiendo paulatinamente, en el curso de la reacción, a
5 unos 100°C . Para evitar una coloración inconveniente del produc-
to de reacción, se propone el empleo de un exceso de ácido
cianhídrico frente al formaldehido; pero, a pesar de ello, no
puede renunciarse a someter al producto obtenido a una opera-
ción de depuración especial para la decoloración, operación
10 que consiste en el tratamiento del producto con peróxido de
hidrógeno al 35% y, acto seguido, con carbón activo. Como quie-
ra que el procedimiento anterior ha de desarrollarse en una
etapa, el producto final obtenido se impurifica forzosamente
con los productos adicionales indeseables que se originan du-
15 rante la reacción del ácido cianhídrico, del formaldehido y
del amoníaco, lo que representa otro inconveniente de este pro-
cedimiento.

En la patente norteamericana 3 183 262 se describe
otro procedimiento para obtener sales trialcalinas del ácido
20 nitrilotriacético, que consiste en hacer reaccionar el nitrilo-
triacetonitrilo con una cantidad estequiométrica de hidróxido
sódico en una solución acuosa que contiene nitrilo triacetato
sódico, registrando siempre esta última un contenido de 15 a
20% de hidróxido sódico libre. La sal que se produce, durante
25 la reacción de saponificación, de la solución alcalina, se se-
para y se lava con una solución acuosa saturada de nitrilo tria-
cetato sódico para dejarla libre de álcalis. Tanto el agua ma-
dre que se produce durante la fabricación de la sal como la del
proceso de lavado se utiliza para la obtención de nuevos prepa-



rados. Es necesario el mantenimiento constante de un medio alcalino en la mezcla de reacción para producir la precipitación de la sal sódica del ácido nitrilotriacético a partir de la fase acuosa. Aunque el procedimiento citado permite obtener una sal cristalizada relativamente pura, este grado de pureza tiene que obtenerse a costa de un prolijo procedimiento en varias fases. Además, también debe considerarse una desventaja de este procedimiento la del mantenimiento en ciclo constante de grandes cantidades de agua madre.

10 Por último, en el informe BIOS 2326 se describe un procedimiento para la obtención de sales trialcalinas del ácido nitrilotriacético que consiste en la reacción de nitrilotriacetoneitrilo con un exceso estequiométrico de hidróxido sódico en fase acuosa a una temperatura de 90 a 100°C. Para la depuración y decoloración de la solución de reacción producida, se trata primero la misma con hipoclorito sódico y, después, con carbón activo. Por último, se neutraliza el exceso de álcali de la solución de reacción añadiendo CO_2 y se obtiene la sal sódica del ácido nitrilotriacético por desecación por pulverización de la solución con un grado de pureza del 85 al 92%. Pero tampoco con este procedimiento puede renunciarse a una depuración suplementaria del producto bruto obtenido, con lo que se perjudica la rentabilidad del procedimiento.

25 Aunque la saponificación de nitrilos del ácido aminopolicarboxílico, como, por ejemplo, del nitrilotriacetoneitrilo con hidróxidos alcalinos y la subsiguiente formación de sal, es un proceso químico relativamente fácil de realizar, con los procedimientos conocidos hasta ahora no era posible obtener produc-



tos en bruto no teñidos que no precisaran de depuración alguna.

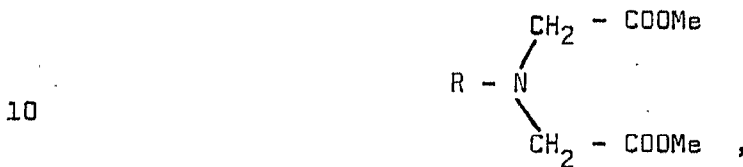
5 Durante el desarrollo del procedimiento descrito en el invento se comprobó que los grupos nitrilo de los nitrilos del ácido aminopolicarboxílico, durante la saponificación y formación de sal con hidróxidos alcalinos, quedaban sujetos a una condensación con un tinte parduzco del producto de reacción, cuando en un punto discrecional de la mezcla de saponificación existían cantidades sub-estequiométricas de hidróxido alcalino. El producto de reacción teñido tiene que ser liberado de las impurezas mediante costosos procedimientos de blanqueo y de absorción. En cambio, con el presente invento puede renunciarse a los mencionados procedimientos de depuración.

15 El procedimiento descrito en el invento para la producción de sales alcalinas de ácidos aminopolicarboxílicos mediante la reducción de los correspondientes nitrilos del ácido carboxílico con álcali acuoso a elevada temperatura, consiste en obtener una suspensión del nitrilo del ácido aminopolicarboxílico en una solución acuosa, por lo menos del 30% en peso, de hidróxido alcalino, que contenga, como mínimo, cantidades estequiométricas de hidróxido alcalino, colocar esta suspensión en un recipiente de reacción mantenido a una temperatura de 60 a 150°C y mediante una intensa agitación, así como también, si es preciso, mediante el empleo de presión, iniciar y continuar la formación de sal, regulando de forma tal la velocidad de transporte de la suspensión en el recipiente de reacción, que la mezcla de reacción en viva ebullición no se levante por encima de la zona de una buena mezcla y el amoníaco originado durante la reacción, así como el agua existente en el recipiente sean eva-

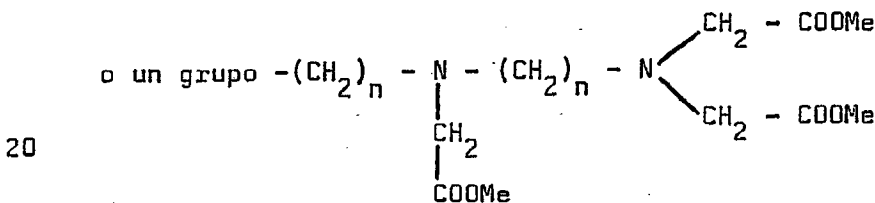
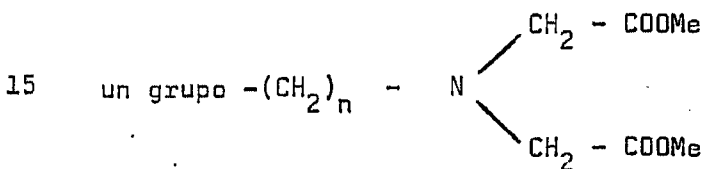


cuados a través de los calores de la reacción de una manera constante de la cámara de reacción pero en una medida tal que durante el desarrollo de la reacción penetre siempre a través de la mezcla el agua o el vapor de agua, evaporándose hasta que el producto de reacción alcance una sequedad idónea.

Una forma preferida de desarrollo del procedimiento citado en el invento consiste en la obtención de sales alcalinas de ácidos aminopolicarboxílicos de la fórmula general:



en donde R indica un resto de alquilo de 1 - 18 átomos C, un grupo $-CH_2 - COOMe$,



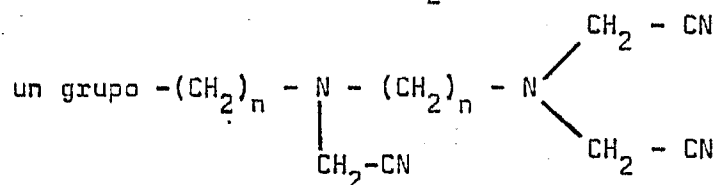
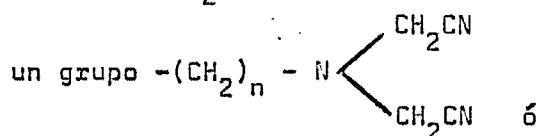
n recibe un número de 1 a 6 y Me designa a un metal alcalino, siendo producto de partida un nitrilo del ácido aminopolicarboxílico de fórmula general:





en donde R₁ indica un resto de alquilo de 1 a 18 átomos C,

un grupo -CH₂ - CN,



recibiendo n un número de 1 a 6.

10

Merece especial atención el procedimiento citado en el invento por utilizar nitrilotriacetónitrilo, etilendiaminotetracetónitrilo, estearilamina-N-diacetonitrilo o Bis-(β-aminoetilo)-amino-N-pentaacetónitrilo como material de partida, ya que los ácidos carboxílicos resultantes o sus sales alcalinas son, como ya se sabe, valiosos productos técnicos. Para la obtención de sales alcalinas se utilizan preferentemente como base los hidróxidos sódico o potásico en forma de una solución acuosa al 30-50% en peso.

15

20

Si hubiere lugar, la viscosidad de la mezcla de partida puede incrementarse con la adición de la sal alcalina a obtener al ácido aminopolicarboxílico en una cantidad hasta un 100% en peso, referida a la cantidad del nitrilo empleado. De acuerdo con las condiciones de la reacción, la solución, al principio viscosa, se transforma en el curso de la reacción y al cabo de 5 a 30 minutos, en una pasta cristalina y, finalmente, en un polvo sólido blanco y seco.

25

Otra forma preferida de ejecución del procedimiento citado en el invento consiste en mantener el recipiente de reacción a una temperatura de 80 a 120°C durante el desarrollo de la



reacción. Las temperaturas de funcionamiento superiores a 120°C, permiten, evidentemente, unos tiempos de reacción más cortos; pero dan lugar a productos de una coloración más intensa. Por el contrario, cuando se mantiene la temperatura entre 80 y 120°C, se obtienen productos sin teñir que no precisan una depuración especial. Las variaciones deseables de la temperatura en el recipiente de reacción pueden verificarse fácilmente alterando la presión de funcionamiento y el producto que se obtiene al fin de la reacción puede estar impurificado por indicios de amoníaco, los cuales pueden eliminarse con la aplicación momentánea de vapor de agua, aire o gases inertes como nitrógeno, etc., en el recipiente de reacción o mediante el lavado de la mezcla de reacción.

Para el desarrollo del procedimiento citado en el invento se ha comprobado que están indicados, como recipientes de reacción idóneos, amasadores doble Z, mezcladoras de paletas, molinos de bolas, mezcladoras de husillo mono-axiles y bi-axiles y otras similares.

En caso de fabricación de sales alcalinas del ácido nitrilotriacético, el polvo blanco producido tiene la constitución de un monohidrato. El producto está prácticamente seco al terminar la reacción y no se aglomera cuando se conserva en recipientes. Mediante la determinación analítica del contenido en nitrógeno y de la capacidad de formación de compuestos, se ha comprobado que con este procedimiento el transporte del nitrilo del ácido aminopolicarboxílico a las sales alcalinas de los ácidos carboxílicos correspondientes, discurre de forma cuantitativa.

Con el presente invento se enriquece el actual nivel de



la técnica por el hecho de que permite obtener, en una sola fase, a partir de un nitrilo del ácido aminopolicarboxílico, sales alcalinas de los correspondientes ácidos carboxílicos, con un ahorro de energía, sin necesidad de depuración y decoloración especiales ni secado de los productos, los cuales se obtienen directamente en forma sólida.

Ejemplo 1:

En una amasadora doble Z, cuya camisa calefactora se había calentado a 95°C, se mantuvo por espacio de 15 minutos, mientras se agitaba intensamente una mezcla, fabricada a la temperatura ambiente, de 402 gramos o 3 moles de nitrilotriacetoni-
10 nitrilo de un tamaño del grano de $< 90 \mu$ y de 1200 gramos o 9 moles de sosa cáustica al 30%. La adición de la mezcla se efectuó de forma tal que la mezcla de reacción espumante no ascendiera sobre la zona de un buen entremezclado. Al cabo de 20 minutos,
15 se obtuvo un polvo incoloro, esencialmente seco, que, en caso de necesidad, puede secarse más en la amasadora a temperatura elevada. El contenido, analíticamente determinado, en sal trisódica del ácido nitrilotriacético ($\text{Na}_3\text{NTE} \cdot \text{H}_2\text{O}$) en el polvo ascendió a 96,4%.

Ejemplo 2:

Se procedió como en el ejemplo 1; pero, con el fin de aumentar la viscosidad, se agregaron a la mezcla de partida 136 g. o 0,5 moles de la sal trisódica del ácido nitrilotriacético en forma del monohidrato ($\text{Na}_3\text{NTE} \cdot \text{H}_2\text{O}$). El polvo incoloro
25 obtenido, vuelto a secar, contiene un 99,5% de $\text{Na}_3\text{NTE} \cdot \text{H}_2\text{O}$.

**POOR
QUALITY**



Ejemplo 3:

Se procedió como en el ejemplo 2; pero la temperatura de la camisa de la amasadora doble Z se elevó a 120°C. El producto obtenido, casi incoloro, contiene un 97,4% de $\text{Na}_3\text{NTE} \cdot \text{H}_2\text{O}$.

Ejemplo 4:

5

Se procedió como en el ejemplo 1; pero, para aumentar la viscosidad, se añadieron a la mezcla de partida 275 g. o 1 mol de Na_3NTE . Además, se utilizó un nitrilotriacetoniitrilo de un tamaño del grano hasta 0,3 mm. El polvo incoloro obtenido contiene un 98% de $\text{Na}_3\text{NTE} \cdot \text{H}_2\text{O}$.

10

Ejemplo 5:

Se procedió como en el ejemplo 1; pero se emplearon 9,5 moles de sosa cáustica, así como 198,5 g. o 0,75 moles de $\text{Na}_3\text{NTE} \cdot \text{H}_2\text{O}$ en la mezcla de partida y, además, la reacción se llevó a cabo a una temperatura en la camisa calefactora de la amasadora de 118°C. El polvo incoloro obtenido contiene un 98% de $\text{Na}_3\text{NTE} \cdot \text{H}_2\text{O}$.

15

Ejemplo 6:

En una amasadora doble Z, cuya camisa calefactora se calentó a una temperatura de 120°C, se colocaron 600 g. o 4,5 moles de lejía de sosa al 30% y acto seguido, se agregó una mezcla preparada a la temperatura ambiente, de 402 g. o 3 moles de nitrilotriacetoniitrilo de un tamaño del grano de 0,1 a 0,3 mm y 600 g. de lejía de sosa al 30% en 3 porciones, agitan-

20



do intensamente, de forma que no aumentara la formación de espuma de la mezcla de reacción. Se obtuvo un producto de color amarillo pálido con un contenido del 95,8% en $\text{Na}_3\text{NTE} \cdot \text{H}_2\text{O}$.

Ejemplo 7:-

5 En una amasadora doble Z, cuya camisa calefactora se había calentado a una temperatura de 85°C , se colocó una mezcla de 402 g. o 3 moles de nitrilotriacetoni-
trilo de un tamaño del grano $\approx 90\mu$, 900 g. o 9 moles de lejía de sosa al 40% y 416 g. o 1,5 moles de $\text{Na}_3\text{NTE} \cdot \text{H}_2\text{O}$, en porciones, en el espacio de 17
10 minutos y agitando intensamente. Al cabo de 30 minutos, se obtuvo un polvo casi incoloro, que registró un contenido en $\text{Na}_3\text{NTE} \cdot \text{H}_2\text{O}$ del 96%.

Ejemplo 8:

15 Se mezclaron 402 g. ó 3 moles de nitrilotriacetoni-
trilo y 1260 g. ó 9 moles de lejía potásica al 40% y, acto se-
guido, se colocaron, por porciones, en una amasadora en la que la temperatura de la camisa calefactora se mantenía a 90°C y se agitó intensamente. Al cabo de 15 minutos, habían terminado, cuantitativamente, la saponificación y la formación salina y el
20 fluido viscoso producido se transformó, al cabo de unas 2 horas, en un producto sólido cristalino.

Ejemplo 9:

En una amasadora doble Z, cuya camisa calefactora se había calentado a 125°C , se colocó una mezcla de 432 g. o



2 moles de etilenodiaminotetracetónitrilo y 1100 g. o 8,25 moles de una lejía de sosa al 30% en peso, en un espacio de 45 minutos y agitando intensamente. La adición de la mezcla se efectuó de forma que la mezcla de reacción espumante no sobresaliera sobre la zona de un buen entremezclado. Antes de terminar la reacción, se añadió momentáneamente vapor de agua a la mezcla de reacción para eliminar los vestigios de amoníaco. Al cabo de 90 minutos de tiempo de reacción, se obtuvo, como producto de la misma, un polvo seco e incoloro, cuyo contenido en tetracetato de tetrasodioetilenodiamina ascendía a un 98% en peso.

NOTA

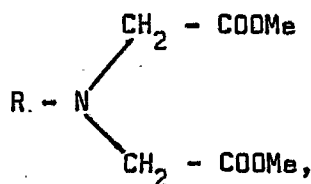
Se reivindica como nuevo y de propia invención:

1.- Procedimiento para la fabricación de sales alcalinas de ácidos aminopolicarboxílicos por reacción de los correspondientes nitrilos del ácido carboxílico con álcali acuoso a elevada temperatura, caracterizado por el hecho de que se obtiene una suspensión del nitrilo del ácido aminopolicarboxílico en una solución acuosa de un mínimo del 30% en peso de hidróxido alcalino que, como mínimo, contiene cantidades estequiométricas de hidróxido alcalino, esta suspensión se coloca en un recipiente de reacción que se mantiene a una temperatura de 60 a 150°C y mediante una agitación intensa y, si es preciso, utilizando presión, se inicia la formación de sal y se continúa la misma, regulando de forma tal la velocidad de transporte de la suspensión en el recipiente de reacción, que la mezcla, que reacciona

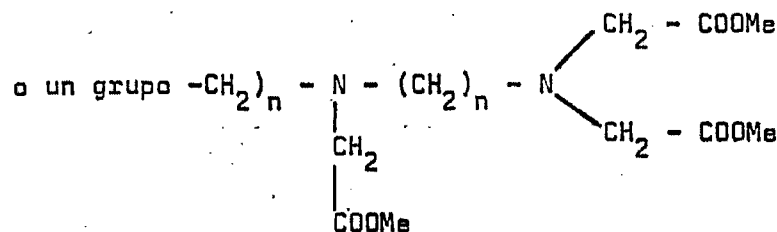
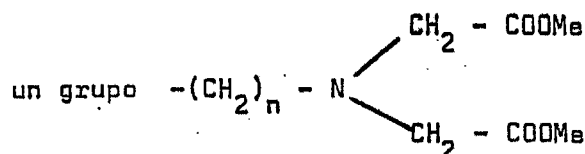


vivamente y se hincha, no se levante por encima de la zona de un perfecto entremezclado y que el amoníaco que se forma durante la reacción, así como el agua existente en el recipiente, sean evacuados de una manera continua, esencialmente por el calor de la reacción; pero, en cualquier caso, en forma tal del citado recipiente, que durante el desarrollo de la reacción penetre siempre agua o vapor de agua a través de toda la mezcla de reacción hasta que el producto de la reacción se evapore hasta quedar aproximadamente seco.

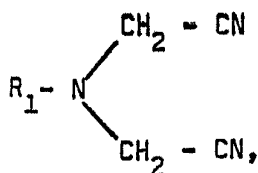
2.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado por el hecho de que, para la obtención de sales alcalinas de ácidos aminopolicarboxílicos de la fórmula general:



en donde R representa un resto de alquilo de 1 a 18 átomos C, un grupo $-\text{CH}_2 - \text{COOMe}$,

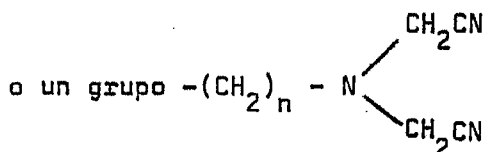


en donde n recibe la numeración 1 a 6 y Me indica un metal alcalino y, como material de partida, se cuenta con un nitrilo del ácido aminopolicarboxílico de la fórmula general:

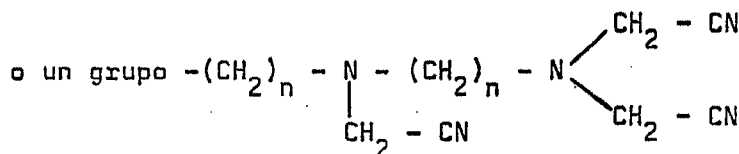


5 en donde R_1 representa o bien un resto de alquilo de 1 a 18 átomos C,

o un grupo $-\text{CH}_2 - \text{CN}$



10



en donde n recibe una numeración de 1 a 6.

15

3.- Procedimiento según las reivindicaciones 1 ó 2, caracterizado por el hecho de que, como nitrilo del ácido aminopolicarboxílico, se utiliza nitrilotriacetnitrilo, etilendiaminotetracetnitrilo, bis- (β -aminoetilo)-amino-N-pentacetnitrilo o estearilamina-N-diacetnitrilo.

20

4.- Procedimiento según las reivindicaciones 1 - 3, caracterizado por el hecho de que, como hidróxido alcalino se utilizan los hidróxidos sódico o potásico.

5.- Procedimiento según las reivindicaciones 1 - 4, caracterizado por el hecho de que se emplea una solución de hidróxido alcalino al 30-50% aproximadamente en peso.

25

6.- Procedimiento según las reivindicaciones 1 - 5, caracterizado por el hecho de que la viscosidad de la mezcla de partida se incrementa por la adición de la sal alcalina a obtener



del ácido aminopolicarboxílico en una cantidad de hasta un 100% en peso referida a la cantidad de nitrilo empleada.

7.- Procedimiento según las reivindicaciones 1 - 6, caracterizado por el hecho de que el recipiente de reacción se mantiene a una temperatura de 80 a 120°C, aproximadamente.

8.- Procedimiento según las reivindicaciones 1 - 7, caracterizado por el hecho de que los vestigios de amoníaco del producto de la reacción, se eliminan mediante la introducción momentánea de vapor de agua, aire o un gas inerte en el recipiente de reacción.

9.- Procedimiento según las reivindicaciones 1 - 8, caracterizado por el hecho de que, como recipiente de reacción, se utiliza una amasadora doble Z, una mezcladora de paletas, un molino de bolas o una mezcladora de husillo mono-axil o bi-axil.

10.- "PROCEDIMIENTO PARA LA FABRICACIÓN DE SALES ALCALINAS DE ÁCIDOS AMINOPOLICARBOXÍLICOS".

Tal como se describe y reivindica en la presente Memoria Descriptiva, que consta de catorce hojas escritas a máquina por una sola cara.

Madrid, 30 de Enero de 1.969

A handwritten signature in cursive script, appearing to read 'J. J. J.' or similar, with a horizontal line underneath.