

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 807 630**

51 Int. Cl.:

C07C 227/18 (2006.01)

C07C 229/16 (2006.01)

C07C 229/36 (2006.01)

C11D 3/33 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **01.03.2016 PCT/EP2016/054329**

87 Fecha y número de publicación internacional: **15.09.2016 WO16142220**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **01.03.2016 E 16707133 (1)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **06.05.2020 EP 3268347**

54 Título: **Mezclas de agentes quelantes y procedimiento de fabricación de dichas mezclas**

30 Prioridad:

11.03.2015 EP 15158581

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

23.02.2021

73 Titular/es:

**BASF SE (100.0%)
Carl-Bosch-Strasse 38
67056 Ludwigshafen am Rhein, DE**

72 Inventor/es:

**FRANZKE, CONSTANZE;
JAEKEL, FRANK y
SUELING, CARSTEN**

74 Agente/Representante:

GONZÁLEZ PECES, Gustavo Adolfo

ES 2 807 630 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

Mezclas de agentes quelantes y procedimiento de fabricación de dichas mezclas

La presente invención está dirigida a las mezclas que comprenden

5 (A) Del 90 al 99,9% en peso de una mezcla de enantiómeros L y D del ácido metilglicildiacético (MGDA) o de sus respectivas sales de mono-, di- o -tri metales alcalinos o de mono-, di- o triamonio, dicha mezcla contiene predominantemente el respectivo enantiómero L con un exceso enantiomérico (ee) del orden del 10 al 99%, y

(B) en total 0,1 a 10 % en peso del derivado del ácido diacético de al menos un aminoácido seleccionado de valina, leucina, isoleucina y tirosina, como ácidos libres o respectivas sales mono, di- o trial metales alcalinos o mono, di- o triamonio,

10 porcentajes que se refieren a la suma de (A) y (B).

Los agentes quelantes como el ácido metilglicildiacético(MGDA) y sus respectivas sales metálicas alcalinas son útiles secuestradores de iones metálicos alcalinotérreos como el Ca^{2+} y el Mg^{2+} . Por ello, se recomiendan y utilizan para diversos fines, como los detergentes para lavado de ropa y para formulaciones de lavado automático de vajillas (ADW), en particular para los denominados detergentes para lavado de ropa sin fosfatos y las formulaciones ADW sin fosfatos. Para el sumisito de dichos agentes quelantes, en la mayoría de los casos se aplican sólidos como gránulos o soluciones acuosas.

Los gránulos y polvos son útiles porque la cantidad de agua suministrada puede ser mínima, pero para la mayoría de los procedimientos de mezcla y formulación se requiere un paso de disolución adicional.

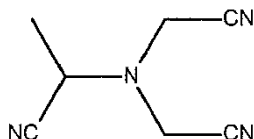
20 Muchos usuarios industriales desean obtener agentes quelantes en soluciones acuosas lo más concentradas posible. Cuanto más baja es la concentración del agente quelante solicitado, más agua se suministra. Dicha agua aumenta los costos de transporte, y tiene que ser eliminada más tarde cuando el MGDA va a ser incorporado en un producto sólido. Aunque se pueden fabricar y almacenar a temperatura ambiente soluciones de sal trisódica racémica MGDA de aproximadamente el 40% en peso, las soluciones locales o temporalmente más frías pueden provocar la precipitación de MGDA, así como la nucleación por impurezas. Dichas precipitaciones pueden dar lugar a incrustaciones en tuberías y contenedores, y/o a impurezas o falta de homogeneidad durante la formulación.

25 Se puede intentar aumentar la solubilidad de los agentes quelantes añadiendo un agente solubilizante, por ejemplo un polímero que aumente la solubilidad o un tensioactivo. Sin embargo, muchos usuarios desean ser flexibles con su propia formulación de detergente y desean evitar los aditivos poliméricos o tensioactivos en el agente quelante.

30 Pueden considerarse aditivos que pueden mejorar la solubilidad de los respectivos agentes quelantes, pero esos aditivos no deben afectar negativamente a las propiedades del respectivo agente quelante. Sin embargo, muchos aditivos tienen un efecto negativo o limitan la flexibilidad para formulaciones posteriores.

35 Se ha encontrado además que algunas muestras de MGDA contienen muchas impurezas que pueden limitar su aplicabilidad en campos como los detergentes para lavado de ropa y los ADW. Esas impurezas se atribuyen a veces a una coloración desfavorable, especialmente a un valor de pH inferior a 10, y a un comportamiento olfativo que a veces acompaña al MGDA y a otros agentes quelantes; véanse, por ejemplo, los ejemplos comparativos del documento US 7.671.234.

El documento US 7.671.234 revela una saponificación mejorada de la GNAM,



Aunque el documento US 7.671.234 muestra mejoras, se desea una mejor coloración y comportamiento olfativo.

40 El documento WO 2012/150155 revela la mejora de la solubilidad del L-MGDA puro, en comparación con el MGDA racémico. Sin embargo, es tedioso hacer MGDA y evitar cuidadosamente cualquier racemización. Aunque es muy posible sintetizar el MGDA racémico y separar el isómero D, tal método resultaría en la eliminación del 50% del rendimiento o más.

En el documento JP 2000-26890 A, se revelan mezclas de MGDA y ácido diacético serínico.

45 En el documento WO 2011/100344, se revelan las composiciones de detergentes que contienen un carbonato de metal, un citrato de metal y MGDA y/o GLDA en ciertas proporciones.

Se ha encontrado además que el MGDA racémico muestra cierta intolerancia frente a las bases fuertes, como el hidróxido de sodio. Esto limita su utilidad en ciertas aplicaciones como los productos de limpieza industriales e institucionales que en muchos casos contienen cantidades significativas de bases fuertes, como el hidróxido de potasio o el hidróxido de sodio.

5 Por lo tanto, el objetivo de la presente invención es proporcionar soluciones acuosas altamente concentradas de agentes quelantes como el MGDA que sean estables a temperaturas en el intervalo de cero a 50°C, sin la adición de tensioactivos o polímeros orgánicos. Además, el objetivo de la presente invención es proporcionar agentes quelantes que muestren una mejor tolerancia a bases fuertes, como el hidróxido de potasio sólido o el hidróxido de sodio sólido. Además, un objetivo de la presente invención es proporcionar un método para la fabricación de
10 soluciones acuosas altamente concentradas de agentes quelantes como MGDA que sean estables a temperaturas en el intervalo de cero a 50°C. Ni tal método como tampoco tal solución acuosa debería requerir el uso de aditivos que afecten negativamente a las propiedades del agente quelante respectivo. En particular, no deberían ser necesarios ni polímeros orgánicos ni sales de ácidos orgánicos para estabilizar tales soluciones.

15 En consecuencia, se han encontrado las mezclas definidas anteriormente que pueden convertirse en las soluciones acuosas que resuelvan los problemas anteriores. Las mezclas inventivas definidas anteriormente muestran una solubilidad mejorada en agua, en comparación con la mezcla racémica de MGDA, y casi la misma o la misma o preferentemente una solubilidad mejorada en agua, en comparación con el enantiómero-L puro de MGDA, pero son más fáciles de fabricar.

Los componentes de las mezclas inventivas se explicarán con más detalle a continuación.

20 Las mezclas de invención comprenden

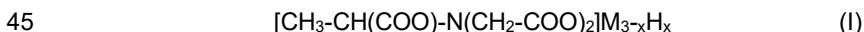
(A) del 90 a 99,9 % en peso, preferentemente del 95 a 99,5% en peso de una mezcla de enantiómeros-L y D del ácido metilglicildiacético(MGDA) o su respectivas sales de mono-, di- o tri metales alcalinos o de mono-, di- o triamonio, dicha mezcla conteniendo predominantemente el respectivo enantiómero-L con un exceso enantiomérico (ee) en el intervalo de 10 a 99 %, en adelante también llamado "agente complejante (A)" o "componente (A)" o en resumen "(A)",
25

(B) en total 0,1 a 10 % en peso, preferentemente 0,5 a 5 % en peso del derivado del ácido diacético de al menos un aminoácido seleccionado de la valina, leucina, isoleucina y tirosina, como ácidos libres o las respectivas sales de mono-, di- o tri metales alcalinos o de mono-, di- o triamonio, en adelante también llamado "agente complejante (B)" o "componente (B)" o en resumen "(B)", porcentajes que se refieren a la suma de (A) y (B).
30

En una realización preferente, las mezclas inventivas comprenden del 90 al 99,9% en peso, preferentemente del 95 al 99,5% en peso de una mezcla de enantiómeros L- y D del ácido metilglicindiacético (MGDA) y en total del 0,1 al 10% en peso, preferentemente del 0,5 al 5% en peso de una mezcla de enantiómeros del ácido valina diacético o en cada caso las respectivas sales de mono-, di- o tri metales alcalinos o de mono-, di- o triamonio.

35 El término sales de amonio, tal como se utiliza en la presente invención, se refiere a las sales con al menos un catión que lleva un átomo de nitrógeno que está permanente o temporalmente cuaternizado. Entre los ejemplos de cationes que contienen al menos un átomo de nitrógeno que está permanentemente cuaternario se incluyen el tetrametilamonio, el tetrametilamonio, el dimetildietilamonio y el n-alkil C₁₀-C₂₀ trimetilamonio. Entre los cationes que contienen al menos un átomo de nitrógeno que está temporalmente cuaternario figuran las aminas y el
40 amonio protonados, como el monometilamonio, el dimetilamonio, el trimetilamonio, el monoetilamonio, el dietilamonio, el trietilamonio, el 2-hidroxiethylamonio de n-alkil C₁₀-C₂₀ dimetilamonio, el bis(2-hidroxiethyl) amonio, el tris(2-hidroxiethyl)amonio, el N-metil 2-hidroxiethylamonio, el N,N-dimetil-2-hidroxiethylamonio y, especialmente, el NH₄⁺.

En una realización de la presente invención, el componente (A) es una mezcla de los enantiómeros L y D de moléculas de fórmula general (I)



en la que

x está en el intervalo de cero a 0,5, preferiblemente de cero a 0,25,

M se selecciona de entre amonio, sustituido o no sustituido, y potasio y sodio y sus mezclas, preferentemente el sodio.
50

Los componentes preferentes (A) son las sales tri de metales alcalinos de MGDA como las sales de tripotasio y aún más preferentes son las sales trisódicas.

En una realización de la presente invención, el exceso enantiomérico del respectivo enantiómero-L del componente (A) está en el intervalo del 10 al 99%, preferentemente en el intervalo del 12,5 al 85% y aún más preferente hasta el 75%.

5 En las realizaciones en las cuales el componente (A) comprende dos o más compuestos, el ee se refiere al exceso enantiomérico de todos los enantiómeros L presentes en el componente (A) en comparación con todos los isómeros D del componente (A). Por ejemplo, en los casos en que está presente una mezcla de la sal di- y trisódica de MGDA, la ee se refiere a la suma de la sal disódica y la sal trisódica de L-MGDA con respecto a la suma de la sal disódica y la sal trisódica de D-MGDA.

10 El exceso enantiomérico puede determinarse midiendo la polarización (polarimetría) o preferiblemente mediante cromatografía, por ejemplo mediante HPLC con una columna quirál, por ejemplo con una o más ciclodextrinas como fase inmovilizada. Se prefiere la determinación del ee por HPLC con una sal de amonio ópticamente activa inmovilizada como la D-penicilamina.

15 El componente (B) se selecciona a partir de los derivados del ácido diacético de al menos un aminoácido seleccionado de valina, leucina, isoleucina y tirosina, como ácidos libres o respectivas sales de mono-, di- o tri metales alcalinos o de mono-, di- o triamonio. El término "derivados del ácido diacético" se refiere a los derivados $N(CH_2COO)_2$ de los respectivos aminoácidos.

El componente (B) puede estar presente como mezcla racémica o preferiblemente en forma de mezcla de enantiómeros en la que predomine el enantiómero-L, por ejemplo con un exceso enantiomérico en el intervalo del 5 al 95%, más preferentemente del 15 al 90%.

20 El componente (B) puede estar presente como ácido libre o sales respectivas, siendo preferentes las sales de metales alcalinos. En preferentes realizaciones, el grado de neutralización del componente (A) y el componente (B) es igual o aproximadamente igual.

En una realización de la presente invención, el componente (A) es una mezcla de los enantiómeros L y D de moléculas de fórmula general (II)

25 $[R^*-CH(COO)-N(CH_2-COO)_2]M_{3-x}H_x$ (II)

en la que

x está en el intervalo de cero a 0,5, preferiblemente de cero a 0,25,

30 R^* se selecciona entre $-CH(CH_3)_2$, $-CH_2-CH(CH_3)_2$, $-CH(CH_3)C_2H_5$, $-CH_2-OH$, $-CH_2CH_2-OH$, y *para*- $CH_2-C_6H_4-OH$,

M se selecciona del amonio, sustituido o no sustituido, y del potasio y el sodio y sus mezclas, preferentemente el sodio.

En una realización de la presente invención, el componente (B) es seleccionado de la sal trisódica de valina.

35 En una realización de la presente invención, las mezclas inventivas pueden contener en el intervalo de 0,1 a 10% en peso de una o más impurezas ópticamente inactivas, siendo al menos una de las impurezas una de las seleccionadas del ácido iminodiacético, ácido fórmico, ácido glicólico, ácido propiónico, ácido acético y sus respectivas sales de metales alcalinos o de mono, di o triamonio.

En uno de los aspectos de la presente invención, las mezclas de invención pueden contener menos del 0,2% en peso de ácido nitrilotriacético (NTA), preferentemente del 0,01 al 0,1% en peso.

40 En una realización de la presente invención, las mezclas de invención pueden contener adicionalmente del 0,1 al 3% en peso con respecto a la suma de (A) y (B), de al menos un derivado del ácido diacético del ácido glutámico, del aspartato, o del 0,1 al 3% en peso del derivado del ácido tetraacético de la lisina, o del 0,1 al 3% en peso del monoacetato de prolina.

45 En una realización de la presente invención, las mezclas inventivas pueden contener una o más impurezas ópticamente activas. Ejemplos de impurezas ópticamente activas son la L-carboximetilalanina y sus respectivas sales metálicas mono o dialcales, y los mono o diaminas ópticamente activas que resultan de una saponificación incompleta de los dinitrilos, véase más adelante. Otro ejemplo de una impureza ópticamente activa es el respectivo derivado mono-carboximetílico de (B). Preferentemente, la cantidad de impurezas ópticamente activas está en el intervalo de de 0,01 a 1,5 % en peso, con referencia a la solución de mezcla inventiva. Aún más preferente, la
50 cantidad de impurezas ópticamente activas está en el intervalo de de 0,1 a 0,2 % en peso.

En un aspecto de la presente invención, las mezclas inventivas pueden contener cantidades menores de cationes que el metal alcalino o el amonio. Así, es posible que cantidades menores, como el 0,01 al 5 % en moles de la

mezcla inventiva total, basadas en el anión, contengan cationes de metales alcalinotérreos como el Mg^{2+} o el Ca^{2+} , o iones de metales de transición como los cationes Fe^{2+} o Fe^{3+} .

5 Las mezclas inventivas muestran una muy buena solubilidad, especialmente en agua y soluciones acuosas de hidróxido metálico alcalino. Esta muy buena solubilidad puede observarse, por ejemplo, en una gama de temperaturas de cero a 40°C, en particular a temperatura ambiente y/o a cero y/o +10°C.

10 Otro aspecto de la presente invención es, por lo tanto, una solución acuosa de una mezcla inventiva, que contiene en el intervalo del 43 al 70% en peso de dicha mezcla inventiva, preferentemente del 45 al 65% en peso, incluso más preferentemente del 48 al 60% en peso. Tales soluciones acuosas son de ahora en adelante también siendo referidas como soluciones inventivas o soluciones según la invención presente. Las soluciones inventivas no muestran cantidades de precipitación o cristalización tras la adición de cristales de semillas o tensiones mecánicas a temperatura ambiente. Las soluciones inventivas no exhiben ninguna turbidez visible.

15 En una realización preferente de la presente invención, las soluciones según la presente invención están libres de tensioactivos. Por libres de tensioactivos se entenderá, en el contexto de la presente invención, que el contenido total de tensioactivos es de 0,1% en peso o menor, en referencia a la cantidad de mezcla inventiva. En una realización preferente, el término "libre de tensioactivos" abarcará una concentración en el intervalo de 50 ppm a 0,05%, tanto ppm como % con referencia a ppm en peso o % en peso, respectivamente, y con referencia a la solución inventiva total respectiva.

20 En una realización preferente de la presente invención, las soluciones según la presente invención están libres de polímeros orgánicos. Libre de polímeros orgánicos significa, en el contexto de la presente invención, que el contenido total de polímeros orgánicos es 0,1% en peso o menor, con referencia a la cantidad de mezcla inventiva. En una realización preferente, el término "libre de polímeros orgánicos" abarcará una concentración en el intervalo de de 50 ppm a 0,05%, tanto ppm y % con referencia a ppm en peso o % en peso, respectivamente, y con referencia a la solución inventiva respectiva total. Los polímeros orgánicos también incluirán copolímeros orgánicos e incluirán poliacrilatos, polietileno iminas y polivinilpirrolidona. Los (co)polímeros orgánicos en el contexto de la presente
25 invención tendrán un peso molecular (Pm) de 1.000 g o más.

En una realización preferente de la presente invención, las soluciones inventivas no contienen cantidades importantes de metales alcalinos de ácidos mono- y dicarboxílicos como el ácido acético, ácido propiónico, ácido maleico, ácido acrílico, ácido adípico, ácido succínico y similares. Las cantidades importantes en este contexto se refieren a cantidades superiores al 0,5% en peso.

30 En una realización de la presente invención, las soluciones inventivas tienen un valor de pH en el intervalo de 8 a 14, preferentemente 10,0 a 13,5.

35 En una realización de la presente invención, las soluciones inventivas contienen además al menos una sal básica inorgánica seleccionada de hidróxidos de metales alcalinos y carbonatos de metales alcalinos. Los ejemplos preferentes son el carbonato de sodio, el carbonato de potasio, el hidróxido de potasio y, en particular, el hidróxido de sodio, por ejemplo, de 0,1 a 1,5 % en peso. El hidróxido de potasio o el hidróxido de sodio, respectivamente, pueden resultar de la fabricación de la solución inventiva respectiva.

40 Además, las mezclas y soluciones inventivas pueden contener una o más sales inorgánicas no básicas como -pero no limitadas a- el haluro metálico alcalino o, preferentemente, el sulfato metálico alcalino, especialmente el sulfato de potasio o, aún más, preferentemente el sulfato de sodio. El contenido de la sal inorgánica no básica puede estar en el intervalo de 0,10 a 1,5% en peso, con referencia a la mezcla inventiva respectiva o al contenido de sólidos de la solución inventiva respectiva. Aún más preferentemente, las mezclas inventivas así como las soluciones inventivas no contienen cantidades significativas de sal inorgánica no básica, por ejemplo en el intervalo de de 50 ppm a 0,05 % en peso, con referencia a la mezcla inventiva respectiva o al contenido de sólidos de la solución inventiva respectiva. Incluso más preferentemente las mezclas inventivas contienen de 1 a 50 ppm en peso de suma de
45 cloruro y sulfato, con referencia a la mezcla inventiva respectiva. El contenido de sulfato puede determinarse, por ejemplo, por gravimetría o por cromatografía iónica.

Además, las mezclas inventivas así como las soluciones inventivas exhiben un comportamiento olfativo ventajoso así como una muy baja tendencia a la coloración, como el amarillamiento en el almacenamiento.

50 Además, tanto las mezclas inventivas como las soluciones inventivas muestran un comportamiento ventajoso hacia los agentes blanqueadores como el percarbonato de sodio, y las mezclas inventivas son menos higroscópicas que la mezcla racémica de MGDA. Las mezclas de invención forman polvos de flujo libre más fácilmente que la mezcla racémica de MGDA.

55 Además, las mezclas inventivas muestran un mejor comportamiento frente a las bases fuertes como el hidróxido de potasio sólido o el hidróxido de sodio sólido. Cuando se almacenan como mezcla con hidróxido de potasio sólido o hidróxido de sodio sólido y se formulan posteriormente en agua, pueden formularse como soluciones claras, no turbias y con una buena vida en almacén.

Las mezclas inventivas pueden prepararse mezclando las cantidades respectivas de L-MGDA y D-MGDA enantioméricamente puras o sus sales respectivas con al menos otro agente complejante seleccionado del componente (B). Sin embargo, la fabricación de D-MGDA enantioméricamente pura es tediosa, y en el contexto de la presente invención se han encontrado otros procedimientos de fabricación de mezclas inventivas.

5 Otro aspecto de la presente invención es un procedimiento para hacer mezclas inventivas, que en adelante se denominará también procedimiento inventivo. El procedimiento inventivo comprende los pasos de

a) disolver una mezcla de L-alanina y por lo menos otro aminoácido seleccionado de valina, leucina, isoleucina y tirosina en agua o en una solución acuosa de un hidróxido metálico alcalino,

10 b) convertir los respectivos aminoácidos disueltos y sus respectivas sales metálicas alcalinas con formaldehído y ácido cianhídrico o cianuro metálico alcalino en los respectivos dinitrilos,

c) saponificación de los dinitrilos resultantes del paso b) en dos pasos (c1) y (c2), realizándose los pasos (c1) y (c2) a diferentes temperaturas, empleando cantidades estequiométricas de hidróxido o un exceso de 1,01 a 1,5 moles de hidróxido por la suma molar de los grupos COOH y los grupos nitrilo de dinitrilo del paso b).

El procedimiento inventivo se describirá con más detalle a continuación.

15 La valina, la leucina, la isoleucina o la tirosina pueden utilizarse como mezclas racémicas o como mezclas enriquecidas enantioméricamente o como L-aminoácidos enantioméricamente puros.

En el paso a) del procedimiento de invención, se está disolviendo en agua o en una solución acuosa de un hidróxido metálico alcalino una mezcla de L-alanina y al menos otro aminoácido seleccionado de valina, leucina, isoleucina y tirosina, en forma de ácidos puros o como ácidos parcialmente neutralizados. L-alanina en el contexto de la presente invención se refiere a cualquier L-alanina pura con cantidades no detectables de D-alanina, o a mezclas de enantiómeros de L-alanina y D-alanina, siendo el exceso enantiomérico al menos el 96%, preferentemente al menos el 98%. Cuanto más puro sea el enantiómero L-alanina, mejor será la conducción de la racemización en el paso (c) del procedimiento inventivo.

20

En una realización de la presente invención, pueden prepararse mezclas de L-alanina y al menos un L-aminoácido seleccionado de valina, leucina, isoleucina y tirosina mezclando tales aminoácidos en las cantidades deseadas, en ausencia o presencia de agua.

25

En una realización alternativa de la presente invención, se pueden obtener mezclas de L-alanina y al menos un L-aminoácido seleccionado de valina, leucina, isoleucina y tirosina sintetizando L-alanina en presencia de al menos una o más bacterias, seguido de la subsiguiente destrucción de dichas bacterias e hidrolizando el respectivo residuo proteico de dichas bacterias.

30

Del hidróxido de metal alcalino, se prefiere el hidróxido de potasio y aún más el hidróxido de sodio. También son factibles las mezclas de dos o más hidróxidos metálicos alcalinos diferentes, por ejemplo, las mezclas de hidróxido de sodio e hidróxido de potasio.

Hay varias maneras de realizar el paso (a) del procedimiento inventivo. Es posible preparar una mezcla sólida de L-alanina y la sal de metales alcalinos de L-alanina al menos otro aminoácido seleccionado de valina, leucina, isoleucina y tirosina y luego disolver la mezcla así obtenida en agua, seguida de la adición de valina, leucina, isoleucina y tirosina. Es preferente, disolver L-alanina en agua y entonces agregar la cantidad requerida de hidróxido de metal alquilo, como sólido o como solución acuosa.

35

En una realización de la presente invención, el paso a) del procedimiento inventivo se lleva a cabo a una temperatura en el intervalo de 5 a 70°C, preferentemente en el intervalo de 15 a 60°C. Durante la ejecución del paso a), en muchos casos se puede observar un aumento de la temperatura, especialmente cuando se ha elegido la incorporación de L-alanina y al menos un aminoácido más seleccionado de valina, leucina, isoleucina y tirosina en el agua y para luego añadir la cantidad necesaria de hidróxido metálico alcalino, en forma sólida o en solución acuosa.

40

De la etapa a) se obtendrá una solución acuosa de una mezcla de L-alanina, al menos otro aminoácido seleccionado de valina, leucina, isoleucina y tirosina y las correspondientes sales metálicas alcalinas.

45

En una realización del paso a), se obtiene una solución acuosa de una mezcla del orden del 10 al 50 % en moles de L-alanina (ácido libre) y del 50 al 90 % en moles de L-alanina (sal de metales alcalinos) y una ración respectiva del al menos otro aminoácido seleccionado de la valina, la leucina, la isoleucina y la tirosina y la sal correspondiente. Particularmente preferente es mezclas de 23 a 27 % en moles de L-alanina (ácido libre) y 63 a 67 % en moles de i sal de metal alcalino de L-alanina y el al menos uno aminoácido más lejano seleccionado de valina, leucina, isoleucina, y tirosina. La solución obtenida de conformidad con el paso a) se denominará en adelante también "solución de aminoácidos".

50

Preferiblemente, la solución de aminoácidos puede tener un contenido total de sólidos en el intervalo de 10 a 35 %. Preferentemente, tal solución acuosa de una mezcla de L-alanina y su correspondiente sal de metal alcalino puede tener un valor de pH en el intervalo de 6 a 12.

5 Preferentemente, la solución de aminoácidos contiene menos del 0,5 % en peso, impurezas distintas de la D-alanina y su correspondiente sal de metales alcalinos, siendo el porcentaje basado en el contenido total de sólidos de la solución acuosa. Tales impurezas potenciales pueden ser una o más de las sales de magnesio o de calcio de los ácidos inorgánicos. Las cantidades residuales de impurezas procedentes de la L-alanina o del agua utilizada serán descartadas en el contexto con la presente invención.

10 En el paso b) del procedimiento de invención, se lleva a cabo una síntesis doble de Strecker tratando la solución de aminoácidos con formaldehído y ácido cianhídrico o cianuro metálico alcalino. La síntesis doble Strecker puede llevarse a cabo añadiendo a la solución de aminoácidos ácido cianhídrico y cianuro metálico alcalino o preferiblemente ácido cianhídrico y formaldehído. Dicha adición de formaldehído y cianuro de metal alcalino o preferiblemente ácido cianhídrico puede realizarse en una o más porciones. El formaldehído puede ser añadido como gas o como solución de formalina o como paraformaldehído. Se prefiere la adición de formaldehído como 30 a 35% en peso de solución acuosa.

En una realización particular de la presente invención, el paso b) del procedimiento inventivo se lleva a cabo a una temperatura en el intervalo de 20 a 80°C, preferentemente de 35 a 65°C.

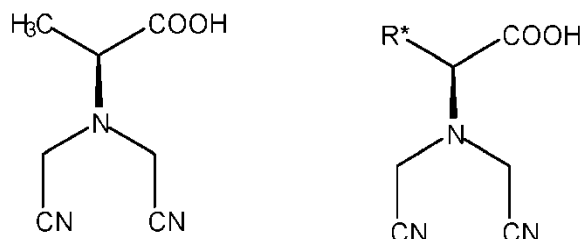
20 En una realización de la presente invención, el paso b) del procedimiento inventivo se lleva a cabo a una temperatura constante en el intervalo anterior. En otra realización, el paso b) del procedimiento inventivo se lleva a cabo utilizando un perfil de temperatura, por ejemplo, iniciando la reacción a 40°C y luego agitar la mezcla de la reacción a 50°C.

En una realización de la presente invención, el paso b) del procedimiento inventivo se lleva a cabo a una presión elevada, por ejemplo de 1,01 a 6 bares. En otra realización, el paso b) del procedimiento inventivo se lleva a cabo a presión normal (1 bar).

25 En una realización de la presente invención, el paso b) del procedimiento inventivo se lleva a cabo a un valor de pH constante, y se añade una base o un ácido para mantener el valor de pH constante. Preferentemente, sin embargo, el valor de pH durante el paso (b) disminuye, y no se añade ni base ni ácido más que, opcionalmente, HCN. En tales realizaciones, al final del paso (b), el valor del pH puede haber bajado de 2 a 4.

30 El paso b) puede realizarse en cualquier tipo de recipiente de reacción que permita la manipulación de ácido cianhídrico. Son útiles, por ejemplo, matraces, reactores de tanque agitado y series de dos o más reactores de tanque agitado.

Del paso b), una solución acuosa de una mezcla de los enantiómeros-L, dinitrilos de las siguientes fórmulas



35 y se obtendrán sus correspondientes sales metálicas alcalinas, denominadas brevemente también "dinitrilos" o "las sales metálicas alcalinas de los dinitrilos", respectivamente.

En el paso c), los dinitrilos se saponifican en dos pasos (c1) y (c2) a diferentes temperaturas, empleando cantidades estequiométricas de hidróxido o un exceso de 1,01 a 1,5 moles de hidróxido por la suma molar de los grupos COOH y los grupos nitrilo de los dinitrilos, preferentemente 1,01 a 1,2 moles.

40 Temperatura diferente significa, en el contexto del paso (c), que la temperatura media del paso (c1) es diferente de la temperatura media del paso (c2). Preferentemente, el paso (c1) se realiza a una temperatura inferior a la del paso (c2). Aún más preferente es que el paso (c2) se realice a una temperatura media que sea al menos 20°C más alta que la temperatura media del paso (c1). En algunas realizaciones, el paso (c2) se realiza a una temperatura media que es al menos 100°C más alta que la temperatura media del paso (c1). El hidróxido en el contexto del paso (c) se refiere al hidróxido metálico alcalino, preferentemente al hidróxido de potasio o a las mezclas de hidróxido de potasio e hidróxido de sodio y aún más preferentemente al hidróxido de sodio.

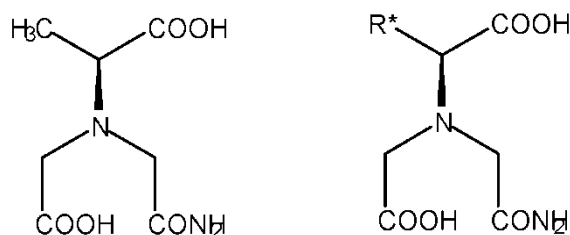
45 El paso (c1) puede iniciarse añadiendo la solución de los nitrilos (b) a una solución acuosa de hidróxido metálico alcalino o añadiendo una solución acuosa de hidróxido metálico alcalino a una solución de los nitrilos (b). En otra

realización, la solución resultante del paso (b) y una solución acuosa de hidróxido metálico alcalino se añaden simultáneamente a un recipiente.

5 Al calcular las cantidades estequiométricas de hidróxido que se han de sumar en el paso (c1), se multiplica por 3 la suma de los grupos COOH y los grupos de nitrilo de la cantidad teórica total de dinitrilos y se restan las cantidades de álcalis ya presentes del paso (a) y, opcionalmente, del paso (b).

El paso (c1) puede realizarse a una temperatura en el intervalo de 20 a 80°C, preferiblemente de 40 a 70°C. En el contexto del paso (c1) "temperatura" se refiere a la temperatura media.

10 Como resultado del paso (c1), se puede obtener una solución acuosa de los respectivos diamidas y su respectiva sal de metales alcalinos, siendo M el metal alcalino. Dicha solución también puede contener L-MGDA y la correspondiente monoamida y/o su sal metálica mono o dialcalina.



El paso (c2) puede realizarse a una temperatura en el intervalo de 80 a 200°C, preferentemente 175 a 195°C. En el contexto del paso (c2) "temperatura" se refiere a la temperatura media.

15 En una realización de la presente invención, el paso (c2) tiene un tiempo de residencia promedio en el intervalo de 5 a 180 minutos.

20 En las realizaciones preferentes, el intervalo superior del intervalo de temperaturas del paso (c2), como por ejemplo de 190 a 200°C, se combina con un tiempo de residencia corto, como por ejemplo de 15 a 25 minutos, o una gama media del intervalo de temperaturas del paso (c2), como por ejemplo de 175 a 180°C, se combina con un tiempo de residencia más largo, como por ejemplo de 25 a 60 minutos, o una temperatura específica, como por ejemplo de 185°C, se combina con un tiempo de residencia medio, como por ejemplo de 20 a 45 minutos, o una temperatura en el intervalo de 80 a 110°C con un tiempo de residencia en el intervalo de 4 a 10 horas.

25 En una realización de la presente invención, el paso (c1) se lleva a cabo a una temperatura en el intervalo de 20 a 80°C y el paso (c2) se lleva a una temperatura en el intervalo de 80 a 200°C, siendo la temperatura en el paso (c2) mayor que en el paso (c1). Así pues, es posible realizar el paso (c1) a una temperatura en el intervalo de 20 a 60°C y el paso (c2) a una temperatura en el intervalo de 80 a 200°C, preferiblemente de 85 a 120°C. También es posible realizar el paso (c1) a una temperatura en el intervalo de 60 a 80°C y el paso (c2) a una temperatura en el intervalo de 110 a 200°C, preferentemente hasta 190°C.

El paso (c2) puede realizarse en el mismo reactor que el paso (c1), o - en el caso de un procedimiento continuo - en un reactor diferente.

30 En una realización del presente paso de invención (c2) se lleva a cabo con un exceso de base de 1,01 a 1,2 moles de hidróxido por mol de grupo de nitrilo.

Según el tipo de reactor en el que se realiza el paso (c2), como un reactor de flujo con avance plano ideal, el tiempo medio de residencia puede ser sustituido por el tiempo de residencia.

35 En una realización de la presente invención, el paso (c1) se lleva a cabo en un reactor de tanque agitado continuo y el paso (c2) se lleva a cabo en un segundo reactor de tanque agitado continuo. En una realización preferente, el paso (c1) está siendo llevado a cabo en un reactor de tanque continuo agitado y el paso (c2) está siendo llevado a cabo en un reactor de flujo con avance plano, como un reactor tubular.

40 En una realización de la presente invención, el paso (c1) del procedimiento inventivo se lleva a cabo a una presión elevada, por ejemplo de 1,05 a 6 bar. En otra realización, el paso (c1) del procedimiento inventivo se lleva a cabo a presión normal.

Especialmente en las realizaciones en las que el paso (c2) se realiza en un reactor de flujo con avance plano, el paso (c2) puede llevarse a cabo a una presión elevada como la de 1,5 a 40 bar, preferiblemente al menos 20 bar. La presión elevada puede lograrse con la ayuda de una bomba o por elevación autógena de la presión.

45 Preferentemente, las condiciones de presión de los pasos (c1) y (c2) se combinan de la manera en que el paso (c2) se realiza a una presión más alta que el paso (c1).

Durante el paso (c2), se produce una racemización parcial. Sin querer atenerse a ninguna teoría, es probable que la racemización tenga lugar en la etapa de la mencionada L-diamida o de la L-MGDA, y en la etapa de la diamina o del agente complejante resultante seleccionado de los derivados del ácido diacético de al menos un aminoácido seleccionado de la valina, la leucina, la isoleucina y la tirosina.

- 5 En una realización de la presente invención, el procedimiento inventivo puede comprender pasos adicionales distintos de los pasos a), b) y c) divulgados anteriormente. Esas etapas adicionales pueden ser, por ejemplo, una o más etapas de decoloración, por ejemplo con carbón activado o con peróxido como el H₂O₂.

10 Otra etapa distinta de las etapas a), b) o c) que se realiza preferentemente después de la etapa c2) es la depuración con nitrógeno o vapor para eliminar el amonio. Dicha eliminación puede realizarse a temperaturas en el intervalo de 90 a 110°C. Mediante la eliminación de nitrógeno o aire, se puede eliminar el agua de la solución así obtenida. La depuración se realiza preferentemente a una presión inferior a la normal, como por ejemplo de 650 a 950 mbar.

En las realizaciones en las que se desea una solución inventiva, la solución obtenida del paso (c2) se enfría, y opcionalmente se concentra, eliminando parcialmente el agua. Si se requieren muestras secas de mezclas inventivas, el agua puede eliminarse mediante secado por pulverización o granulación por pulverización.

- 15 El procedimiento inventivo puede llevarse a cabo como un procedimiento por lotes, o como un procedimiento semi-continuo o continuo.

20 Otro aspecto de la presente invención es el uso de una mezcla inventiva o una solución inventiva para la fabricación de composiciones de detergentes para lavado de ropa y de composiciones de detergentes para la limpieza. Otro aspecto es el procedimiento de fabricación de detergentes para lavado de ropa y de composiciones de detergentes para la limpieza mediante el uso de una mezcla inventiva o una solución inventiva. Dependiendo de si se desea una mezcla en formulación acuosa o en materia seca, y dependiendo de si se desea una composición de detergente líquido o sólido, se puede utilizar una solución acuosa inventiva o una mezcla inventiva de isómeros. La mezcla puede realizarse mediante pasos de formulación conocidos per se.

25 En particular, cuando la mezcla se lleva a cabo con una solución inventiva para la producción de una composición sólida de detergente para lavado de ropa o una composición sólida de detergente para la limpieza, tal uso es ventajoso porque permite añadir sólo cantidades reducidas de agua para ser eliminadas más tarde, y permite una gran flexibilidad porque no hay presentes ingredientes adicionales como polímeros, tensioactivos o sales que de otra manera reducen la flexibilidad del fabricante del detergente.

30 En una realización de la presente invención, las soluciones acuosas inventivas pueden utilizarse como tales para la fabricación de composiciones de detergentes para lavado de ropa o para composiciones de detergentes para la limpieza. En otras realizaciones, las soluciones acuosas inventivas pueden utilizarse en forma total o preferentemente parcialmente neutralizada para la fabricación de composiciones de detergente para lavado de ropa o para composiciones de detergente para la limpieza. En una realizaciones, las soluciones acuosas inventivas pueden ser utilizadas de forma plena o preferentemente parcialmente neutralizado forma para la fabricación de
35 composiciones de detergente de lavado de ropa o de composiciones de detergente para la limpieza, la neutralización dicha que es actuado con un ácido inorgánico (ácido mineral). Los ácidos inorgánicos preferentes se seleccionan de H₂SO₄, HCl y H₃PO₄. En otro realizaciones, las soluciones acuosas ingeniosas pueden ser utilizadas dentro plenamente o preferentemente parcialmente neutralizado forma para la fabricación de composiciones de detergente de lavado de ropa o de composiciones de detergente para la limpieza, la neutralización dicha que se está
40 realizando con un ácido orgánico. Los ácidos orgánicos preferentes están seleccionados de CH₃SO₃H, ácido acético, ácido propiónico y ácido cítrico.

45 En el contexto de la presente invención, la expresión "composición de detergentes para la limpieza" incluye los productos de limpieza para el aseo del hogar y para aplicaciones industriales o institucionales. El término "composición de detergente para la limpieza" incluye composiciones para el lavado de vajilla, especialmente para el lavado a mano y automático de vajilla y lavado en caliente, y composiciones para la limpieza de superficies duras tales como, pero no limitadas a, composiciones para la limpieza de baños, limpieza de cocinas, limpieza de pisos, desincrustado de tuberías, limpieza de ventanas, limpieza de automóviles incluyendo la limpieza de camiones, además, limpieza de plantas abiertas, limpieza en el lugar, limpieza de metales, limpieza con desinfectantes, limpieza de granjas, limpieza de alta presión, pero no composiciones de detergente para lavado de ropa.

50 En el contexto de la presente invención y a menos que se indique expresamente lo contrario, los porcentajes en el contexto de los ingredientes de las composiciones de los detergentes para lavado de ropa son porcentajes en peso y se refieren al contenido total de sólidos de la respectiva composición del detergente para lavado de ropa. En el contexto de la invención presente y a menos que expresamente declarado en contra, los porcentajes en el contexto de ingredientes de composición de detergente para la limpieza son porcentajes en peso y se refieren al contenido de
55 sólidos totales de la composición de detergente para la limpieza.

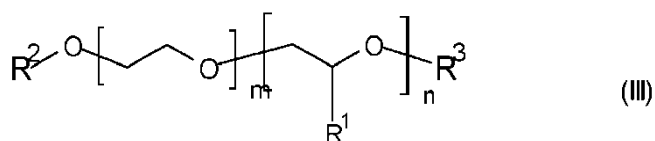
En una realización de la presente invención, las composiciones de detergente para lavado de ropa de acuerdo con la presente invención pueden contener en el intervalo de 1 a 30 % en peso de la mezcla inventiva. Los porcentajes se refieren al contenido total de sólidos de la respectiva composición del detergente para lavado de ropa.

En una realización de la presente invención, las composiciones de detergentes para la limpieza según la presente invención pueden contener en el intervalo de 1 a 50 % en peso de mezcla inventiva, preferentemente 5 a 40 % en peso y aún más preferentemente 10 a 25 % en peso. Los porcentajes se refieren al contenido de sólidos totales de la composición de detergente respectiva para el aseo del hogar.

- 5 Las composiciones de detergentes particularmente ventajosas y las composiciones de detergentes para la limpieza, especialmente para el aseo del hogar, pueden contener uno o más agentes complejantes distintos del MGDA. Las composiciones de detergentes ventajosas para la limpieza y las composiciones de detergentes ventajosas para lavado de ropa pueden contener uno o más agentes complejantes (en el contexto de la presente invención, también denominados secuestrantes) que no sean una mezcla según la presente invención. Ejemplos de sequestrantes otro
 10 que una mezcla según la invención presente es GLDA, IDS (iminodisuccinate), IDA (iminodiacetate), citrato, derivados de ácido fosfónico, por ejemplo la sal disódica del ácido hidroxiethano-1,1-difosfórico ("HEDP"), y polímeros con grupos acomplejantes como, por ejemplo, la polietilenimina, en la que entre el 20 y el 90% de los átomos-N contienen al menos un grupo CH₂COO⁻, y sus respectivas sales metálicas alcalinas, especialmente sus sales de sodio, por ejemplo GLDA-Na₄, IDS-Na₄, y el citrato trisódico, y fosfatos como el STPP (tripolifosfato de sodio). Debido a que los fosfatos suscitan preocupaciones ambientales, es preferible que las composiciones de
 15 detergentes ventajosos para agentes de limpieza y las composiciones de detergentes ventajosos para la ropa estén libres de fosfato. "Libre de fosfato" debe entenderse en el contexto de la presente invención, en el sentido de que el contenido de fosfato y polifosfato está en total en el intervalo de 10 ppm a 0,2 % en peso, determinado por gravimetría.
- 20 Las composiciones ventajosas de detergentes para la limpieza y las composiciones ventajosas de detergentes para lavado de ropa pueden contener uno o más tensioactivos, preferiblemente uno o más tensioactivos no iónicos.

Los tensioactivos no iónicos preferentes son los alcoholes alcoxilados, los copolímeros di- y multibloque de óxido de etileno y óxido de propileno y los productos de reacción del sorbitán con óxido de etileno u óxido de propileno, los poliglicósidos de alquilo (APG), los éteres mixtos de hidroxialquilo y los óxidos de amina.

- 25 Ejemplos preferentes de alcoholes alcoxilados y alcoholes grasos alcoxilados son, por ejemplo, compuestos de la fórmula general (III)



en la que las variables se definen de la siguiente manera:

- 30 R¹ es idéntico o diferente y seleccionado de hidrógeno y alquilo C₁-C₁₀ lineal, preferentemente en cada caso idéntico y etilo y particularmente preferentemente hidrógeno o metilo,

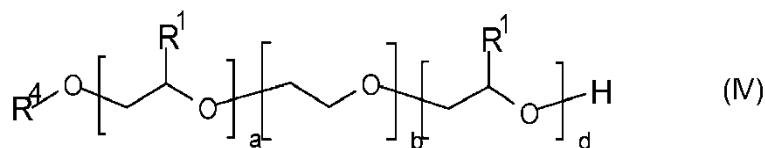
R² se selecciona de alquilo C₈-C₂₂, ramificado o lineal, por ejemplo n-C₈H₁₇, n-C₁₀H₂₁, n-C₁₂H₂₅, n-C₁₄H₂₉, n-C₁₆H₃₃ o n-C₁₈H₃₇,

- 35 R³ se selecciona entre alquilo C₁-C₁₀, metilo, etilo, n-propilo, isopropilo, n-butilo, isobutilo, sec-butilo, tert-butilo, n-pentilo, isopentilo, sec-pentilo, neopentilo, 1,2-dimetilpropilo, isoamilo, n-hexilo, isohexilo, sec-hexilo, n-heptilo, n-octilo, 2-etilhexilo, n-nonilo, n-decilo o isodecilo,

m y n están en el intervalo de cero a 300, donde la suma de n y m es por lo menor uno, preferentemente en el intervalo de 3 a 50. Preferentemente, m está en el intervalo de 1 a 100 y n está en el intervalo de 0 a 30.

En una realización, los compuestos de la fórmula general (III) pueden ser copolímeros en bloque o copolímeros aleatorios, dándose preferencia a los copolímeros en bloque.

- 40 Otros ejemplos preferentes de alcoholes alcoxilados son, por ejemplo, los compuestos de la fórmula general (IV)



en la que las variables se definen de la siguiente manera:

- R¹ es idéntico o diferente y seleccionado de hidrógeno y alquilo C₁-C₀ lineal, preferentemente idéntico en cada caso y etilo y particularmente preferentemente hidrógeno o metilo,

R⁴ se selecciona de alquilo C₆-C₂₀, ramificado o lineal, en particular n-C₈H₁₇, n-C₁₀H₂₁, n-C₁₂H₂₅, n-C₁₃H₂₇, n-C₁₅H₃₁, n-C₁₄H₂₉, n-C₁₆H₃₃, n-C₁₈H₃₇,

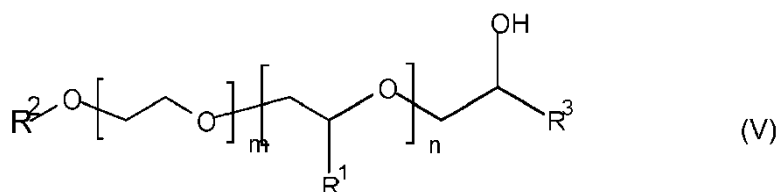
a es un número en el intervalo de cero a 10, preferiblemente de 1 a 6,

b es un número en el intervalo de 1 a 80, preferiblemente de 4 a 20,

5 d es un número en el intervalo de cero a 50, preferiblemente de 4 a 25.

La suma a + b + d está preferentemente en el intervalo de 5 a 100, más aún preferentemente en el intervalo de 9 a 50.

Los ejemplos preferentes para los éteres mixtos de hidroxialquilo son los compuestos de la fórmula general (V)



10 en la que las variables se definen de la siguiente manera:

R¹ es idéntico o diferente y seleccionado de hidrógeno y alquilo C₁-C₁₀ lineal, preferentemente en cada caso idéntico y etilo y particularmente preferentemente hidrógeno o metilo,

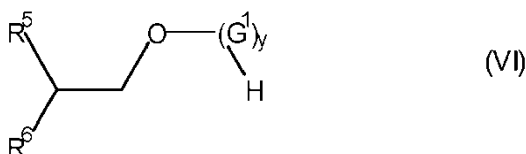
R² se selecciona entre alquilo C₈-C₂₂, ramificado o lineal, por ejemplo iso-C₁₁H₂₃, iso-C₁₃H₂₇, n-C₈H₁₇, n-C₁₀H₂₁, n-C₁₂H₂₅, n-C₁₄H₂₉, n-C₁₆H₃₃ o n-C₁₈H₃₇,

15 R³ se selecciona entre alquilo C₁-C₁₈, metilo, etilo, n-propilo, isopropilo, n-butilo, isobutilo, sec-butilo, tert-butilo, n-pentilo, isopentilo, sec-pentilo, neopentilo, 1,2-dimetilpropilo, isoamilo, n-hexilo, isohexilo, sec-hexilo, n-heptilo, n-octilo, 2-etilhexilo, n-nonilo, n-decilo, isodecilo, n-dodecilo, n-tetradecilo, n-hexadecilo y n-octadecilo.

20 Los números enteros m y n están en el intervalo de cero a 300, donde la suma de n y m es al menos uno, preferentemente en el intervalo de 5 a 50. Preferentemente, m está en el intervalo de 1 a 100 y n está en el intervalo de 0 a 30.

Los compuestos de las fórmulas generales (IV) y (V) pueden ser copolímeros en bloque o copolímeros aleatorios, dándose preferencia a los copolímeros en bloque.

25 Se seleccionan otros tensioactivos no iónicos adecuados a partir de copolímeros di- y multibloque, compuestos de óxido de etileno y óxido de propileno. Otros tensioactivos no iónicos adecuados se seleccionan a partir de ésteres de sorbitán etoxilados o propoxilados. También son adecuados los óxidos de amina o los poliglicósidos de alquilo, especialmente los poliglucósidos lineales de alquilo C₄-C₁₆ y los poliglucósidos ramificados de alquilo C₈-C₁₄ como compuestos de fórmula media general (VI).



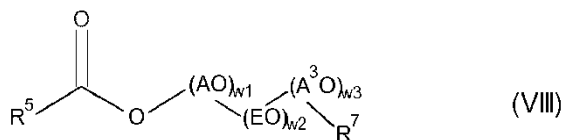
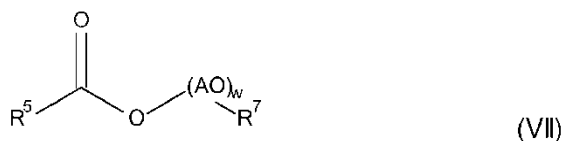
30 en la que:

R⁵ es alquilo C₁-C₄, en particular el etilo, el n-propilo o el isopropilo,

R⁶ es -(CH₂)₂-R⁵,

G¹ se selecciona a partir de monosacáridos con 4 a 6 átomos de carbono, especialmente de glucosa y xilosa, y en el intervalo de 1,1 a 4, siendo y un número promedio.

35 Otros ejemplos de tensioactivos no iónicos son los compuestos de fórmula general (VII) y (VIII)



El AO se selecciona de entre el óxido de etileno, el óxido de propileno y el óxido de butileno,

5 EO es óxido de etileno, CH₂CH₂-O,

R⁷ seleccionado de alquilo C₈-C₁₈ ramificado o lineal

El A³O se selecciona a partir del óxido de propileno y el óxido de butileno,

w es un número en el intervalo de 15 a 70, preferiblemente de 30 a 50,

w₁ y w₃ son números en el intervalo de 1 a 5, y

10 w₂ es un número en el intervalo de 13 a 35.

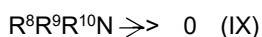
En los documentos EP-A 0 851 023 y en DE-A 198 19 187 se puede encontrar una visión general de otros tensioactivos no iónicos adecuados.

También pueden estar presentes mezclas de dos o más tensioactivos no iónicos diferentes.

15 Los demás agentes tensioactivos que pueden estar presentes se seleccionan entre los agentes tensioactivos anfotéricos (zwitteriónicos) y los agentes tensioactivos aniónicos y sus mezclas.

Ejemplos de tensioactivos anfotéricos son los que llevan una carga positiva y una negativa en la misma molécula en condiciones de uso. Los ejemplos preferentes de tensioactivos anfotéricos son los llamados tensioactivos de betaína. Muchos ejemplos de tensioactivos de betaína llevan un átomo de nitrógeno cuaternizado y un grupo de ácido carboxílico por molécula. Un ejemplo particularmente preferente de tensioactivos anfotéricos es la cocamidopropil betaína (lauramidopropil betaína).

20 Ejemplos de tensioactivos de óxido de amina son compuestos de fórmula general (IX)



25 en la que R¹⁰, R⁸ y R⁹ se seleccionan de forma independiente entre los restos alifáticos, cicloalifáticos o alquil C₂-C₄-amido alquil C₁₀-C₂₀-amido. Preferentemente, R¹⁰ se selecciona de alquilo C₈-C₂₀ o alquilen C₂-C₄ alquil C₁₀-C₂₀-mido y R⁸ y R⁹ son ambos metilo.

Un ejemplo particularmente preferente es el del dimetil aminóxido de laurilo, a veces también llamado óxido de lauramina. Un ejemplo particularmente preferente es cocamidylpropyl dimethylaminoxide, a veces también llamado cocamidopropylamine oxide.

30 Ejemplos de tensioactivos aniónicos adecuados son las sales metálicas alcalinas y amónicas de sulfatos de alquilo C₈-C₁₈, de sulfatos de poliéteres de alcohol graso C₈-C₁₈, de semiésteres de ácido sulfúrico de alquilfenoles C₄-C₁₂ etoxilados (etoxilación): 1 a 50 mol de óxido de etileno/mol), de ésteres alquílicos de ácidos grasos sulfurados C₁₂-C₁₈, por ejemplo de ésteres metílicos de ácidos grasos sulfurados C₁₂-C₁₈, además de ácidos alquilsulfónicos y de ácidos alquil C₁₀-C₁₈.sulfónicos La preferencia está dada al sales de metales alcalinos de compuestos anteriormente mencionados, particular y preferentemente las sales de sodio.

35 Otros ejemplos de tensioactivos aniónicos adecuados son los jabones, por ejemplo, las sales de sodio o de potasio del ácido esteárico, el ácido oleico, el ácido palmítico, los étercarboxilatos y los alquilfosfatos.

Preferiblemente, las composiciones de detergentes para lavado de ropa contienen al menos un tensioactivo aniónico.

40 En una realización de la presente invención, las composiciones de detergentes para lavado de ropa pueden contener entre el 0,1 y el 60% en peso de al menos un agente tensioactivo, seleccionado de entre los agentes tensioactivos aniónicos, los agentes tensioactivos anfotéricos y los agentes tensioactivos de óxido de amina.

En una realización de la presente invención, las composiciones de detergentes para la limpieza pueden contener del 0,1 al 60% en peso de al menos un agente tensioactivo, seleccionado de entre los agentes tensioactivos aniónicos, los agentes tensioactivos anfotéricos y los agentes tensioactivos de óxido de amina.

5 En una realización preferente, las composiciones de detergentes para la limpieza y especialmente los de lavado automático de vajilla no contienen ningún tensioactivo aniónico.

10 Las composiciones de detergente para la limpieza y composiciones de detergente para lavado de ropa pueden contener al menos un agente blanqueador, también conocido como blanqueador. Los agentes blanqueadores pueden seleccionarse de blanqueadores de cloro y de blanqueadores de peróxido, y blanqueadores de peróxido puede seleccionarse de blanqueadores de peróxido inorgánico y de blanqueadores de peróxido orgánico. Se prefieren los blanqueadores de peróxido inorgánico, seleccionados de percarbonato de metales alcalinos, perborato de metales alcalinos y persulfato de metales alcalinos.

15 En las composiciones de detergentes sólidos de invención para la limpieza de superficies duras y en las composiciones de detergentes sólidos de invención para lavado de ropa, los percarbonatos metálicos alcalinos, especialmente los percarbonatos de sodio, se utilizan preferentemente en forma recubierta. Tales revestimientos pueden ser de naturaleza orgánica o inorgánica. Los ejemplos son glicerol, sulfato de sodio, silicato, carbonato de sodio, y combinaciones de al menos dos de los anteriores, por ejemplo combinaciones de carbonato de sodio y sulfato de sodio.

Ejemplos de blanqueadores de peróxido orgánico son los ácidos percarboxílicos orgánicos, especialmente los ácidos percarboxílicos orgánicos.

20 Los blanqueadores adecuados que contienen cloro son, por ejemplo, la 1,3-dicloro-5,5-dimetilhidantoína, la N-clorosulfamida, la cloramina T, la cloramina B, el hipoclorito de sodio, el hipoclorito de calcio, el hipoclorito de magnesio, el hipoclorito de potasio, el dicloroisocianurato de potasio y el dicloroisocianurato de sodio.

Las composiciones de detergentes para la limpieza y composiciones de detergentes para lavado de ropa pueden comprender, por ejemplo, en el intervalo de 3 a 10% en peso de blanqueador con cloro.

25 Las composiciones de detergentes para la limpieza y composiciones de detergentes para lavado de ropa pueden comprender uno o más catalizadores de blanqueo. Los catalizadores de blanqueo pueden seleccionarse a partir de sales de metales de transición que potencian el blanqueo o de complejos metálicos de transición como, por ejemplo, complejos de sales de manganeso, hierro, cobalto, rutenio o molibdeno o complejos de carbonilo. Los complejos de manganeso, hierro, cobalto, rutenio, molibdeno, titanio, vanadio y cobre con enlaces de trípode que
30 contienen nitrógeno y también los complejos de cobalto, hierro, cobre y rutenio-amina pueden utilizarse también como catalizadores de blanqueo.

35 Las composiciones de detergentes para la limpieza y composiciones de detergentes para lavado de ropa pueden comprender uno o más activadores de blanqueo, por ejemplo, sales de N-metilmorfolinio-acetonitrilo ("sales de MMA"), sales de acetonitrilo de trimetilamonio, N-actilimidias como, por ejemplo, N-nonoilsuccinimida, 1,5-diacetil-2,2-dioxohexahidro-1,3,5-triazina ("DADHT") o cuats de nitrilo (sales de acetonitrilo de trimetilamonio).

Otros ejemplos de activadores de blanqueo adecuados son la tetraacetilhexilendiamina (TAED) y la tetraacetilhexilendiamina.

40 Las composiciones de detergentes para la limpieza y composiciones de detergentes para lavado de ropa pueden comprender uno o más inhibidores de corrosión. En el presente caso, debe entenderse que incluye aquellos compuestos que inhiben la corrosión del metal. Ejemplos de inhibidores de la corrosión adecuados son los triazoles, en particular los benzotriazoles, bisbenzotriazoles, aminotriazoles, alquilaminotriazoles, y también los derivados del fenol como, por ejemplo, la hidroquinona, el pirocatecol, la hidroxidroquinona, el ácido gálico, el cloroglucinol o el pirogallol.

45 En una realización de la presente invención, las composiciones de detergentes para la limpieza y composiciones de detergentes para lavado de ropa comprenden en total en el intervalo de 0,1 a 1,5% en peso de inhibidor de corrosión.

50 Las composiciones de detergentes para la limpieza y composiciones de detergentes para lavado de ropa pueden comprender uno o más agentes coadyuvantes, seleccionados de agentes coadyuvantes orgánicos e inorgánicos. Ejemplos de agentes coadyuvantes inorgánicos adecuados son el sulfato de sodio o el carbonato de sodio o los silicatos, en particular el disilicato de sodio y el metasilicato de sodio, las zeolitas, los silicatos de lámina, en particular los de la fórmula α - $\text{Na}_2\text{Si}_2\text{O}_5$, β - $\text{Na}_2\text{Si}_2\text{O}_5$, y δ - $\text{Na}_2\text{Si}_2\text{O}_5$, también sulfonatos de ácidos grasos, α - ácido hidroxipropiónico, malonatos de metales alcalinos, sulfonatos de ácidos grasos, disuccinatos de alquilo y de alquitrán, diacetato de ácido tartárico, monoacetato de ácido tartárico, almidón oxidado y agentes coadyuvantes poliméricos, por ejemplo, policarboxilatos y ácido poliaspártico.

Ejemplos de agentes coadyuvantes orgánicos son especialmente los polímeros y copolímeros. En una realización de la presente invención, se seleccionan agentes coadyuvantes orgánicos a partir de policarboxilatos, por ejemplo sales metálicas alcalinas de homopolímeros de ácido (metílico) acrílico o copolímeros de ácido (metílico) acrílico.

5 Los comonómeros adecuados son los ácidos dicarboxílicos monoetílicos insaturados como el ácido maleico, el ácido fumárico, el anhídrido maleico, el ácido itacónico y el ácido citracónico. Un polímero adecuado es, en particular, el ácido poliacrílico, que tiene preferentemente un peso molecular medio P_m en el intervalo de 2000 a 40 000 g/mol, preferentemente 2000 a 10 000 g/mol, en particular 3000 a 8000 g/mol. También son adecuados los policarboxilatos copolímeros, en particular los de ácido acrílico con ácido metacrílico y los de ácido acrílico o metacrílico con ácido maleico y/o ácido fumárico, y en la misma gama de peso molecular.

10 También es posible utilizar copolímeros de al menos un monómero del grupo formado por los ácidos monoetilénico insaturado C_3 - C_{10} mono- o C_4 - C_{10} -dicarboxílico o sus anhídridos, como el ácido maleico, el anhídrido maleico, el ácido acrílico, el ácido metacrílico, el ácido fumárico, el ácido itacónico y el ácido citracónico, con al menos un monómero hidrófilo o hidrófobo como se indica a continuación.

15 Los monómeros hidrófobos adecuados son, por ejemplo, el isobuteno, el diisobuteno, el buteno, el penteno, el hexeno y el estireno, las olefinas con 10 o más átomos de carbono o sus mezclas, como, por ejemplo, el 1-deceno, el 1-dodeceno, 1-Tetradeceno, 1-Hexadeceno, 1-Octadeceno, 1-Eicoseno, 1-Docoseno, 1-Tetracoseno y 1-Hexacoseno, C_{22} - α -olefina, una mezcla de C_{20} - C_{24} - α -olefinas y poliisobuteno que tiene en promedio 12 a 100 átomos de carbono por molécula.

20 Los monómeros hidrófilos adecuados son los monómeros con grupos sulfonato o fosfonato, y también los monómeros no iónicos con función hidroxilo o grupos de óxido de alquileo. A modo de ejemplo, cabe mencionar: alcohol alílico, isoprenol, acrilato de (met)glicol de metoxipolietileno, acrilato de (met)glicol de metoxipolipropileno, acrilato de (met)glicol de metoxipolibutileno, acrilato de (met)metoxipolietileno (óxido de propileno), acrilato de (meta)glicol de etoxipolietileno, acrilato de (meta)glicol de etoxipolipropileno, acrilato de (meta)glicol de etoxipolibutileno y acrilato de (meta)glicol de etoxipolietileno. Los polialquilenglicoles aquí pueden comprender de 3 a 50, en particular de 5 a 40 y sobre todo de 10 a 30 unidades de óxido de propileno por molécula.

25 Particularmente preferentes monómeros que contienen grupos sulfónicos son 1-acrilamido-1-propanesulfónico ácido, 2-acrilamido-2-propanesulfónico ácido, 2-acrilamido-2-metilpropanesulfónico ácido, 2-metracrilamido-2-metilpropanesulfónico ácido, 3-metracrilamido-2-ácido hidroxipropanesulfónico, ácido alilsulfónico, ácido metaalilsulfónico, ácido aliloxibenzensulfónico, ácido metiloxibenzensulfónico, ácido 2-hidroxi-3-(2-propenilo)propanosulfónico, ácido 2-metil-2-propeno-1-sulfónico, ácido estirenosulfónico, ácido vinilsulfónico, acrilato 3-sulfopropílico, metacrilato 2-sulfoetilo, metacrilato 3-sulfopropílico, sulfometacrilamida, sulfometilmetacrilamida y sales de dichos ácidos, como sus sales de sodio, potasio o amonio.

Los monómeros que contienen grupos de fosfonato preferentes son el ácido vinilfosfónico y sus sales.

Además, los polímeros anfotéricos también pueden ser usados como agentes coadyuvantes.

35 Las composiciones de detergentes para la limpieza y composiciones de detergentes para lavado de ropa según la invención pueden comprender, por ejemplo, en el intervalo de un total de 10 a 70% en peso, preferentemente hasta 50% en peso, de constructor. En el contexto de la presente invención, el MGDA no se cuenta como agente coadyuvante.

40 En una realización de la presente invención, las composiciones de detergentes para la limpieza y composiciones de detergentes para lavado de ropa según la invención pueden comprender uno o más coagentes coadyuvantes.

Las composiciones de detergentes para la limpieza y composiciones de detergentes para lavado de ropa pueden comprender uno o más antiespumantes, seleccionados, por ejemplo, de aceites de silicona y aceites de parafina.

45 En una realización de la presente invención, las composiciones de detergente para la limpieza y composiciones de detergente para lavado de ropa comprenden en total en el intervalo de 0,05 a 0,5% en peso de antiespuma. Las composiciones de detergentes para la limpieza y detergentes para lavado de ropa de acuerdo con la invención pueden comprender una o más enzimas. Ejemplos de enzimas son las lipasas, hidrolasas, amilasas, proteasas, celulasas, esterasas, pectinasas, lactasas y peroxidasas.

50 En una realización de la presente invención, las composiciones de detergentes para la limpieza y composiciones de detergentes para lavado de ropa según la presente invención pueden comprender, por ejemplo, hasta el 5% en peso de la enzima, dándose preferencia al 0,1 al 3% en peso. Dicha enzima puede ser estabilizada, por ejemplo con la sal de sodio de al menos un -ácido carboxílico C_1 - C_3 o -ácido dicarboxílico C_4 - C_{10} . Se prefieren los formatos, acetatos, adipatos y succinatos.

55 En una realización de la presente invención, las composiciones de detergentes para la limpieza y composiciones de detergentes para lavado de ropa según la invención comprenden al menos una sal de zinc. Las sales de zinc pueden ser seleccionadas de las sales de zinc solubles e insolubles en agua. A este respecto, dentro del contexto

de la invención presente, insoluble en agua es utilizado para referirse a aquellas sales de zinc que, dentro agua destilada en 25°C, tiene una solubilidad de 0,1 g/l o menor. Sales de zinc que tienen una solubilidad más alta dentro el agua es consiguientemente referido a dentro del contexto de la invención presente como sales de zinc solubles en agua.

5 En una realización de la presente invención, la sal de zinc se selecciona del benzoato de zinc, el gluconato de zinc, el lactato de zinc, el formiato de zinc, $ZnCl_2$, $ZnSO_4$, el acetato de zinc, el citrato de zinc, $Zn(NO_3)_2$, $Zn(CH_3SO_3)_2$ y el galato de zinc, preferentemente $ZnCl_2$, $ZnSO_4$, el acetato de zinc, el citrato de zinc, $Zn(NO_3)_2$, $Zn(CH_3SO_3)_2$ y el galato de zinc.

10 En otra realización de la presente invención, la sal de zinc se selecciona de ZnO , ZnO -aq, $Zn(OH)_2$ y $ZnCO_3$. Se da preferencia al ZnO -aq.

En una realización de la presente invención, se selecciona la sal de zinc de los óxidos de zinc con un diámetro de partícula promedio (peso promedio) en el intervalo de 10 nm a 100 μm .

15 El catión de la sal de cinc puede estar presente en forma compleja, por ejemplo, complejado con ligandos de amonio o ligandos de agua, y en particular estar presente en forma hidratada. Para simplificar la notación, en el contexto de la presente invención, los ligandos se omiten generalmente si son ligandos de agua.

Dependiendo de cómo se ajuste el pH de la mezcla según la invención, la sal de zinc puede cambiar. Así, por ejemplo, es posible utilizar acetato de zinc o $ZnCl_2$ para preparar la formulación según la invención, pero éste se convierte a un pH de 8 o 9 en un entorno acuoso en ZnO , $Zn(OH)_2$ o ZnO -aq, que puede estar presente en forma no complejada o complejada.

20 La sal de zinc puede estar presente en esas composiciones de detergentes para la limpieza según la invención que son sólidos a temperatura ambiente están preferentemente presentes en forma de partículas que tienen por ejemplo un diámetro medio (número medio) en el intervalo de 10 nm a 100 μm , preferentemente 100 nm a 5 μm , determinado por ejemplo por dispersión de rayos X.

25 La sal de zinc puede estar presente en aquellas composiciones de detergentes para el hogar que son líquidos a temperatura ambiente en forma disuelta o en forma sólida o coloidal.

En una realización de la presente invención, las composiciones de detergentes para la limpieza y composiciones de detergentes para lavado de ropa comprenden en total en el intervalo de 0,05 a 0,4 % en peso de sal de zinc, basado en cada caso en el contenido de sólidos de la composición en cuestión.

30 Aquí, la fracción de sal de zinc se da en forma de zinc o iones de zinc. A partir de lo mencionado, es posible calcular la fracción de contra-ión.

35 En una realización de la presente invención, las composiciones de detergentes para la limpieza y las composiciones de detergentes para lavado de ropa de acuerdo con la invención están libres de metales pesados además de los compuestos de zinc. En el contexto del presente, lo anterior puede entenderse como que las composiciones de detergentes para la limpieza y composiciones de detergentes para lavado de ropa según la invención están libres de esos compuestos de metales pesados que no actúan como catalizadores de blanqueo, en particular de compuestos de hierro y de bismuto. Dentro del contexto de la presente invención, "libre de" en conexión con los compuestos de metales pesados debe entenderse que el contenido de compuestos de metales pesados que no actúan como catalizadores de blanqueo es en suma en el intervalo de 0 a 100 ppm, determinado por el método de lixiviación y basado en el contenido de sólidos. Preferentemente, la formulación según la invención tiene, además del zinc, un contenido de metal pesado por debajo de 0.05 ppm, basado en el contenido de sólidos de la formulación en cuestión. La fracción de zinc no está incluida.

40 En el contexto de la presente invención, se entiende por "metales pesados" todos los metales con una densidad específica de al menos 6 g/cm^3 , con excepción del zinc. En particular, los metales pesados son metales como el bismuto, el hierro, el cobre, el plomo, el estaño, el níquel, el cadmio y el cromo.

45 Preferentemente, las composiciones de detergentes para la limpieza y composiciones de detergentes para lavado de ropa según la invención no comprenden fracciones mensurables de compuestos de bismuto, es decir, por ejemplo, menos de 1 ppm.

50 En una realización de la presente invención, las composiciones de detergentes de acuerdo con la presente invención comprenden uno o más ingredientes adicionales como fragancias, colorantes, solventes orgánicos, tampones, desintegradores para tabletas y/o ácidos como el ácido metilsulfónico.

Los ejemplos de composición de detergentes preferentes para el lavado automático de vajilla pueden seleccionarse de acuerdo con la tabla 1.

Tabla 1: Ejemplo de composiciones de detergentes para el lavado automático de vajilla

Todas las cantidades en g/muestra	ADW.1	ADW.2	ADW.3
Mezcla inventiva, ee: 30,6%	30	22,5	15
Proteasa	2,5	2,5	2,5
Amilasa	1	1	1
n-C ₁₈ H ₃₇ -O(CH ₂ CH ₂ O) ₉ H	5	5	5
El ácido poliacrílico Pm 4000 g/mol como sal de sodio, completamente neutralizado	10	10	10
Percarbonato de sodio	10,5	10,5	10,5
TAED	4	4	4
Na ₂ Si ₂ O ₅	2	2	2
Na ₂ CO ₃	19,5	19,5	19,5
Citrato de sodio dihidratado	15	22,5	30
HEDP	0,5	0,5	0,5
polietileno etoxilado, grupo 20 EO/NH, Mn: 30.000 g/mol	opcionalmente: 0,1	opcionalmente: 0,1	opcionalmente: 0,1

- Las composiciones de detergentes para lavado de ropa según la invención son útiles para lavar cualquier tipo de ropa, y cualquier tipo de fibras. Las fibras pueden ser de origen natural o sintético, o pueden ser mezclas de fibras naturales y sintéticas. Ejemplos de fibras de origen natural son el algodón y la lana. Ejemplos de fibras de origen sintético son las fibras de poliuretano como el Spandex® o Lycra®, las fibras de poliéster o las fibras de poliamida. Las fibras pueden ser fibras individuales o partes de textiles como tejidos de punto, tejidos o no tejidos.

La invención se ilustra con ejemplos prácticos.

Observaciones generales:

- El valor ee fue determinado por HPLC usando como columna Chirex 3126; (D)-penicilamina, 5 µm, 250-4,6mm. La fase móvil (eluyente) fue de 0,5mM de solución acuosa de CuSO₄. Inyección: 10 µl, flujo: 1,5 ml/min. Detección por luz UV a 254 nm. Temperatura: 20°C. Tiempo de funcionamiento: 20 min. El valor ee de (A) se determinó como diferencia del área-% del pico de L- y D-MGDA. Preparación de la muestra: Se cargó un matraz de medición de 5 ml con 5 mg de material de prueba y luego se llenó con el eluyente y se homogeneizó.

En cada caso, la solubilidad fue calculada para referirse a MGDA puro, sin agua hidratada.

15 I. Síntesis de las mezclas inventivas

Con excepción de los valores ee, los porcentajes en el contexto de los ejemplos se refieren al porcentaje en peso, a menos que se indique expresamente lo contrario.

I.1 Síntesis de una solución de bis-acetonitrilo L-alanina parcialmente neutralizada (ABAN) que contiene L-valina-bis-acetonitrilo (VBAN), pasos (a.1) y (b.1)

- 20 Paso (a.1): Un matraz agitado de 1 litro fue cargado a temperatura ambiente con 265 g de agua desionizada. Se añadieron 126,8 g de L-alanina (1,42 mol) y 8,79 g de L-valina (0,08 mol). A la mezcla resultante se añadieron 78,0 g de una solución acuosa de hidróxido de sodio al 50% en peso (0,98 mol). Después de la adición completa, la lechada se agitó a 50°C durante 30 minutos. Se obtuvo una solución clara.

- 25 Paso (b.1): Se cargó un matraz de 1,5 litros de agitación con 100 ml de agua a temperatura ambiente. A continuación, se añadieron simultáneamente a 40°C, en un plazo de 60 minutos, 479 g de la solución según el paso (a.1), 308,0 g de una solución acuosa de formaldehído del 30% en peso (3,08 mol) y 66,4 g de cianuro de hidrógeno

(99%, 2,44 mol). La solución resultante se añadió entonces simultáneamente a un matraz de 1,5 litros junto con 16,6 g adicionales de cianuro de hidrógeno (99 %, 0,61 mol) a 40°C dentro de los 60 minutos. Una vez terminada la adición, la mezcla de reacción se agitó durante 30 minutos adicionales a 40°C. Se obtuvo una solución que contenía bis-acetonitrilo L-alanina parcialmente neutralizado (ABAN) y bis-acetonitrilo L-valina.

5 I.2: Síntesis de una solución acuosa de MGDA-Na₃ y de sal trisódica del ácido valino-N,N-diacético, VDA-Na₃, pasos (c.1) y (c.2)

10 Paso (c.1): Se cargó un matraz aforado de 1,5 litros con 100 ml de agua y 29,2 g de solución acuosa de hidróxido de sodio al 50% en peso y se calentó a 40°C. A continuación, se añadieron simultáneamente 1.131 g de la solución preparada según el paso (b.1) y 260,0 g de solución acuosa de hidróxido de sodio al 50 % en peso, gota a gota. Se pudo observar una reacción exotérmica. La mezcla de la reacción se agitó durante 2 horas a 60°C.

Paso (c.2): La mezcla de reacción obtenida según (c.1) se agitó a 94 ó 95°C durante 5 horas. El color de la mezcla de reacción se volvió amarillo claro. El NH₃ formado durante la reacción se eliminó continuamente por decapado. El volumen de la mezcla de reacción se mantuvo constante mediante la adición repetida de agua.

15 Se obtuvo una solución al 40 % del peso de L-MGDA-Na₃ con un 99 % de ee y VDA-Na₃. El rendimiento global fue del 94 %, determinado por titulación de Fe(III+) en forma de FeCl₃ en solución acuosa. La solución acuosa resultante se concentró hasta el 59 % en peso y luego permaneció estable a temperatura ambiente durante un período de al menos 2 meses.

II. Procedimiento continuó

El paso (a.1) se realizó como anteriormente

20 La producción continua de aproximadamente el 40 % de las soluciones inventivas se llevó a cabo en cascada de 6 reactores de tanque agitado, con un volumen total de 8,5 l. La mezcla de reacción pasó por los 6 reactores de tanque agitado (STR.1 a STR.6) consecutivamente. El último reactor con tanque agitado que se pasó, STR.6, se conectó a un reactor tubular, TR.7. En los tres primeros reactores cisterna agitados, STR.1 a STR.3, se sintetizó una mezcla parcialmente neutralizada de ABAN y VDN, y los STR.1 a STR.3 funcionaron a 40-45 °C. El tiempo medio de residencia en STR.1 a STR.3 fue de 45 a 90 min en total. En los tres reactores de tanque agitado STR.4 a STR.6 se realizó la saponificación. Los reactores STR.4 a STR.6 funcionaron a 60°C. El tiempo medio de residencia en STR.4 a STR.6 fue de 170 a 400 min en total. La saponificación se completó en el reactor tubular TR.7 que se operó con una temperatura de 180°C. La presión en TR.7 fue de 22 bares, y el tiempo de residencia fue de 31 minutos. La eliminación final del amonio se hizo en una columna bajo presión normal usando vapor. Se añadió a la STR.1 el formaldehído (solución acuosa al 30%), una solución acuosa de L-alanina y L-valina parcialmente neutralizada según el paso 1, a.1, y el 80 mole-% del HCN requerido, el 20% restante del HCN requerido se añadió a la STR.2, la solución de hidróxido de sodio requerida se añadió en la STR.4.

Las proporciones molares de los materiales de alimentación eran las siguientes:

Formaldehído = 1,95 a 2,07,

35 HCN = 1,95 a 2,10 y

Hidróxido de sodio = 3,15 (incluido el hidróxido de sodio añadido en el paso (a.1))

40 Se obtuvo así una solución al 40 % en peso de L-MGDA-Na₃ con un ee de 39 % y VDA-Na₃. El rendimiento global fue del 94 %, determinado por titulación de Fe(III+) en forma de FeCl₃ en solución acuosa. La solución acuosa resultante se concentró hasta el 59 % en peso y luego permaneció estable a temperatura ambiente durante un período de al menos 2 meses.

Además, se determinaron las concentraciones de las soluciones saturadas a temperatura ambiente en función del valor ee de MGDA y en función de la concentración de (B). Las soluciones saturadas fueron las que no mostraron signos visibles de precipitación a temperatura ambiente después de 2 semanas.

Tabla 2: correlación del valor ee contra la concentración de soluciones saturadas

Valor ee (%) de MGDA-Na ₃	Adición de VDA-Na ₃ [peso -%]			
	Cero	2,8	5,5	8,3
cero	≤ 40	n.d.	n.d.	n.d.
11	n.d.	n.d.	49	n.d.

ES 2 807 630 T3

Valor ee (%) de MGDA-Na ₃	Adición de VDA-Na ₃ [peso -%]			
	Cero	2,8	5,5	8,3
39	n.d.	48	47	43
82	46	58	n.d.	53
96	49	n.d.	57	n.d.
La concentración de soluciones saturadas se da en peso. n.d. no determinado				

REIVINDICACIONES

1. Mezcla que comprende

(A) Del 90 al 99,9% en peso de una mezcla de enantiómeros L y D del ácido metilglicildiacético (MGDA) o de sus respectivas sales de mono-, di- o -tri metales alcalinos o de mono-, di- o triamonio, mezcla que contiene predominantemente el respectivo enantiómero L con un exceso enantiomérico (ee) en el intervalo del 10 al 99%, y

(B) en total 0,1 a 10 % en peso del derivado del ácido diacético de al menos un aminoácido seleccionado de valina, leucina, isoleucina y tirosina, como ácidos libres o respectivas sales de mono, di- o tri metales alcalinos o de mono, di- o triamonio,

porcentajes que se refieren a la suma de (A) y (B).

2. Mezcla según la reivindicación 1, los enantiómeros de (A) se seleccionan de las sales trisódicas de MGDA.

3. Mezcla según la reivindicación 1 o 2, siendo la mezcla (A) predominantemente el enantiómero-L con un exceso enantiomérico (ee) en el intervalo de 12,5 a 85 %.

4. Mezcla según cualquiera de las reivindicaciones precedentes, que contiene en el intervalo de 0,1 a 10 % en peso de una o más impurezas ópticamente inactivas, seleccionándose al menos una de las impurezas del ácido iminodiacético, ácido fórmico, ácido glicólico, ácido propiónico, ácido acético y sus respectivas sales de metales alcalinos o de mono-, di- o triamonio.

5. Mezcla según cualquiera de las reivindicaciones precedentes en la que (B) se selecciona a partir de una mezcla de enantiómeros de valina.

6. Solución acuosa que contiene en el intervalo de 43 a 70 % en peso de una mezcla según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5.

7. Solución acuosa según la reivindicación 6, en la que dicha solución acuosa contiene además al menos una sal inorgánica seleccionada de hidróxidos de metales alcalinos y carbonatos de metales alcalinos.

8. Procedimiento de fabricación de una mezcla según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5 o una solución acuosa según una cualquiera de las reivindicaciones 6 o 7, en el que dicho procedimiento comprende los pasos de

a) disolver una mezcla de L-alanina y por lo menor otro aminoácido seleccionado de valina, leucina, isoleucina y tirosina en agua o en una solución acuosa de un hidróxido de metales alcalinos,

b) convertir los respectivos aminoácidos disueltos y sus respectivas sales metálicas alcalinas con formaldehído y ácido cianhídrico o cianuro metálico alcalino en los respectivos dinitrilos,

c) saponificación de los dinitrilos resultantes del paso b) en dos pasos (c1) y c2) a diferentes temperaturas, empleando cantidades estequiométricas de hidróxido o un exceso de 1,01 a 1,5 moles de hidróxido por la suma molar de los grupos COOH y los grupos nitrilo del dinitrilo del paso b).

9. Procedimiento según la reivindicación 8, en el que el paso (c1) se realiza a una temperatura en el intervalo de 20 a 80°C y el paso (c2) se realiza a una temperatura en el intervalo de 80 a 200°C, siendo la temperatura en el paso (c2) mayor que en el paso (c1).

10. Procedimiento según la reivindicación 8 o 9 en el que el paso (c2) se lleva a cabo con un exceso de base de 1,01 a 1,2 moles de hidróxido por suma molar de COOH y grupos de nitrilo del dinitrilo del paso (b).

11. Uso de una solución acuosa según la reivindicación 6 o 7 para la fabricación de composiciones de detergentes para lavado de ropa y de composiciones de detergentes para la limpieza.

12. Uso de una solución acuosa según la reivindicación 6 ó 7 en forma total o parcialmente neutralizada para la fabricación de composiciones de detergentes para lavado de ropa o de composiciones de detergentes para la limpieza, realizándose dicha neutralización con un ácido inorgánico.

13. Uso de una solución acuosa según la reivindicación 6 ó 7 en forma total o parcialmente neutralizada para la fabricación de composiciones de detergentes para lavado de ropa o de composiciones de detergentes para la limpieza, realizándose dicha neutralización con un ácido orgánico.