



Industria y Comercio

SUPERINTENDENCIA

Organización CSA Ltda

DYN
OK

Delegatura de Propiedad Industrial

División de Nuevas Creaciones



SOLICITUD

PCT

PATENTE DE INVENCION

21. EXPEDIENTE No.

07-117167

54. TITULO

PROCESO PARA AISLAR METILGLICINANITRILO-N,N DIACETONITRILOS DE
UNA MEZCLA CRUDA ACUOSA

51. CLASIFICACIÓN INTERNACIONAL

71. SOLICITANTE

BASF AKTIRNGESELLSCHAFT

DOMICILIO

LUDWIGSHAFEN, ALEMANIA

74. APODERADO

EMILIO FERRERO

C.C. 438.019 de Usaquén

22. BOGOTÁ, D. C.,

(FORMA P-10)

5.5



Industria y Comercio
SUPERINTENDENCIA

PETITORIO

SUPERINTENDENCIA DE INDUSTRIA Y COMERCIO



No. 07-117167- -00000-0000

Fecha: 2007-11-06 16:57:07
Tra. 11 PATENTEIYII
Act. 411 PRESENTACION

Dep. 2020 NUECREACIONE
Eve: 379 FASENACIONALII
Folios: 67

FORMULARIO UNICO DE SOLICITUD DE PATENTE

PCT

ENTRADA EN FASE NACIONAL

1

☒ Patente de Invención.
☐ Capítulo I.

☐ Patente de Modelo de Utilidad.
☒ Capítulo II.

2

SOLICITANTE
(71)

Nombre: BASF AKTIENGESSELLSCHAFT
sociedad constituida y existente bajo las
leyes de Alemania

Dirección: 67056 Ludwigshafen,
Alemania

Domicilio: Ludwigshafen, Alemania

IDENTIFICACIÓN

C.C.☐ NIT☐

C.E.☐ Otro☐

Cual

Número

3

REPRESENTANTE
O APODERADO

Nombre: EMILIO FERRERO

Dirección: Carrera 4ª. No. 72-35

Teléfono: 347 36 11

Fax: 211 86 50

E-mail: clientes@camyp.com

Domicilio: Bogotá, Colombia.

IDENTIFICACIÓN

C.C.☒ NIT☐

C.E.☐ Otro☐

Cual

Número 438.019 T.P 31.929

4

INVENTOR (ES)
(72)

1. Alfred OFTRING
Im Röhrich 49,
67098 Bad Dürkheim,
Alemania

2. Bernd JUDAT
Alfred-Delp-Str. 5,
68163 Mannheim,
Alemania

3. Matthias RAULS
Parkstr.45,
67061 Ludwigshafen,
Alemania

4. Katrin FRIESE
Haardstr. 20,
68163 Mannheim,
Alemania

5

PCT (86)

Solicitud Internacional No. PCT/EP2006/062008

Fecha: 03 de mayo de 2006

Publicación Internacional No. WO 2006/120144 A1

Fecha: 16 de noviembre de 2006

6

Título (54)

PROCESO PARA AISLAR METILGLICINANITRILO-N,N-DIACETONITRILOS DE UNA MEZCLA CRUDA ACUOSA

7

Clasificación Internacional (51)

C07C 253/034

8

Prioridad

(33) País de Origen

(32) Fecha

(31) Número de Solicitud

SI☒ NO☐

DE

6 de mayo de 2005

10 2005 021 056.2

9

Comprobante de pago No.: 07-88,560

Comprobante de pago No.: 07-88,561

Fecha: 29 de octubre de 2007

Fecha: 29 de octubre de 2007

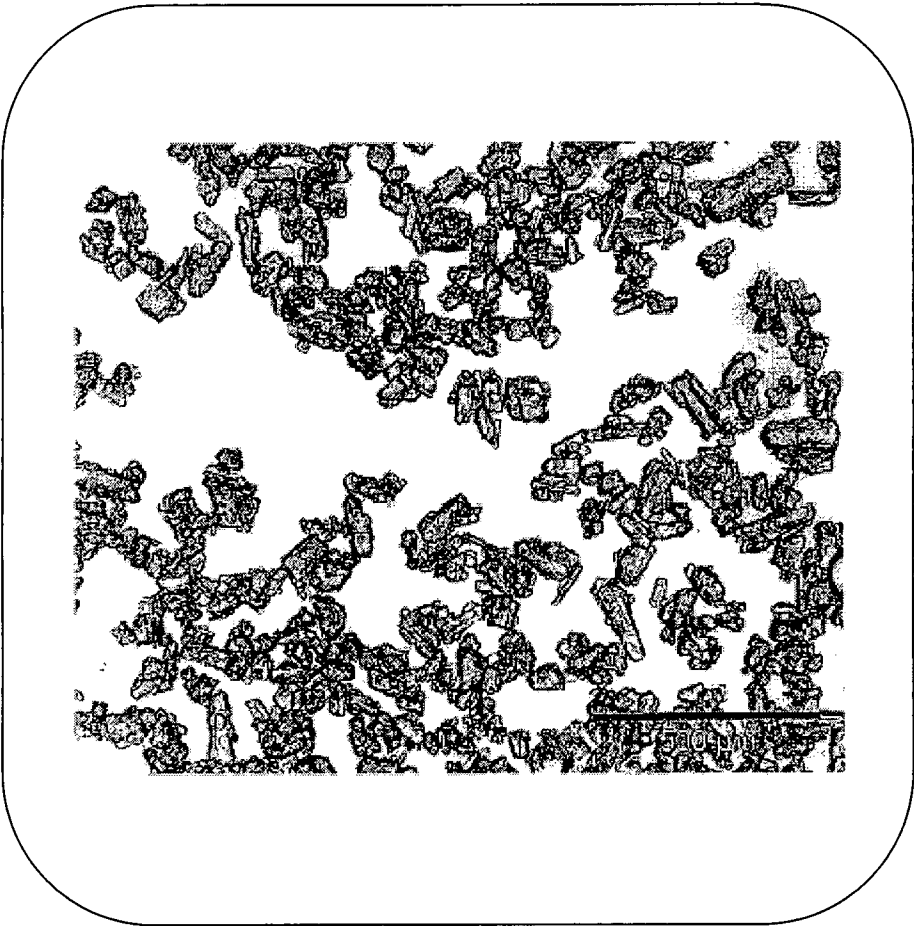
10

Anexos:

- ☒ Comprobante de pago de la tasa de presentación de la solicitud.
- ☐ Comprobante de pago por reivindicación de prioridad.
- ☒ Documento que acredita la existencia y representación legal cuando el solicitante sea persona jurídica.
- ☒ Poderes, si fuere el caso.
- ☒ Documento de cesión del inventor al solicitante o a su causante.
- ☐ Declaraciones.
- ☒ Copia de la solicitud internacional. (Resumen, descripción, reivindicaciones, dibujos)
- ☒ Traducción de la solicitud internacional al castellano. (Resumen, descripción, reivindicaciones, dibujos)
- ☒ Copia del examen preliminar efectuado por la IPEA.
- ☐ Traducción del examen preliminar efectuado por la IPEA.
- ☐ De ser el caso, copia del contrato de acceso.
- ☐ De ser el caso, documento que acredite la licencia o autorización de uso de conocimientos tradicionales de las comunidades indígenas.
- ☐ De ser el caso, certificado de depósito del material biológico.
- ☒ Arte final 12x12
- ☐ De ser el caso, información sobre otras solicitudes de patente o títulos obtenidos en el extranjero por el mismo titular o su causante, relacionadas parcial o totalmente con la invención de esta solicitud.
- ☒ Otros: VER DOCUMENTOS ANEXOS

11

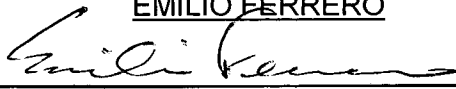
FIGURA CARACTERÍSTICA



12

Solicito la concesión de la patente,

NOMBRE: EMILIO FERRERO

FIRMA : 
C.C. 438.019 de Usaquén T.P. 31.929

DOCUMENTOS ANEXOS

1. ☒ Publicación Internacional WO 2006/120144 A1

Descripción:

Páginas 10 en el idioma original

Páginas 15 en español

Reivindicaciones: Número (s) 7

Figuras: Número (s) 3

2. ☒ **Forma PCT/ISA/210**. Informe de Búsqueda Internacional.
3. ☒ **Forma PCT/IPEA/409**. Informe Del Examen Preliminar Internacional.
4. ☒ Extracto para la publicación.

**NO SE EFECTUARON MODIFICACIONES EN LA FASE
INTERNACIONAL**

(Für Patente, Modelle und Zeichnungen; Warenzeichen und Servicezeichen; Handelsnamen und -zeichen)

REPRESENTACION Y PODER

Yo (nosotros), abajo firmado (s)
BASF Aktiengesellschaft

domiciliado(s) en Ludwigshafen, República
Federal de Alemania

por el presente nombramos a GERMAN CAVELIER, tpa. 832; GONZALO PERDOMO, tpa. 831; ERNESTO CAVELIER, tpa. 11519; y EMILIO FERRERO, tpa. 31929; domiciliados en la Carrera 4ª N° 72-33, Bogotá, Colombia, en obediencia a lo dispuesto en el párrafo 1º del Artículo 543 del Código de Comercio, el primero como principal y los demás como suplentes, en su orden, como nuestros representantes en todos los asuntos de propiedad industrial con facultad para recibir notificaciones y nombrar apoderados judiciales o extrajudiciales. El primer representante suplente reemplazará al principal en caso de ausencia o impedimento temporal o definitivo de aquél. La misma regla se aplicará cuando el segundo representante suplente haya de reemplazar al primero, o el tercero al segundo. En tales casos, el representante principal, o el primero, o segundo suplente, en su caso, o ambos, declararán su intención de no ejercer la representación mediante declaración autenticada por Notario Público en Colombia, o por Notario u otro Funcionario Público, o Cónsul de Colombia, en el extranjero; y si se tratare de impedimento, con el certificado respectivo. Si alguno de los nombrados faltare definitivamente, el siguiente tomará su lugar. Cuando cesare la ausencia o impedimento del representante principal, o de su primero o segundo suplente, en su caso, podrán ejercer la representación, en su orden, uno u otros según el caso, asumiéndola por el solo hecho de ejercerla, cesando en ese momento el ejercicio de la representación por el primero, segundo o tercer suplente en su caso.

Además, y bajo las mismas reglas, conferimos poder a los abogados arriba nombrados, para obtener la protección de mi (nuestra) propiedad industrial y contra la competencia desleal, a cuyo efecto autorizamos a los dichos apoderados para que me(nos) representen ante cualesquiera entidades o personas, ejerzan o no jurisdicción, especialmente ante las del orden administrativo, contencioso-administrativo y judicial, en todo lo concerniente a los siguientes asuntos: a) Obtención de patentes de invención, modelos y dibujos industriales; el registro de marcas de fábrica, colectivas, defensivas y de servicios; el depósito de nombres comerciales y enseñanzas; su renovación, traspaso, cambio de nombre o domicilio, cancelación voluntaria; y el registro de licencias de uso de esos derechos; b) Las acciones de oposición, cancelación, nulidad, medidas cautelares, concesión de licencias y en general los juicios civiles, penales, administrativos o contencioso-administrativos relacionados con estos derechos; acciones y juicios que promovamos o se nos promuevan. Y para que en todos los asuntos arriba determinados, puedan sustituir este mandato, transigir, desistirse, cancelar, recibir, renunciar, y ratificar los actos hechos por agentes oficiosos.

Dado y firmado hoy 17 de marzo de 1989

en D-6700 Ludwigshafen

BASF Aktiengesellschaft

Firma

ppa. Welzel

Ich (wir) unten Unterzeichnender (de)

BASF Aktiengesellschaft

wohnhaft in Ludwigshafen, República Federal de Alemania

verleihen durch dieses Schreiben an GERMAN CAVELIER, tpa. 832; GONZALO PERDOMO, tpa. 831; ERNESTO CAVELIER, tpa. 11519; und EMILIO FERRERO, tpa. 31929; wohnhaft in der Carrera 4ª N° 72-33, Bogotá, Kolumbien, um die Verfügung des Absatzes 1 im Artikel 543 des Handelsgesetzbuch zu beachten, der erste als Hauptvertreter und die übrigen als Stellvertreter, beziehungsweise, als unsere Vertreter in allen was sich auf das industrielle Eigentum bezieht, berechtigt Meldungen zu empfangen und gerichtliche und aussergerichtliche Bevollmächtigte zu ernennen. Der erste Stellvertreter wird den Hauptvertreter ersetzen wegen zeitweiliger oder definitiver Abwesenheit oder Hindernisses des ersten. Dieselbe Regel wird angewandt werden wenn der zweite Stellvertreter den ersten ersetzen muss, oder der dritte den zweiten. In solchen Fällen der Hauptvertreter, oder der erste oder der zweite Stellvertreter, beziehungsweise, oder beide, werden ihre Absicht aussprechen um nicht die Vertretung auszuüben mittelst Aussage notariell beglaubigt in Kolumbien, oder vor Notar oder vor einem anderen öffentlichen Beamten, oder kolumbianischen Konsul im Auslande; und wenn es ein Hindernis sei, mittels der betreffenden Beglaubigung. Wenn einer der Genannten immerfort abwesend wäre, der Folgende wird ihn ersetzen. Im Falle dass die Abwesenheit oder das Hindernis des Hauptvertreters, oder diejenigen seines ersten, zweiten oder dritten Vertreters, beziehungsweise, beendeten, einer oder anderen, ordnungsweise werden die Vertretung ausüben und sie zu sich nehmen nur auf Grund sie auszuüben, mit Aufhören zur Zeit der Ausübung der Vertretung durch den ersten, den zweiten oder den dritten Stellvertreter beziehungsweise.

Ausserdem, und unter dieselben Regeln, wir verleihen den genannten Rechtsanwälte die Vollmacht, und um den Schutz meines (unseres) industriellen Eigentums zu erhalten, und gegen den unlauteren Wettbewerb; zu diesem Zweck ich (wir) die genannten Bevollmächtigten ernenne(n), damit sie uns vor beliebigen Institutionen oder Personen, die die Rechtsprechung ausüben oder nicht, vor allem vor denen mit Verwaltungs, streitigem Verwaltungs, und juristischem Charakter, in allen was sich auf folgende Angelegenheiten bezieht, zu vertreten: a) Erlangung von Patenten, Modellen und Zeichnungen; Registrierung von Waren-, Sach-, Defensive- und Service-zeichen; Aufbewahrung von Handelsnamen- und -zeichen; ihre Erneuerung und Übertragung, Names und Wohnsitzänderung, freiwillige Annullierung und die Registrierung von Vertragslizenzen; b) Die Oppositionsklagen, Annullierung, Ungültigkeit, Vorsichtsmassnahmen, Lizenzen und im allgemeinen die Zivil-, Straf-, Verwaltungs- oder streitigen Verwaltungsprozesse, die mit diesen Rechten verbunden sind, Aktionen und Verhandlungen, die wir vorantreiben oder die man uns vorantreibt und; c) damit sie in allen oben bestimmten Angelegenheiten dieses Mandat ersetzen, regeln, davon Abstand nehmen, annullieren, empfangen, verzichten, Meldungen annehmen und gerichtliche und aussergerichtliche Bevollmächtigte ernennen, und die Handlungen der halbamtlichen Vertreter ausüben.

Unterzeichnet heute am 17. März 1989

in D-6700 Ludwigshafen NOV 2007

JUAN MANUEL LOTERO MEDINA
NOTARIO

Unterschrift

ppa. Richters

1407/89

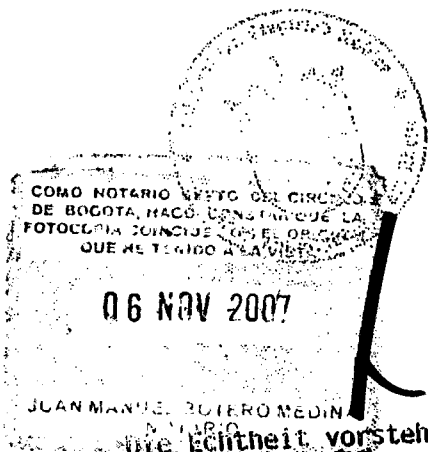
Ich beglaube hiermit die Echtheit der vorstehend
eigenhändig vor mir vollzogenen Unterschriften der für
die Firma BASF Aktiengesellschaft Ludwigshafen am Rhein
handelnden Herren:

1. Dr. Gunther W e i l z e l , Chemiker in
Ludwigshafen am Rhein,
2. Dr. Peter R i c h t e r s , Chemiker in
Ludwigshafen am Rhein.

Die Herren Dr. Welzel und Dr. Richters sind mir persönlich
bekannt.

aufgrund heutiger Einsichtnahme in das Handelsregister
beim Amtsgericht Ludwigshafen am Rhein HR B 3000 be-
scheinige ich, daß die Herren Dr. Welzel und Dr. Richters
als Prokuristen gemeinschaftlich zur Vertretung und
Zeichnung der Firma BASF Aktiengesellschaft mit dem
Sitz in Ludwigshafen am Rhein berechtigt sind.

Ludwigshafen am Rhein, den 17. März 1989



[Handwritten signature]

Th. Walter
als amtlich bestellter Vertreter
des Notars Dr. Justizrat Kohler

Die Echtheit vorstehender Unterschrift des Notarassessors
Thomas Walter

als amtlich bestellter Vertreter des Notars Justizrat Dr. Kohler
in Ludwigshafen am Rhein und die Echtheit des beigedruckten
Dienststempels werden hiermit bestätigt. Zugleich wird bescheinigt,
daß der Vorgenannte zur Vornahme der Amtshandlung befugt war.

Frankenthal (Pfalz), den einundzwanzigsten März neunzehnhundert-
neunundachtzig

Präsident des Landgerichts

(Franz Serfas)



Kostenvermerk: Gebühr 20,-- DM

LUZ ARRIAGA DE ARRIAGA
INSTRUMENTA EN INSTRUMENTAL
Baselstadt No. 55. Instrumente



S

CONSULADO GENERAL DE COLOMBIA

Nº - 0077

El suscrito Cónsul General de Colombia en Frankfurt am Main, República Federal de Alemania, vistos los documentos presentados por los interesados,

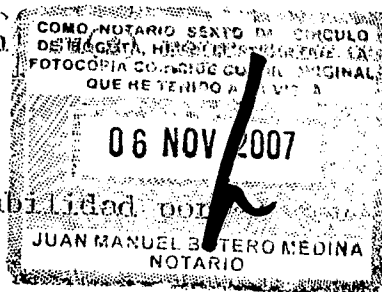
C E R T I F I C A:

Que el señor Thomas Walter----- quien como Notario en Ludwigshafen am Rhein autenticó la(s) firma(s) del(os) signatario(s) del Poder precedente, ejercía las funciones indicadas; su firma corresponde a la registrada ante el Tribunal Regional de Frankenthal (Pfalz)----- que la compañía BASF Aktiengesellschaft es una sociedad constituida de acuerdo con las leyes de la República Federal de Alemania y cumple su objeto conforme a las mismas; que el(los) señor(es) Dr. Gerhard WELZEL y el Dr. Peter RICHTERS----- quien(es) en sus carácter(es) de apoderados----- y cuya(s) firma(s) (fueron) autenticada(s) ante el Notario Thomas Walter----- es(son) te(s) legal(es) en este país.

El Cónsul General no asume responsabilidad por el contenido del documento.

Esta Certificación se expide en Frankfurt am Main, el seis de Abril de mil novecientos ochenta y ocho.

Frankfurt a. M 06 ABR 1989



PAGADO IMPUESTO DE TIMBRE
Don \$43.62 de Ley E. S. N. N.



Nº - 0077

Martha Roldán de Obando
Cónsul General de Colombia

COMO NOTARIO SEXTO DEL CIRCULO
DE BOGOTA, HAGO CONSTAR QUE LA
FOTOCOPIA COINCIDE CON EL ORIGINAL
QUE HE TENIDO A LA VISTA

06 NOV 2007

JUAN MANUEL ECTERO MEDINA
NOTARIO

MINISTERIO DE RELACIONES EXTERIORES

LEGALIZACIONES

Bogotá 12 ABR. 1989 No. 85061

HAGO CONSTAR

Que el señor Martha Nino
cuya firma aparece al pie del presente
documento, desempeñaba en esa fecha
las funciones allí indicadas

Michael E. Moscoso Acuña

MICHAEL E. MOSCOSO ACUÑA
Jefe de Oficina General

COPIA

COPIA

7

COMO NOTARIO SEXTO DEL CIRCULO
DE BOGOTA, HAGO CONSTAR QUE LA
FOTOCOPIA COINCIDE CON EL ORIGINAL
QUE HE TENIDO A LA VISTA
06 NOV 2007
JUAN MANUEL BOTERO MEDINA
NOTARIO

Die konsularische Legalisierung ist notwendig.

NOTA PARA EL SEÑOR CONSUL COLOMBIANO: Según los artículos 65 del C. de F. C. y 480 del C. de Co., si el poderdante es una sociedad, el señor Cónsul debe certificar que tuvo a la vista las pruebas de su existencia, que ejerce su objeto social, que quien confiere el poder es su representante y puede otorgar poder, seguidamente autenticar la firma de éste.

LE LAS INSTRUCCIONES
REQUISITOS CON TODOS LOS

RESPUESTA DEBEN ESTAR DILIGENCIADA
ESTE FORMULARIO CON ALGUN VALOR

881051599954

B C C 15
SECURIDAD CORPORATIVA

16 013 01 000045 1

RECIBO DE IMPUESTOS

16 013 01 000045 1

1 Administración de Impuestos de:

BOGOTA

Código

0,3

2 Teléfono

2120100

3 Documento de identificación (marque X)

C.C. ó T.I. ☐ NIT. ☒ No.

860041367

O.V.

3

4 Apellidos y Nombre o Razón Social de las partes (individuales y societarias)

CAVELIER ABOGADOS

6 C.C. ó T.I. ☒ NIT. ☐ No.

19' 301.629

O.V.

8 Apellidos y Nombre o Razón Social de las partes (individuales y societarias)

FORERO ROCHA JAIME

7 Dirección (de la persona o entidad identificada en la casilla 4)

Cra. 4a. No. 72-35

Municipio

BOGOTA

Departamento

CUNDINAMARCA

8 Régimen de inscripción

1

9 Referencia a los datos de identificación, incluyendo número, fecha, valor y naturaleza de la transacción

TIMBRE TRADUCCION OFICIAL No. 2056 DE ABRIL 26 DE 1989

PAGO DERECHOS TRADUCCION DE UN PODER

CDLO 0361-52-218-8

REVISADO
SECCION DE NEGOCIOS GENERALES
DIRECCION DE ASUNTOS CONSULARES
MINISTERIO DE RELACIONES EXTERIORES

Responsable del pago

Nombre

C.C. No.

19301629

PAGO EN BANCOS
FURIA VALORES

VP
VS
IM
TP

COMO NOTARIO SEXTO DEL CIRCULO
DE BOGOTA, HAY QUE CONSERVAR QUE LA
FOTOCOPIA COINCIDA CON EL ORIGINAL
QUE SE ENVIARA A LA VISTA

06 NOV 2007

JUAN MANUEL VILLALBA
NOTARIO

DEM-31-V-00

CONTRIBUYENTE

1 037 *** 750.00

8

TRADUCCION OFICIAL NO. 2056

de un documento escrito en Alemán, el cual para su identificación se sella con el sello de la traductora, lo mismo que la presente.-

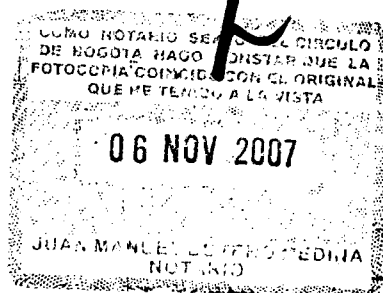
(A continuación del poder conferido a GERMAN CAVELIER, GONZALO PERDOMO, ERNESTO CAVELIER y EMILIO FERRERO, domiciliados en la Cra. 4 No. 72-35, Bogotá, el 17 de marzo de 1989, por la sociedad BASF Aktiengesellschaft, domiciliada en Ludwigshafen, RFA:)

Protocolo notarial No. 1407/89

Certifico la autenticidad de las firmas anteriores puestas ante mí, por los señores:

1. Dr. Gunther W e l z e l , químico, domiciliado en Ludwigshafen am Rhein,
2. Dr. Peter R i c h t e r s , químico, domiciliado en Ludwigshafen am Rhein.

A los doctores Welzel y Richters los conozco en persona.



TRADUCTORA DE INTERPRETE OFICIAL
Resolución No. 599 Ministerial

Certifico, por haber tenido a la vista el registro de comercio HR B 3000, del juzgado de Ludwigshafen, que los doctores Wizer y Richters, en su calidad de apoderados, están facultados para representar conjuntamente y firmar por la sociedad BASF Aktiengesellschaft, con sede en Ludwigshafen.

Ludwigshafen am Rhein, 17 de marzo de 1989

(sello redondo:)

Dr. Siegfried Kohler

Fdo.: firma ilegible

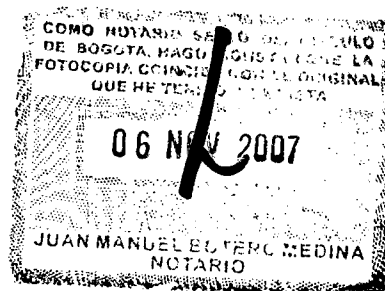
Notario de Ludwigshafen

Th. Walter

Asesor del notario como representante oficialmente designado del notario Dr. Siegfried Kohler

Se certifica la autenticidad de la firma anterior del asesor del notario, consejero de justicia Dr. Kohler, domiciliado en Ludwigshafen am Rhein, y la del sello oficial que la acompaña. Al mismo tiempo se certifica que el mencionado notario estaba facultado para realizar ese acto oficial.

Frankenthal (Pfalz), veintiuno de marzo de mil novecientos ochenta y nueve



LUZ MINISTRIO DE JUSTICIA
DIRECCION DE INTERIORES
Cedula No. 589 Minjusticia

El Presidente del Tribunal Regional

Fdo.: firma ilegible (sello redondo:)

(Franz Serfas)

El Presidente del Tribunal Regional
de Frankenthal (Pfalz)

Nota: Derrechos 20,-- DM

EN ESPAÑOL: La legalización de las firmas anteriores por el
Consulado de General de Colombia en Frankfurt, bajo el No.
0077 (Certificación consular) del 6 de abril de 1989 y del
Ministerio de Relaciones Exteriores de Colombia bajo el No.
85061 del 24 de abril de 1989.

Pagado impuesto de timbre US\$ 6,00

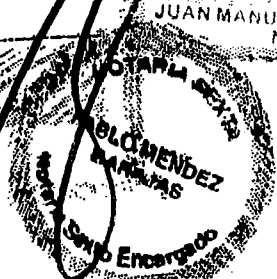
ES TRADUCCION FIEL Y COMPLETA, de la cual se deja copia en
los archivos de estas oficinas para su confrontación.

Bogotá, 26 de abril de 1989

LUZ ARRIAGA DE HERBER
TRADUCTORA E INTERPRETE OFICIAL
Regulación No. 599 Minjusticia

COMO NOTARIO SEXTO DEL CIRCUITO DE SANTAFE DE
BOGOTA, HACIENDO CONSTAR QUE LA(S) ANTERIORES FIRMAS
MA(S) PUESTA(S) POR
Luz Arriaga de Herber
IDENTIFICACION CON C.C. NO. (S)
SANTAFE DE BOGOTA
05 AGO. 1999

COMO NOTARIO SEXTO DEL CIRCUITO DE BOGOTA, HACIENDO CONSTAR QUE LA FOTOCOPIA CONFORMA CON EL ORIGINAL QUE SE TIENE A LA VISTA
6 NOV 2007
JUAN MANUEL FOTOCOPIA MEDINA
NOTARIO



COMO NOTARIO SEXTO DEL CIRCULO
DE BOGOTA HAGO CONSTAR QUE LA
FOTOCOPIA COINCIDE CON EL ORIGINAL
QUE HE TENIDO A LA VISTA

06 NOV 2007

JUAN MANUEL GARCIA RUIZ
NOTARIO

MINISTERIO DE RELACIONES EXTERIORES

LEGALIZACIONES

No. 89043

BOGOTA 28 ABR. 1983

HACE CONSTAR

Que el señor
LUIZ DE HEREDIA
cuya firma aparece al pie del presente
documento, desempeñaba en esa fecha
las funciones allí indicadas.

Embajada de Colombia en Lima

Division Consular

Encargado

CAVELIER

ABOGADOS

LLNLT®
CABLES: CAVELEYES
TELEFONO: 5479 CAVE-CO
TELEFAX: 707375 CAVE-UC

EDIFICIO SISKI
CARRERA 4 No. 72 - 35
BOGOTA 8, COLOMBIA

TELEFONOS: (57) (1) 347-36 11
(57) (1) 212-01 00
TELEFAX: (57) (1) 217-92 11
(57) (1) 235-88 50

Señor Jefe de la
DIVISION DE SIGNOS DISTINTIVOS
Superintendencia de Industria y Comercio
E. S. D.

Poderdante: BASF AKTIENGESELLSCHAFT

Poder conferido el: 17-03-89

Yo, GERMAN CAVELIER, obrando en mi calidad de apoderado principal del poderdante arriba mencionado, atentamente manifiesto a Usted que sustituyo el poder que me ha sido conferido en la persona del doctor EMILIO FERRERO, Abogado con Tarjeta Profesional N° 31.929, con todas las facultades que me fueron conferidas.

Hago la anterior sustitución conforme al artículo 66 del Código de Procedimiento Civil ya que los otros sustitutos faltan en este momento.

Señor Jefe,



GERMAN CAVELIER

T.P.A. No. 832

C.C. No. 2.877.924 de Bogotá

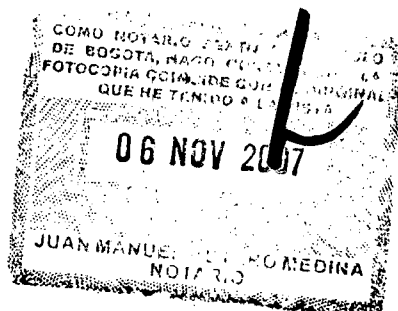
Acepto:



EMILIO FERRERO

T.P.A. N° 31.929

C.C. No. 438.019 de Usaquén



2e-780

NOTARIA SEXTA DE BOGOTA
RECONOCIMIENTO Y PRESENTACION PERSONAL

Santafé de Bogotá D. C. - **06 MAR 1998**

Ante Mí JUAN MANUEL BOTERO MEDINA
NOTARIO SEXTO DEL CIRCULO DE BOGOTA

Compareció(eron) personalmente,

[Signature]

[Signature]

quien(es) exhibió(eron) la(s) C. C.

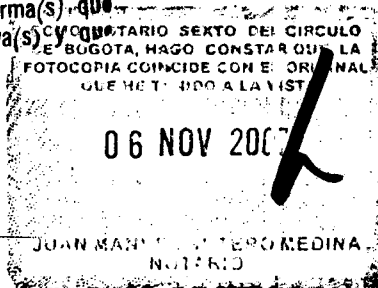
438019
2877924

y la(s) Libreta(s) Militar(es):

87 832 87 31529

de(n)tilado(s) en Bogotá, y declaró(aron) que la(s) firma(s) que
aparece(n) en el presente documento es(son) la(s) suya(s) y que
el contenido del mismo es cierto.
En constancia se firma esta diligencia..

[Signature]



[Signature]



CAVELIER
ABOGADOS
EDIFICIO SISKI
CARRERA 4a No. 72-35
BOGOTA, 8 - COLOMBIA

CESION

Yo, (nosotros), abajo firmado(s)

domiciliado(s) en

declaro(amos) bajo juramento ser único(s) y verdadero(s)
inventor(es) de la invención:

declaro(amos) así mismo que cedo(emos) y
transfiero(erimos), sin limitación, a favor de la sociedad

constituída y existente de conformidad con las leyes de

domiciliada en

todos los derechos inherentes a dicha invención y que la
citada Compañía queda facultada para solicitar en su
nombre la patente correspondiente en la República de
Colombia

ASSIGNMENT

I (we), the undersigned

Alfred Oftring
Im Röhrich 49, 67098 Bad Dürkheim
Germany
Citizen of Germany

Bernd Judat
Alfred-Delp-Str. 5, 68163 Mannheim
Germany
Citizen of Germany

Matthias Rauls
Parkstr. 45, 67061 Ludwigshafen
Germany
Citizen of Germany

Katrin Frieze
Haardtstr.20, 68163 Mannheim
Germany
Citizen of Germany

state(s) under oath to be sole and true inventor(s) of the
invention:

Process for isolating methylglycinenitrile-N,
N-diacetonitriles from an aqueous crude mixture

state as well, that assign, without reservations or limitations
in favour of

BASF Aktiengesellschaft

a corporation constituted and existing in conformity with
the laws of
Germany

domiciled in

67056 Ludwigshafen, Germany

all rights inherent to said invention and that the above
mentioned company hereby is enabled to apply, in its name,
for the corresponding patent in the Republic of Colombia.

B

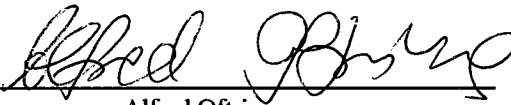
Dado y firmado hoy

Given and signed this

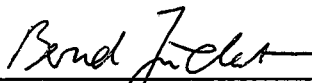
08. Juni 2006

Firma

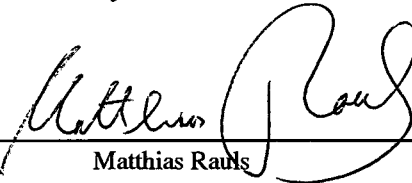
Signature



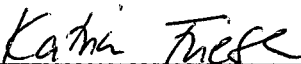
Alfred Oftring



Bernd Judat



Matthias Rauls



Katrin Frieze

Notarization and legalized by means of Apostille

© CAVELIER ABOGADOS
WPPODERE-343

CO Assignment Form 01 11/98

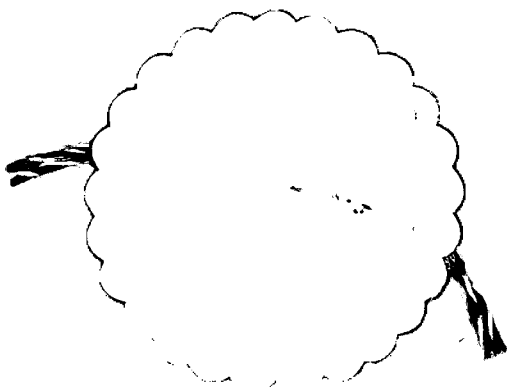
U.R.Nr. 1333/2006

I, Ludwig Draxel-Fischer, notary public at Ludwigshafen/Rhine, Federal Republic of Germany, hereby testify and confirm that the foregoing signatures of

1. Mr. Alfred **Ofring**, residing at Im Röhrich 49, 67098 Bad Dürkheim, Germany, personally known to me,
2. Mr. Bernd **Judat**, residing at Alfred-Delp-Str. 5, 68163 Mannheim, Germany, personally known to me,
3. Mr. Matthias **Rauls**, residing at Parkstraße 45, 67061 Ludwigshafen, Germany, personally known to me,
4. Mrs. Katrin **Friese**, residing at Haardtstraße 20, 68163 Mannheim, Germany, personally known to me,

are true and valid.

Ludwigshafen/Rhine, this 8th day of June, 2006



notary public

Wert 5.112,92 €

APOSTILLE

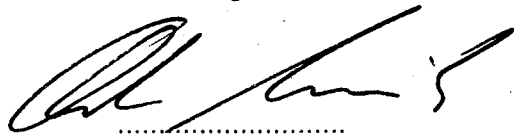
(Convention de La Haye du 5 octobre 1961)

1. Land : Bundesrepublik Deutschland
Diese öffentliche Urkunde
2. ist unterschrieben von Notar
D r a x e l - F i s c h e r
3. in seiner Eigenschaft als
öffentlicher Notar
4. sie ist versehen mit dem Siegel/Stempel
des Notars Ludwig Draxel-Fischer
in Ludwigshafen am Rhein

Bestätigt

5. in Frankenthal (Pfalz)
6. am 13. Juni 2006
7. durch den Präsidenten des Landgerichts
8. unter Nr. 91 Eb - 794/06

9. Siegel/Stempel:
10. Unterschrift
Im Auftrag



.....
(Christian Köneke)
Richter am Landgericht

Kostenvermerk:
Gebühr 12,00 €

TRADUCCIÓN OFICIAL 275/2007 DE UN DOCUMENTO EN INGLÉS Y EN ESPAÑOL, REALIZADA POR EDUARDO CALADO NOGUERA, TRADUCTOR OFICIAL AUTORIZADO POR RESOLUCIÓN 541 DEL 27 DE FEBRERO DE 1976 POR EL MINISTERIO DE JUSTICIA Y DEBIDAMENTE REGISTRADO ANTE EL MINISTERIO DE RELACIONES EXTERIORES DE COLOMBIA. DE ACUERDO CON DICHO DOCUMENTO, LOS ABAJO FIRMANTES: ALFRED OFTRING IM RÖHRICH 49, 67098 BAD DÜRKHEIM, ALEMANIA, CIUDADANO DE ALEMANIA; BERND JUDAT, ALFRED-DELP-STR. 5, 68163 MANNHEIM ALEMANIA, CIUDADANO DE ALEMANIA; MATTHIAS RAULS PARKSTR. 45 67061 LUDWIGSHAFEN, ALEMANIA, CIUDADANO DE ALEMANIA; KATRIN FRIESE HAARDSTR. 20 68163 MANNHEIM, ALEMANIA, CIUDADANO DE ALEMANIA DECLARAN BAJO JURAMENTO SER LOS INVENTORES ÚNICOS Y VERDADEROS DE LA INVENCION **MÉTODO PARA AISLAR N-DIACETONITRILOS, N-METILGLICINENITRILO DE UNA MEZCLA CRUDA ACUOSA, Y QUE CEDEN EN FAVOR DE BASF AKTIENGESELLSCHAFT**, UNA SOCIEDAD CONSTITUIDA Y EXISTENTE DE CONFORMIDAD CON LAS LEYES DE ALEMANIA, DOMICILIADA EN 67056 LUDWIGSHAFEN ALEMANIA . 50, 40789 MONHEIM, ALEMANIA, TODOS LOS DERECHOS INHERENTES A DICHA INVENCION Y QUE LA CITADA COMPAÑIA QUEDA FACULTADA PARA SOLICITAR EN SU NOMBRE LA PATENTE CORRESPONDIENTE EN LA REPUBLICA DE COLOMBIA. DADO Y FIRMADO HOY 8 DE JUNIO DE 2006. FIRMADO: ALFRED OFTRING, BERND JUDAT, MATTHIAS RAULS Y KATRIN FRIESE.

U.R NR 1333/2006

Yo Ludwig Draxel-Fischer, notario público de Ludwigshafen/RHINE, República Federal de Alemania, por el presente atestigo y confirmo que las firmas precedentes de (aquí aparece la lista de los nombres y direcciones de los inventores cedentes y que ya se informaron al principio de este documento)

... son válidas y verídicas

Ludwigshafen/Rhine, 8 de junio de 2006.

Firma ilegible: notario público

Valor 5.112,92 euros

APOSTILLA # 91 EB-794/06

COLO-0361-841-179-1

ECN\ID-111590\WPCL002G

Bogotá, 1 de noviembre de 2007.

Eduardo Calado
Eduardo Calado Escobar
"TRADUCTOR OFICIAL"
INGLES - ESPAÑOL
Res. 541. Febrero de 1978

2007 NOV -2 A 10:50
JEFE DE LEGALIZACIONES
BOGOTÁ D.C.

MINISTERIO DE
RELACIONES EXTERIORES

681762
Eduardo Calado
Eduardo Calado
COLOMBIA
ASISTENTE
ASISTENTE
ASISTENTE

NO SE Asume
RESPONSABILIDAD
DEL TEXTO

COMO NOTARIO SEXTO DEL CIRCULO DE SANTAFE DE
BOGOTA, HAGO CONSTAR QUE LA(S) FIRMA(S) DE

Eduardo Calado

Pozner

CONCIDE(N) CON LA FIRMA REGISTRADA POR
EL(LOS) EN FECHA 02 NOV 2007



TRADUCCION OFICIAL No. 13283

de un documento escrito en Alemán, efectuada por Luz Arriaga de Herber, resolución del Ministerio de Justicia 599 del 6 de marzo 1978.-

Traducción de la apostilla en alemán que se encuentra a continuación de la certificación en inglés de las firmas de los señores Alfred Ofring, Bernd Judat, Matthias Rauls y Katrin Friese por el notario de Ludwigshafen am Rhein, Ludwig Draxel-Fischer bajo U.R.No. 1333/2006 del 8 de junio de 2006.

Fdo.: firma ilegible, Hilo y oblea notarial.- Valor: 5.112,92 €.

APOSTILLE (Convention de La Haye du 5 octobre 1961)

1. País: República Federal de Alemania
Este documento público
2. Ha sido firmado por el notario Draxel-Fischer
3. Actuando en calidad de notario público
4. Lleva el sello oficial del notario Draxel-Fischer,
notario de Ludwigshafen am Rhein.

Certificado

5. en Frankenthal (Pfalz)
6. el 13 de junio de 2006
7. por el Presidente del Tribunal Regional
8. bajo el No. 91 Eb – 794/06
9. Sello
(Hilo y oblea del Tribunal Regional)

10. Firma
Fdo.: firma ilegible
(Christian Köpcke)
Juez del Tribunal Regional

Costas:
Derechos 12,00 €

ES TRADUCCION FIEL Y COMPLETA, de la cual se deja copia en los archivos de estas oficinas para su confrontación.

Bogotá, 31 de octubre de 2007
C. 1042

LUZ ARRIAGA DE HERBER
TRADUCTORA E INTERPRETE OFICIAL
Luz Arriaga de Herber
Resolución No. 599 M. Justicia

MINISTERIO DE
RELACIONES EXTERIORES
2007 NOV - 2 A 10: 50
JEFE DE LEGALIZACIONES
BOGOTA D.C.

681763
JUEZ DEL TRIBUNAL REGIONAL
FRANKENTHAL
AS FUNDACIONES INMOBILIARIAS

COMO NOTARIO SEXTO DEL CIRCULO DE SANTIAGO DE
SUCOTA, HAGO CONSTAR QUE LA(S) FIRMA(S) DE

Luz Arriaga de Perber

COINCIDE(N) CON LA FIRMA REGISTRADA POR
EL/ELLA EN ESTA NOTARIA
SANTIAGO DE SUCOTA

02 NOV 2007



(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES
PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum
Internationales Büro



(43) Internationales Veröffentlichungsdatum
16. November 2006 (16.11.2006)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 2006/120144 A1

(51) Internationale Patentklassifikation:

C07C 253/34 (2006.01) C07C 255/25 (2006.01)
C07C 255/24 (2006.01)

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP2006/062008

(22) Internationales Anmeldedatum:

3. Mai 2006 (03.05.2006)

(25) Einreichungssprache:

Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache:

Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:

10 2005 021 056.2 6. Mai 2005 (06.05.2005) DE

(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme
von US): BASF AKTIENGESELLSCHAFT [DE/DE];
67056 Ludwigshafen (DE).

(72) Erfinder; und

(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): OFTRING, Alfred
[DE/DE]; Im Röhrich 49, 67098 Bad Dürkheim (DE).
JUDAT, Bernd [DE/DE]; Alfred-Delp-Str. 5, 68163

Mannheim (DE). RAULS, Matthias [DE/DE]; Park-
str. 45, 67061 Ludwigshafen (DE). FRIESE, Katrin
[DE/DE]; Haardtstr. 20, 68163 Mannheim (DE).

(74) Anwalt: HUH, Michael; ISENBRUCK, BÖSL,
HÖRSCHLER, WICHMANN, HUH, Theodor-Heuss-
Anlage 12, 68165 Mannheim (DE).

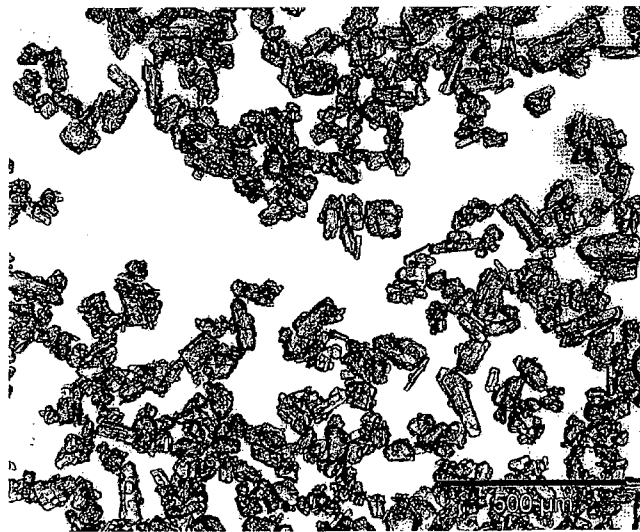
(81) Bestimmungsstaaten (soweit nicht anders angegeben, für
jede verfügbare nationale Schutzrechtsart): AE, AG, AL,
AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BW, BY, BZ, CA, CH,
CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES,
FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE,
KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV,
LY, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NA, NG, NI,
NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG,
SK, SL, SM, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US,
UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

(84) Bestimmungsstaaten (soweit nicht anders angegeben, für
jede verfügbare regionale Schutzrechtsart): ARIPO (BW,

[Fortsetzung auf der nächsten Seite]

(54) Title: METHOD FOR ISOLATING METHYL GLYCINE NITRILE-N,N-DIACETONITRILES FROM AN AQUEOUS
CRUDE MIXTURE

(54) Bezeichnung: VERFAHREN ZUR ISOLIERUNG VON METHYLGLYCINNITRIL-N,N-DIACETONITRILEN AUS EI-
NEM WÄSSRIGEN ROHGENISCH



(57) Abstract: The invention relates to a method for isolating methyl glycine nitrile-N,N-diacetonitriles (MGDN) from an MGDN-
containing aqueous emulsion with an MGDN content of 3 - 50% by weight in a crystallizer. The inventive method is characterized by
(a) cooling the aqueous emulsion, starting from a temperature above the solidification point, to a temperature below the solidification
point, the cooling rate in the temporal mean not exceeding 5 K/h, until substantially the total amount of the emulsified MGDN has
solidified; and (b) continuing to cool the aqueous suspension obtained and/or concentrating it, the cooling rate being higher than that
in step (a).

[Fortsetzung auf der nächsten Seite]

WO 2006/120144 A1

92



GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), eurasisches (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), europäisches (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, NL, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes und der anderen Abkürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on Codes and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe der PCT-Gazette verwiesen.

Veröffentlicht:

— mit internationalem Recherchenbericht

(57) Zusammenfassung: Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Isolierung von Methylglycinnitril-N,N-diacetonitril (MGDN) aus einer MGDN enthaltenden, wässrigen Emulsion mit einem MGDN-Gehalt von 3 - 50 Gew.-% in einem Kristallisolator mit den Schritten: (a) die wässrige Emulsion wird, ausgehend von einer Temperatur oberhalb des Erstarrungspunktes, auf eine Temperatur unterhalb des Erstarrungspunktes abgekühlt, wobei die Abkühlrate im zeitlichen Mittel 5 K/h nicht übersteigt, bis im Wesentlichen die Gesamtmenge des emulgierten MGDN fest geworden ist, (b) die erhaltene wässrige Suspension wird weiter abgekühlt und/oder aufkonzentriert, wobei die Abkühlrate größer als in Schritt (a) sein kann.

Verfahren zur Isolierung von Methylglycinnitril-N,N-diacetonitrilen aus einem wässrigen Rohgemisch

5 Beschreibung

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Isolierung von Methylglycinnitril-N,N-diacetonitril aus einem wässrigen Rohgemisch, wie es bei der Herstellung von Methylglycinnitril-N,N-diacetonitril anfällt.

10

Die häufig als Komplexbildner in Haushaltsreinigungsmitteln eingesetzten Aminopolyphosphonate, Polycarboxylate oder Aminopolycarboxylate, wie Ethylendiaminotetraessigsäure (EDTA), sind nur in geringem Maße biologisch abbaubar. Eine preiswerte Alternative stellen die Glycin-N,N-Diessigsäurederivate, wie

15 die Methylglycin-N,N-Diessigsäure (MGDA) dar, welche ungiftig und gut biologisch abbaubar ist. Die Verwendung von MGDA und von verwandten Glycin-N,N-Diessigsäurederivaten in Reinigungsmitteln sowie deren Synthesen sind in WO-A 94/29421 und US 5,849,950 beschrieben. Für eine kostengünstige Produktion der Glycin-N,N-Diessigsäurederivate werden hohe Anforderungen an die Ausbeute der

20 einzelnen Syntheseschritte und Reinheit der isolierten Zwischenprodukte gestellt.

MGDA wird durch Umsetzung von Iminodiacetonitril mit Acetaldehyd und Blausäure oder von alpha-Alaninnitril mit Formaldehyd und Blausäure und alkalische Hydrolyse des als Zwischenprodukt erhaltenen MGDN mit Natronlauge hergestellt, wobei das

25 Trinatriumsalz des MGDA erhalten wird. Um hohe MGDA-Ausbeuten zu erzielen ist es wünschenswert, MGDN als Zwischenprodukt zu isolieren und als Reinstoff in dem sich anschließenden Hydrolyseschritt einzusetzen. In US 5,849,950, Beispiel 2, wird MGDN aus dem Rohproduktgemisch der Umsetzung von HCN, Formaldehyd und Alaninnitril, welches in einem vorgelagerten Schritt in situ aus Acetaldehyd, HCN und Ammoniak

30 erzeugt wird, durch Kühlung des Produktgemischs auskristallisiert.

Das wässrige, MGDN enthaltende Rohgemisch kann eine Reihe von NebenkompONENTEN enthalten. Wird MGDN durch pH-kontrollierte Strecker-Reaktion von Iminodiacetonitril (IDN) mit Acetaldehyd und Blausäure hergestellt, kann IDN

35 entweder als kristalliner Rohstoff eingesetzt oder aber durch pH-kontrollierte Umsetzung von Urotropin mit HCN in wässriger Lösung erzeugt und ohne Isolierung zum MGDN umgesetzt werden. Als NebenkompONENTEN enthält das wässrige MGDN-

Rohgemisch dann Ammoniumsulfat, Acetaldehydcyanhydrin, Formaldehydcyanhydrin, Methylen-bis-iminodiacetonitril (MBIDN), Nitrilotriacetoneitril (NTN), sowie nicht umgesetzte Edukte.

- 5 MGDN besitzt eine stark temperaturabhängige Löslichkeit in Wasser. So lassen sich bei 10 °C nur noch etwa 0,5 Gew.-% MGDN in Wasser oder einer wässrigen Ammoniumsulfatlösung lösen. Bei ca. 60 °C beträgt die Löslichkeit noch etwa 5 Gew.-%. Oberhalb von ca. 60 °C liegt eine Emulsion aus MGDN und seiner wässrigen Lösung mit mehr als 5 Gew.-% gelöstem MGDN vor. Ein Phasendiagramm des
10 Systems Wasser-MGDN ist nicht bekannt.

- Aufgrund der starken Temperaturabhängigkeit der Löslichkeit von MGDN in Wasser kann MGDN durch Kühlungskristallisation und anschließender Fest/Flüssig-Trennung aus seiner wässrigen Lösung isoliert werden. Beim Abkühlen einer wässrigen Lösung
15 oder Emulsion von MGDN fällt MGDN als Feststoff in Form von feinen, nadeligen Kristallen aus, welche agglomerieren. Die in den Agglomeraten eingeschlossene Mutterlauge enthält als Verunreinigungen sämtliche NebenkompONENTEN der MGDN-Synthese, so dass das durch Filtration abgetrennte feuchte Kristallisat eine dunkelbraune Farbe aufweist. Bei der Kühlungskristallisation treten zudem
20 Verkrustungen an den Wänden des Kristallisators auf.

- Aufgabe der Erfindung ist es, ein verbessertes Verfahren zur Abtrennung von MGDN aus den bei seiner Herstellung anfallenden wässrigen Rohproduktgemischen bereitzustellen.

25

Gelöst wird die Aufgabe durch ein Verfahren zur Isolierung von Methylglycinnitril-N,N-diacetonitril (MGDN) aus einer MGDN enthaltenden, wässrigen Emulsion mit einem MGDN-Gehalt von 3 – 50 Gew.-% in einem Kristallisator mit den Schritten:

- 30 (a) die wässrige Emulsion wird, ausgehend von einer Temperatur oberhalb des Erstarrungspunktes, auf eine Temperatur unterhalb des Erstarrungspunktes abgekühlt, wobei die Abkühlrate im zeitlichen Mittel 5 K/h nicht übersteigt, bis im Wesentlichen die Gesamtmenge des emulgierten MGDN fest geworden ist,
- 35 (b) die erhaltene wässrige Suspension wird weiter abgekühlt und/oder aufkonzentriert, wobei die Abkühlrate größer als in Schritt (a) sein kann.

Wesentlich ist, dass in Schritt (a) das MGDN enthaltende Rohproduktgemisch, welches

- oberhalb des Erstarrungspunktes des MGDN als Emulsion von MGDN als disperse organische Phase in einer gesättigten wässrigen MGDN-Lösung als kontinuierliche wässrige Phase vorliegt, im zeitlichen Mittel nur sehr langsam, also mit einer geringen Abkühlrate (ausgedrückt in K/h) unter den Erstarrungspunkt abgekühlt wird. Der
- 5 Erstarrungspunkt ist diejenige Temperatur, bei der MGDN von der gegebenen Reinheit fest wird, die in der wässrigen Phase emulgierten MGDN-Tröpfchen also erstarren. Dieser Punkt kann, abhängig von Art und Menge der in dem MGDN enthaltenen Verunreinigungen, um einige °C variieren und liegt für reines MGDN bei ca. 65 °C.
- 10 Die Abkühlrate in Schritt (a) ist im zeitlichen Mittel ≤ 5 K/h, vorzugsweise ≤ 3 K/h. Die Abkühlrate kann prinzipiell beliebig klein sein, für praktische Zwecke beträgt sie im Allgemeinen von 1 K/h bis 5 K/h. Die momentane Abkühlrate kann konstant sein oder variieren, sofern bis zu dem Zeitpunkt, zu dem praktisch die Gesamtmenge des emulgierten MGDN vom flüssigen in den festen (kristallinen) Zustand übergegangen
- 15 ist, sich aus der Emulsion also eine Suspension gebildet hat, die Abkühlrate im zeitlichen Mittel den angegebenen Grenzwert nicht überschreitet. Beispielsweise kann die Emulsion erst schnell abgekühlt werden, mit einer Rate, die den angegebenen Grenzwert momentan deutlich überschreitet, und anschließend mit einer viel geringeren Abkühlrate, die deutlich unterhalb des angegebenen Grenzwertes liegt,
- 20 weiter abgekühlt werden, oder die Temperatur wird anschließend eine Zeitlang im Wesentlichen konstant gehalten, und zwar bis praktisch das gesamte emulgierte MGDN erstarrt ist. Beispielsweise kann die Emulsion „schnell“, z. B. mit einer momentanen Abkühlrate von > 5 K/h, auf eine Temperatur bis zu 10 °C unterhalb des Erstarrungspunktes abgekühlt werden, worauf sich eine „Haltezeit“ anschließt,
- 25 währenddessen die Temperatur im Wesentlichen konstant gehalten wird, bis praktisch das gesamte emulgierte MGDN erstarrt ist. Beispielsweise kann diese Haltezeit von 0,5 bis 2 h betragen.
- Die Abkühlung der wässrigen Emulsion in Schritt (a) kann durch Verdampfen lassen
- 30 von Wasser und/oder durch Abführen von Wärme über die Kristallisationswand erfolgen.
- In dem sich anschließenden Schritt (b) wird die erhaltene wässrige Suspension weiter abgekühlt und/oder aufkonzentriert, wobei die Abkühlrate größer als in Schritt (a) sein kann.
- 35 Durch die langsame Abkühlung der Suspension in Schritt (a) wird sichergestellt, dass das emulgierte MGDN bereits erstarrt ist und in kristalliner Form vorliegt, bevor es durch weiteres Abkühlen des MGDN/Wasser-Gemischs in nennenswertem Umfang zur

- 24
- Kristallisation von gelöstem MGDN aus der Lösung kommt. Es werden also die Erstarrung des emulgierten MGDN und die Kristallisation von gelöstem MGDN aus der Lösung zeitlich getrennt. Dadurch wird eine Neubildung von Kristallkeimen weitgehend unterdrückt, wodurch die Bildung von Feinanteil vermieden wird. Die Kristallisation des MGDN aus der Lösung erfolgt dann ganz überwiegend an den bereits schon vorhandenen groben MGDN-Kristallen. Dieser Effekt tritt nicht ein, wenn durch zu schnelles Abkühlen Erstarrung der emulgierten MGDN-Tröpfchen und Kristallisation von gelöstem MGDN im Wesentlichen gleichzeitig erfolgen.
- 10 Vorzugsweise wird während des Kristallisationsvorgangs zumindest zeitweise Wasser aus dem wässrigen Gemisch verdampft, wobei dieser Verdampfungsvorgang mit einer Abkühlung und/oder Aufkonzentrierung des Gemischs einhergehen kann. Durch die Verdampfung entsteht, im Wesentlichen angrenzend an die Grenzfläche Flüssigkeit/Gasraum des wässrigen Gemischs, eine Zone der Übersättigung, in der es vermehrt zur Kristallisation von MGDN aus der Lösung kommt. Werden weitere Kristallkeime gebildet, so werden diese nur in der relativ schmalen Zone der Übersättigung in der Nähe der Grenzfläche gebildet, so dass deren Zahl begrenzt wird. Diese werden anschließend in das Innere der Suspension transportiert, wo sie bei nur geringer Übersättigung weiter wachsen.
- 20 Abkühlung durch Verdampfen lassen von Wasser ist der Abkühlung durch Abführung von Wärme über die Behälterwand vorzuziehen, solange eine Verdampfungskühlung noch technisch problemlos möglich ist. Dadurch wird auch vermieden, dass sich MGDN-Kristalle an der Kristallisatorwand abscheiden, und es zur Verkrustung der Kristallisatorwand kommt. Problemlos möglich ist eine Verdampfungskühlung im Allgemeinen bis zu einer Temperatur des wässrigen Gemischs von ca. 30 °C.
- 30 Es kann das Gemisch abgekühlt werden und der Wasseranteil des Gemischs im Wesentlichen konstant gehalten werden. Abgekühlt wird das Gemisch durch den Entzug von Wärme durch den Verdampfungsvorgang, wenn der Verdampfungsvorgang im Wesentlichen (oder zumindest partiell) adiabatisch durchgeführt wird. Im Wesentlichen konstant gehalten wird der Wasseranteil des MGDN-Gemischs dadurch, dass der Wasserdampf kondensiert und in das Gemisch zurückläuft (Arbeiten mit „totalem Rückfluss“). Die Verdampfung wird durch Druckerniedrigung auf einen Druck unterhalb des Wasserdampfpartialdrucks des Gemischs bei der jeweiligen Temperatur bewirkt.
- 35

Alternativ kann das Gemisch durch Verdampfen von Wasser aufkonzentriert werden, wobei die Temperatur im Wesentlichen konstant gehalten wird, also der Verdampfungsvorgang im wesentlichen isotherm durchgeführt wird.

- 5 Das Gemisch kann durch Verdampfen von Wasser sowohl abgekühlt als auch aufkonzentriert werden. Diese beiden Vorgänge können gleichzeitig oder nacheinander durchgeführt werden. Gleichzeitig finden beide Vorgänge statt, wenn der Verdampfungsvorgang adiabatisch durchgeführt wird und das verdampfte Wasser nicht vollständig ersetzt wird, also z. B. nur mit teilweise Rückfluss des kondensierten Wassers oder ohne Rückfluss gearbeitet wird. Es kann aber auch zum Beispiel erst eine
- 10 isotherme Verdampfung unter Konzentrationserhöhung und anschließend eine adiabatische Verdampfung durchgeführt werden, wobei mit totalem, teilweise Rückfluss oder ohne Rückfluss gearbeitet werden kann.
- 15 In einer Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens wird in Schritt (b) durch Verdampfungskühlung abgekühlt, wobei diese solange durchgeführt wird, bis die Temperatur des Gemischs mindestens auf 30 °C abgesunken ist. Weiterhin ist es bevorzugt, Wärme über die Kristallisatorwand abzuführen, sobald eine Temperatur, die bei ca. 30 °C oder darunter liegt, unterschritten wird. Weiterhin bevorzugt ist es, in Schritt
- 20 (b) eine Abkühlrate, die im zeitlichen Mittel mindestens 5 K/h beträgt, vorzugsweise $\geq 7,5$ K/h beträgt, insbesondere im Bereich von 10 bis 30 K/h liegt, einzuhalten.

Bevorzugt wird in Schritt (b) auf eine Temperatur unterhalb von 20 °C abgekühlt. Hierdurch wird eine weitgehende Kristallisation des gelösten MGDN erreicht.

- 25 Erfindungsgemäß werden insgesamt größere Kristalle gebildet. An diesen haftet aber weniger Mutterlauge an, insbesondere kann keine Mutterlauge in Agglomeraten feinsten Kristalle „eingeschlossen“ werden, bzw. die anhaftende Mutterlauge kann leicht abgetrennt werden, z. B. durch einfaches Filtrieren oder Zentrifugieren. Der
- 30 Reinigungsaufwand verringert sich dadurch erheblich. Auch wird eine Verkrustung der Wände des Kristallisators wirksam vermieden.

- Die MGDN-Konzentration des wässrigen Rohproduktgemischs beträgt im Allgemeinen 3 bis 50 Gew.-%, bevorzugt 15 bis 40 Gew.-%, besonders bevorzugt 20 bis 35 Gew.-%.
- 35 Ein Gehalt an gelöstem MGDN von 1 Gew.-% entspricht einer Kristallisationstemperatur von ca. 20 °C, ein Gehalt an gelöstem MGDN von 5 Gew.-% einer Kristallisationstemperatur von ca. 55 °C. Bei 10 °C beträgt die Wasserlöslichkeit von MGDN noch etwa 0,5 Gew.-%.

26

Bei nur geringen MGDN-Gehalten des Gemischs von im Allgemeinen bis zu 10 Gew.-% kann es zu Beginn des Kristallisationsvorgangs zweckmäßig sein, eine so genannte „Impfschleife“ durchzuführen, das heißt das Gemisch nach Kristallbildung zunächst
5 wieder um einige °C zu erwärmen, um ein Teil der gebildeten Kristalle wieder aufzulösen, und anschließend erneut abzukühlen.

In einer Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahren wird in Schritt (b) das wässrige Gemisch durch Verdampfung von Wasser abgekühlt, wobei die MGDN-
10 Konzentration des Gemischs im Wesentlichen konstant gehalten wird. Diese Variante kann auch als „Vakuumkühlungskristallisation“ bezeichnet werden, die mit totalem Rücklauf durchgeführt wird.

In einer weiteren Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens wird in Schritt
15 (b) das wässrige Gemisch durch Verdampfen von Wasser aufkonzentriert, wobei die Temperatur des Gemischs im Wesentlichen konstant gehalten wird. Diese Variante kann auch als „isotherme Verdampfungskristallisation“ bezeichnet werden.

In einer weiteren Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens umfasst Schritt
20 (b) sowohl Abkühlung als auch Aufkonzentrierung des wässrigen Gemischs, wobei diese beiden Vorgänge gleichzeitig oder nacheinander erfolgen können. In einer bevorzugten Variante dieser Ausführungsform wird eine Vakuumkühlkristallisation mit nur teilweisem Rücklauf des kondensierten Wasserdampfes oder ohne Rücklauf durchgeführt.

25 Die Ausführung des Kristallisators, in dem das erfindungsgemäße Verfahren durchgeführt wird, ist beliebig. Es kann sich dabei z. B. um einen Rührkessel-, Zwangsumlauf-, Leitrohr- oder Fließbett-Kristallisator, beispielsweise vom Oslo-Typ, handeln. Das erfindungsgemäße Verfahren kann diskontinuierlich, halbkontinuierlich
30 oder kontinuierlich durchgeführt werden. Bevorzugt wird es diskontinuierlich durchgeführt, beispielsweise in einem Rührkessel-Kristallisator.

Die Abtrennung des Kristallisats durch Fest/Flüssig-Trennung kann mit einem beliebigen Fest/Flüssig-Trennapparat, z.B. einer Nutsche, einem Drehfilter, einem
35 Bandfilter, einer Schubzentrifuge, einer Schälzentrifuge oder ähnlichem erfolgen. Das abgetrennte Kristallisat kann anschließend gewaschen werden, beispielsweise mit Wasser oder dem Ausgangsgemisch der Kristallisation als Waschflüssigkeit.

2A

- 7 -

Das MGDN enthaltende wässrige Rohproduktgemisch, aus dem mit dem erfindungsgemäßen Verfahren MGDN isoliert wird, wird im Allgemeinen erhalten durch

1. Umsetzung von Iminodiacetonitril (IDN) mit HCN und Acetaldehyd in wässriger Lösung. Iminodiacetonitril kann in einer vorgelagerten Stufe aus Urotropin und Blausäure oder aus Formaldehydcyanhydrin und Ammoniak als wässrige Emulsion erhalten werden;
2. Umsetzung von Alaninnitril, mit HCN und Formaldehyd in wässriger Lösung. Alaninnitril kann in einer vorgelagerten Stufe aus Acetaldehyd, HCN und Ammoniak oder Acetaldehydcyanhydrin und Ammoniak erhalten werden.

Vorzugsweise wird ein MGDN enthaltendes wässriges Rohproduktgemisch wie folgt erhalten:

- 1a. Iminodiacetonitril (IDN) wird durch Umsetzung von Urotropin, das in situ aus Ammoniak und Formaldehyd erzeugt werden kann, mit Blausäure bei einem pH-Wert von 5,5 bis 6,3, bevorzugt von 5,7 bis 6,1, besonders bevorzugt von 5,8 bis 6,0 und einer Temperatur im Bereich von 20 bis 90°C, bevorzugt von 25 bis 80°C erhalten. Das Molverhältnis Ammoniak : Formaldehyd : Blausäure beträgt im Allgemeinen 1 : 1,5 : 1,5-1,9, die IDN-Konzentration in der erhaltenen wässrigen Emulsion beträgt im Allgemeinen 15 - 40 Gew.-%, bevorzugt 20 - 35 Gew.-%. Anschließend wird der pH-Wert der wässrigen IDN-Emulsion mit Mineralsäure auf 2 - 1,0, bevorzugt 1,8 - 1,5, besonders bevorzugt 1,8 - 1,7 eingestellt. Die angesäuerte IDN-Emulsion wird dann mit Acetaldehyd und Blausäure zum MGDN umgesetzt. Das Molverhältnis IDN : Acetaldehyd : HCN beträgt im Allgemeinen 1 : 1-1,2 : 1 - 1,2, bevorzugt 1 : 1,0 - 1,1 : 1,1 - 1,2, die Temperatur bei der Umsetzung beträgt im Allgemeinen 40 - 90 °C, bevorzugt 50 - 80 °C. Die MGDN-Konzentration der erhaltenen wässrigen Emulsion beträgt im Allgemeinen 20 - 50 Gew.-%, bevorzugt 25 - 40 Gew.-%. Vorzugsweise wird die wässrige Emulsion vor Durchführung der Kristallisation mit Wasser auf einen MGDN-Gehalt von 15 - 40 Gew.-%, bevorzugt 20 - 35 Gew.-% verdünnt.

IDN kann auch durch Umsetzung von Formaldehydcyanhydrin mit Ammoniak hergestellt werden. Alternativ kann von kristallinem IDN als Edukt ausgegangen werden, welches in Wasser emulgiert wird.

78

- 2a. Alpha-Alaninnitril (AN) wird durch Umsetzung von überschüssigem Ammoniak mit Acetaldehyd und HCN oder durch Umsetzung von Acetaldehydcyanhydrin mit überschüssigem Ammoniak hergestellt, wobei Ammoniak als wässrige Lösung, gasförmig oder in flüssiger Form eingesetzt werden kann. Die Umsetzung kann unter Druck durchgeführt werden. Der überschüssige Ammoniak wird bevorzugt im Vakuum abdestilliert. Das rohe AN wird mit Formaldehyd und Blausäure zu MGDN umgesetzt. Dazu wird der pH-Wert der wässrigen AN-Lösung mit Mineralsäure auf 2 - 1,0, bevorzugt auf 1,8 - 1,5, besonders bevorzugt auf 1,8 - 1,7 eingestellt. Das Molverhältnis AN : Formaldehyd : HCN beträgt im Allgemeinen 1 : 1,0 - 1,2 : 1,0 - 1,2, die Temperatur bei der Umsetzung beträgt im Allgemeinen 40 - 90°C, bevorzugt 50 - 80 °C. Die MGDN-Konzentration der erhaltenen wässrigen Emulsion beträgt im Allgemeinen 20 - 50 Gew.-%, bevorzugt 25 - 40 Gew.-%. Vorzugsweise wird die wässrige Emulsion vor Durchführung der Kristallisation mit Wasser auf einen MGDN-Gehalt von 15 - 40 Gew.-%, bevorzugt 20 - 35 Gew.-% verdünnt.

Die Erfindung wird durch die nachfolgenden Beispiele näher erläutert.

20

Beispiele

Herstellung einer wässrigen MGDN-Rohemulsion

25 Beispiel 1

- IDN wird durch Umsetzung einer Lösung von 173,9 g (1,241 mol) Urotropin in 535 g Wasser mit 210,9 g (7,814 mol) Blausäure hergestellt. Zur Regelung des pH-Wertes auf 5,8 - 5,9 werden insgesamt 188 g 50 gew.-%ige Schwefelsäure zudosiert. Es resultieren 1090 g einer wässrigen Lösung, die 336,3 g (3,54 mol) IDN enthält (95% Ausbeute bezogen auf Formaldehyd). Der pH-Wert der Lösung wird durch Zugabe von 60 g (0,306 mol) 50 gew.-%iger Schwefelsäure auf 1,8 und ihre Temperatur auf 60°C eingestellt. Anschließend werden innerhalb von 75 Minuten 105,1 g (3,894 mol) HCN und 171,6 g (3,894 mol) Acetaldehyd zudosiert. Die Temperatur steigt auf ca. 80°C. Es wird noch 60 Minuten bei 80°C weitergerührt. Der pH-Wert fällt während der Zugabe der Reaktanten und während der Nachreaktion auf ca. 1,2. Es resultieren ca. 1440 g einer ca. 36 gew.-%ige MGDN-Emulsion, welche 515 g MGDN enthält (3,469 mol; 98% Ausbeute bezogen auf IDN).

Isolierung von MGDN aus der Rohemulsion

Vergleichsbeispiel

5

In einem 1-Liter-Doppelmantel-Rührgefäß aus Glas als Kristallisator werden 1120 g einer 8 gew.-%igen, wässrigen MGDN-Emulsion bei 70 °C unter Rühren vorgelegt. Über die Temperierflüssigkeit im Doppelmantel wird die Lösung auf 61 °C abgekühlt. Dabei entstehen sehr viele Kristallkeime. Nach Aufheizen auf 64 °C knapp unterhalb
10 des Erstarrungspunktes verschwindet ein Teil dieser Keime wieder. Anschließend wird unter Rühren mit einer Abkühlrate von 10 K/h durch Solekühlung bis auf 10 °C abgekühlt. Das ausgefallene Kristallisat wird mit einer Nutsche abgetrennt. Wie unter dem Mikroskop (Figur 1) sichtbar wird, enthält das Kristallisat neben ca. 100 µm langen nadelförmigen Kristallen überwiegend Feinanteil einer Größe < 10 µm. Da die Kristalle
15 zur Agglomeration neigen und zwischen den Kristallen Mutterlauge anhaftet, nimmt das feuchte Kristallisat die stark braune Färbung der Mutterlauge an. Die Behälterwände des Kristallisators weisen starke Verkrustungen auf.

20 Beispiel 2

In dem 1-Liter-Doppelmantel-Rührgefäß werden 1970 g einer 22 gew.-%igen wässrigen MGDN-Emulsion bei 70 °C vorgelegt. Über die Temperierflüssigkeit im Doppelmantel wird die Lösung auf 57 °C abgekühlt. Dabei bilden sich Kristallkeime.
25 Durch Aufheizen auf 58 °C wird ein Teil des gebildeten Feststoffs wieder in Lösung gebracht. Anschließend wird Vakuum angelegt und bei 58 °C und 170 mbar zweieinhalb Stunden lang Wasser mit einer Abdampftrate von 250 g/h verdampft. Danach wird der Druck im Kristallisator weiter auf 40 mbar abgesenkt. Der abgezogene Wasserdampf wird nun kondensiert und fließt als Kondensat vollständig in den
30 Kristallisator zurück. Innerhalb von weiteren 2,5 Stunden wird die Suspension mit einer Rate von 20 K/h von 30 °C auf eine Endtemperatur von 10 °C durch Solekühlung der Behälterwand abgekühlt. Die gebildete kalte Suspension wird mit einer Nutsche filtriert. Der feuchte, beige Filterkuchen wird mit der 1,5-fachen Wassermenge gewaschen, wonach er eine leicht gelbliche Farbe annimmt. Die Analyse der Farbzahl einer 1 gew.-%igen Lösung des erhaltenen Kristallisats in Acetonitril ergibt eine Farbzahl nach Hazen von 48. Wie unter dem Mikroskop (Figur 2) erkennbar ist, besteht ein Großteil des Kristallisats aus dicken, nadelförmigen Kristallen von 100 bis 200 µm Länge und 20 bis 40 µm Dicke. Es ist kein Feinanteil mit einer Größe < 1 µm zu erkennen.

30

Beispiel 3

- 5 In dem Kristallisator aus Beispiel 1 werden 1300 g einer 30 gew.-%igen wässrigen MGDN-Emulsion bei 70 °C vorgelegt. Nach Unterschreiten des Erstarrungspunktes und einer Haltephase von 40 min bei 60 °C wird durch Verdampfen bei einem Druck von 170 bis 40 mbar und bei totalem Rückfluss des kondensierten Wasserdampfs die Lösung mit einer Rate von 12,5 K/h innerhalb von 4 Stunden auf 10 °C abgekühlt. Ab
- 10 ca. 30 °C wird dabei die Wärme durch Solekühlung über den Doppelmantel des Kristallisators entzogen. Die Suspension wird in eine Siebbecherzentrifuge gefüllt und bei 2000 min⁻¹ zentrifugiert. Es wird ein hellbeiges Kristallisat erhalten. Unter dem Mikroskop (Figur 3) sind dicke, nadelförmige Kristalle mit einer Länge von bis zu 1 mm und einer Dicke von bis zu 100 µm erkennbar. Feinanteil mit einer Größe < 1 µm ist
- 15 nicht zu erkennen. Die Analyse der Farbzahl einer 1 gew.-%igen Lösung des Kristallisats in Acetonitril nach Hazen ergibt einen Wert der Farbzahl von 65.

Patentansprüche

1. Verfahren zur Isolierung von Methylglycinnitril-N,N-diacetonitril (MGDN) aus einer MGDN enthaltenden, wässrigen Emulsion mit einem MGDN-Gehalt von 3 – 50 Gew.-% in einem Kristallisator mit den Schritten:
 - (a) die wässrige Emulsion wird, ausgehend von einer Temperatur oberhalb des Erstarrungspunktes, auf eine Temperatur unterhalb des Erstarrungspunktes abgekühlt, wobei die Abkühlrate im zeitlichen Mittel 5 K/h nicht übersteigt, bis im Wesentlichen die Gesamtmenge des emulgierten MGDN fest geworden ist,
 - (b) die erhaltene wässrige Suspension wird weiter abgekühlt und/oder aufkonzentriert, wobei die Abkühlrate größer als in Schritt (a) sein kann.
2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass in Schritt (a) das wässrige Gemisch durch Verdampfen lassen von Wasser und/oder durch Abführen von Wärme über die Kristallisatorwand abgekühlt wird.
3. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass in Schritt (b) das wässrige Gemisch durch Verdampfen lassen von Wasser abgekühlt und/oder aufkonzentriert wird.
4. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, dass in Schritt (b) unterhalb einer Temperatur von ≤ 30 °C Wärme über die Kristallisatorwand abgeführt wird.
5. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, dass in Schritt (b) die Abkühlrate im zeitlichen Mittel mindestens 5 K/h beträgt.
6. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, dass in Schritt (b) auf eine Temperatur unterhalb 20 °C abgekühlt wird.
7. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, dass das MGDN enthaltende Rohgemisch erhalten wird durch Umsetzung von Methylglycinnitril mit HCN und Formaldehyd.

32

FIG.1

1/3

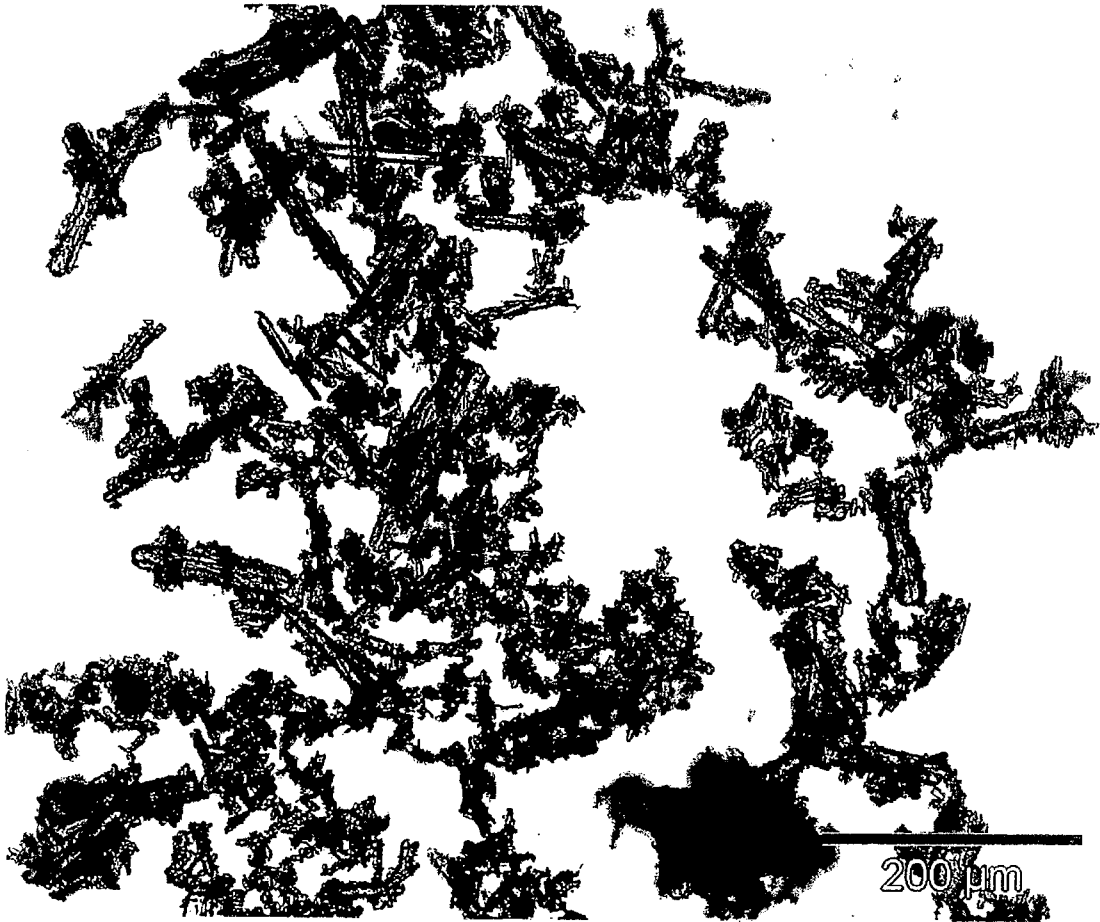
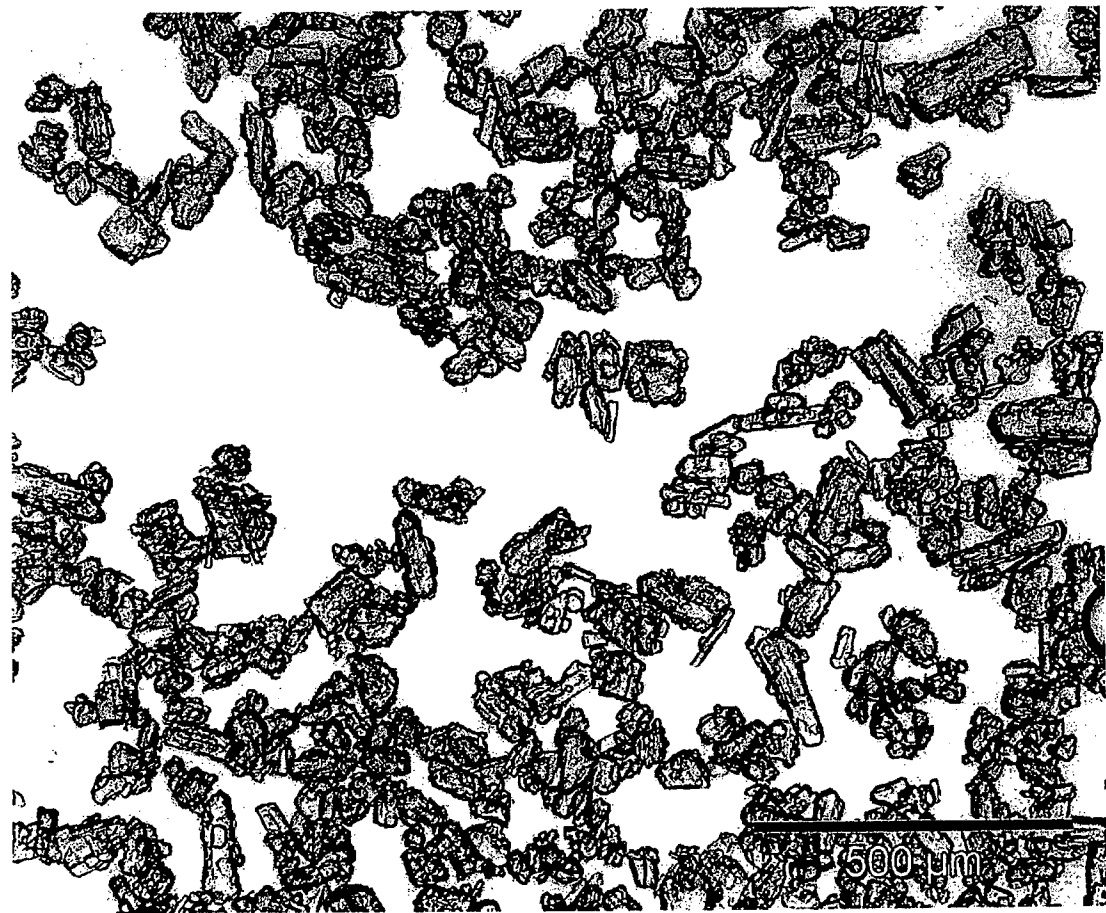


FIG.2

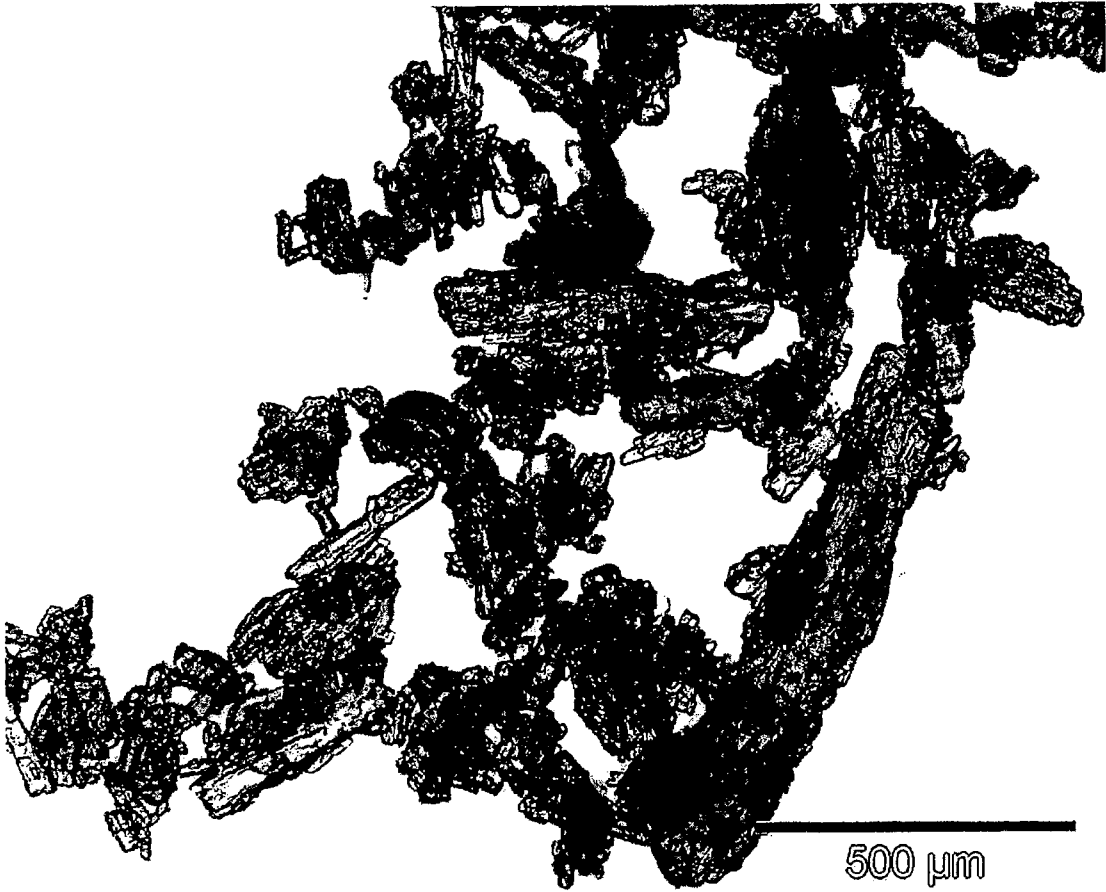
2/3



34

FIG.3

3/3



Proceso para aislar metilglicinanimitrilo-N,N-diacetonitrilos de una mezcla cruda acuosa.

Descripción

5

La invención se relaciona con un proceso para aislar metilglicinanimitrilo N,N-diacetonitrilo de una mezcla cruda acuosa, como se obtuvo en la preparación de metilglicinanimitrilo N,N-diacetonitrilo.

- 10 Los aminopoliforfonatos, policarboxilatos y aminopoloicarboxilatos, tales como el ácido etilenodiaminatetraacético (EDTA), que son utilizados frecuentemente como agentes complejantes en detergentes domésticos son biodegradables solamente en un cierto grado. Una alternativa poco costosa es suministrada por los derivados de ácido glicina –N,N-diacético, tales como el ácido metil glicina N,N-
- 15 diacético (MGDA) que es ^{no} tóxico y fácilmente biodegradable. El uso del MGDA y de los derivados de ácido glicina N,N-diacético relacionados en detergentes y sus síntesis se describen en la WO-A 94/29421 la US 5,849,950. Para la producción poco costosa de los derivados de ácido glicina –N,N-diacético, son hechas altas demandas sobre el rendimiento de las etapas de síntesis individual y la pureza de
- 20 los intermedios aislados.

El MGDA se prepara al hacer reaccionar iminodiacetonitrilo con acetaldehído y ácido hidrocianico o alfa-alaninanimitrilo con formaldehído y ácido hidrocianico, e hidrólisis alcalina de MGDN obtenida como un intermedio con solución de

25 hidróxido de sodio para obtener la sal de trisodio de MGDA. Con el fin de lograr altos rendimientos de MGDA, es deseable aislar el MGDN como un intermedio y utilizarlo como una sustancia pura en la etapa de hidrólisis que sigue. En la US

5,849,950, ejemplo 2, el MGDN se cristaliza de la mezcla de producto cruda de la relación de HCN, formaldehído y alaninanitrilo que se obtiene en la etapa precedente in situ de acetaldehído, HCN y amonio, al enfriar la mezcla de producto.

5

La mezcla cruda acuosa que comprende MGDN puede comprender una serie de componentes secundarios. Cuando el MGDN se prepara mediante una reacción Strecker con PH controlado de iminodiacetonitrilo (IDN) con acetaldehído y ácido hidrocianico, el IDN se puede utilizar como materia prima cristalina o se puede dividir mediante reacción controlada de PH de urotropina con HCN en solución acuosa y ser convertido a MGDN sin aislamiento. Como los componentes secundarios, La mezcla cruda de MGDN acusa comprende entonces sulfato de amonio, acetaldehído cianohidrina, formaldehído cianohidrina, metilenobisiminodiacetonitrilo (MBIDN), nitrilotriacetoneitrilo (NTN), y reactivos no convertidos.

15

El MGDN tiene una solubilidad en agua altamente dependiente de la temperatura. Por ejemplo, solamente aproximadamente 0.5% en peso de MGDN se disuelve 10°C en agua o en solución de sulfato de amonio acuoso. A aproximadamente 60°C, la solubilidad es aún de aproximadamente 60°C, la solubilidad es de aún aproximadamente 5% en peso. Por encima de aproximadamente 60°C, una emulsión de MGDN y su solución acuosa con más de 5% en peso de MGDN disuelto está presente. Ningún diagrama de fase del sistema agua – MGDN es conocido.

25

Debido a la dependencia de la alta temperatura de la solubilidad de MGDN en agua, el MGDN se puede aislar de su solución acuosa al enfriar la cristalización y

la posterior separación sólido/líquido. En el curso del enfriamiento de una solución o emulsión acuosa de MGDN, el MGDN se precipita como un sólido en la forma de cristales similares a aguja finos que se aglomeran. El licor madre incorporado en los aglomerados comprende, como impurezas todos los componentes secundarios de las síntesis de MGDN, de tal forma que los cristales húmedos removidos mediante filtración tienen un color café oscuro. En la cristalización enfriante, las incrustaciones ocurren adicionalmente sobre las paredes del cristizador.

- 10 Es un objeto de la invención suministrar un proceso mejorado para remover MGDN de las mezclas de productos crudas acuosas obtenidas en su precipitación.

El objeto se logra mediante un proceso para aislar metilglicinanitrilo- N,N-diacetonitrilo (MGDN) de una emulsión acuosa que comprende MGDN y que tiene un contenido de MGDN de 3-50% en peso en un cristizador, que comprende las etapas de:

- (a) la emulsión acuosa es, partiendo de la temperatura por encima del punto de solidificación, enfriada a una temperatura por debajo del punto de solidificación, la tasa de enfriamiento promedio durante el tiempo no excede 5 K/h, hasta que sustancialmente la totalidad del MGDN emulsificado se ha solidificado,
- (b) la suspensión acuosa resultante se enfría adicionalmente y/o se concentra, y la proporción de enfriamiento puede ser mayor que en la etapa (a).

Es esencial que la mezcla de producto crudo que comprende MGDN esté presente por encima del punto de solidificación de MGDN como una emulsión de MGDN como una fase orgánica dispersa en solución de MGDN acuosa saturada como una fase acuosa continua es enfriada por debajo del punto de solidificación en la etapa (a), promediada durante el tiempo, solo muy lentamente, es decir, con una tasa de enfriamiento baja, (expresada en K/h). El punto de solidificación es aquella temperatura en la cual el MGDN de una pureza dada se solidifica, es decir, las gotas de MGDN emulsificadas en la fase acuosa se solidifican. Este punto puede, dependiendo del tipo y cantidad de impurezas presentes en el MGDN. Variar unos pocos grados C y es aproximadamente 65°C para MGDN puro.

La tasa de enfriamiento en la etapa (a), promediada durante el tiempo, es ≤ 5 K/h, preferiblemente ≤ 3 K/h. La tasa de enfriamiento puede en principio ser tan pequeña como se desee; para propósitos prácticos, esta es generalmente 1 K/h a 5 K/h. La tasa de enfriamiento instantánea puede ser constante o puede variar siempre y cuando, en el momento en que virtualmente la totalidad del MGDN emulsificado se ha convertido de estado líquido a sólido (cristalino), es decir se ha formado una suspensión de la emulsión, la tasa de enfriamiento promediada durante el tiempo no excede el valor límite especificado. Por ejemplo, la emulsión se puede enfriar rápidamente primero, a una tasa que momentáneamente excede significativamente el valor límite especificado, y posteriormente enfriada adicionalmente con una tasa de enfriamiento mucho menor que está notoriamente por debajo del valor límite especificado, o la temperatura es posteriormente mantenida sustancialmente constante durante un periodo, hasta que virtualmente todo el MGDN emulsificado se ha solidificado. Por ejemplo, la emulsión se puede enfriar "rápidamente", por ejemplo con una tasa de enfriamiento instantánea de $>$

5 k/h, a una temperatura hasta 10°C por debajo del punto de solidificación, que es seguido por un "tiempo de mantenimiento" durante el cual la temperatura se mantiene sustancialmente constante hasta que virtualmente todo el MGDN emulsificado se ha solidificado. Por ejemplo, este tiempo de mantenimiento puede ser de 0.5 2h.

La emulsión acuosa se puede enfriar en la etapa (a) al permitirle al agua evaporarse y/o remover el calor por vía de la pared del cristizador.

- 10 En la etapa (b) que sigue, la suspensión acuosa resultante se puede enfriar además y/o concentrar, y la tasa de enfriamiento puede ser mayor que en la etapa (a).

El enfriamiento lento de la suspensión en la etapa (a) asegura que el MGDN emulsificado ya se ha solidificado y esté presente en forma cristalina antes de que halla una cristalización significativa del MGDN disuelto por fuera de la solución como resultado del enfriamiento adicional de la mezcla de MGDN/agua. Así, la solidificación del MGDN emulsificado y la cristalización del MGDN disuelto de la solución se separan en el tiempo. Esta sustancialmente suprime en la nueva formación de semillas de cristal, como resultado de lo cual se evita la formación de finos. El MGDN cristaliza entonces fuera de la solución muy predominantemente sobre los cristales de MGDN huesos ya presentes. Este efecto no ocurre cuando se presenta un enfriamiento excesivamente rápido en esencialmente la solidificación simultanea de las gotas de MGDN emulsificadas y la cristalización del MGDN disuelto.

Durante la operación de cristalización, se le da preferencia a evaporar agua de la mezcla acuosa durante por lo menos algún tiempo, en cuyo caso la operación de evaporación se puede lograr al enfriar y/o la concentración de la mezcla. Como resultado de la evaporación, se forma la zona de supersaturación, esencialmente uniéndose la interfase de espacios líquido/gas de la mezcla acuosa, en la cual existe una cristalización incrementada de MGDN por fuera de la solución. Cuando las semillas de cristal adicionales se forman, ellas se forman solamente en la zona relativamente estrecha de supersaturación en la vecindad de la interfase, de tal forma que su número es restringido. Estos son posteriormente transportados hacia el interior de la suspensión, donde ellas crecen además a solamente baja supersaturación.

Se le da preferencia al enfriamiento al permitirle al agua evaporarse al enfriamiento al remover el calor por vía de la pared del recipiente, siempre y cuando el enfriamiento evaporativo sea aun técnicamente posible sin ningún problema. Esto también evita que los cristales de MGDN se depositen sobre la pared del cristizador o, presentando una incrustación de la pared del cristizador. Esto es generalmente posible sin ningún problema para que haya un enfriamiento evaporativo a una temperatura de mezcla acuosa de aproximadamente 30°C.

La mezcla se puede enfriar y la fracción de agua de la mezcla mantener sustancialmente constante. La mezcla se enfría al retirar el calor de la operación de evaporación cuando la operación de evaporación se lleva a cabo sustancialmente (o por lo menos parcialmente) adiabáticamente. El contenido de agua de la mezcla de MGDN se mantiene sustancialmente constante en virtud de la condensación del vapor de agua y el retroceso en la mezcla (trabajando con

“reflujo total”). La evaporación es efectuada mediante reducción de presión a una presión por debajo de la presión parcial del vapor de agua en la mezcla a la temperatura particular.

- 5 Alternativamente, la mezcla se puede concentrar al evaporar el agua, en cuyo caso la temperatura se mantiene sustancialmente constante, es decir, la operación de evaporación se lleva a cabo sustancialmente isotérmicamente.

La mezcla puede ser enfriada o concentrada al evaporar agua. Estas dos
10 operaciones se pueden llevar a cabo simultánea o sucesivamente. Ambas operaciones tiene lugar sucesivamente cuando la operación de evaporación se lleva a cabo adiabáticamente y el agua evaporada no es completamente remplazada, es decir, por ejemplo, existe solamente reflujo parcial del agua condensada o no existe reflujo. Sin embargo, también es posible por ejemplo
15 llevar acabo primero una evaporación isotérmica con un incremento en la concentración y luego una evaporación adiabática, en cuyo caso es posible trabajar con un reflujo total, parcial o sin reflujo.

En una modalidad el proceso de acuerdo con la invención se efectúa al
20 enfriamiento en la etapa (b) al evaporar el enfriamiento, en cuyo caso este se lleva a cabo hasta que la temperatura de la mezcla ha caído por lo menos a 30°C. Se prefiere adicionalmente remover el calor por vía de la pared del cristalizador tan pronto como la temperatura llega por debajo de aproximadamente 30°C o menos. Se prefiere adicionalmente mantener una tasa de enfriamiento en la etapa
25 (b) que, promediada durante el tiempo, es de por lo menos 5K/h, preferiblemente ≥ 7.5 K/h, en particular en el rango de 10 a 30K/h.

Se le da preferencia al enfriamiento en la etapa (b) a una temperatura por debajo de 20°C. Esto logra la cristalización sustancial del MGDN disuelto.

De acuerdo con la invención se forman en total cristales mayores. Sin embargo, menos licor madre se adhiere a ellos; en particular, ningún licor madre se puede “incorporar” en los aglomerados y los cristales ultra finos o el licor madre adherente se puede remover fácilmente, por ejemplo, mediante filtración o centrifugación simple. Esto reduce considerablemente la complejidad de la purificación. La incrustación de las paredes del cristalizador también se evita efectivamente.

La concertación de MGDN de la mezcla de producto cruda acuosa es generalmente de 3 a 50% en peso, preferiblemente de 15 a 40% de peso y mas preferiblemente de 20 a 35% en peso. Un contenido del MGDN disuelto de 1% en peso corresponde a una temperatura de cristalización de aproximadamente 20°C, un contenido de MGDN disuelto de 5% en peso a una temperatura de cristalización de aproximadamente 55°C. A 10°C, la solubilidad del agua del MGDN es aun de aproximadamente 0.5% en peso.

A solamente contenidos de MGDN bajos de la mezcla de generalmente hasta del 10% en peso, puede ser apropiado iniciar la operación de cristalización para llevar a cabo el así llamado “ciclo de siembra” es decir primero recalentar la mezcla unos pocos °C después la formación de cristal con el fin de redissolver una porción de los cristales formados, y posteriormente enfriarla de nuevo.

25

En una modalidad el proceso de acuerdo con la invención, la mezcla acuosa se enfría en la etapa (b) al evaporar el agua, en el curso de lo cual la concentración

del MGDN de la mezcla se mantiene sustancialmente constante. Esta variante se puede denominar como "cristalización enfriante de vacío" que se lleva a cabo con reflujo total.

- 5 En una modalidad adicional de la presente invención de acuerdo con la invención, la mezcla acuosa se concentra en la etapa (b) al evaporar el agua en el curso de lo cual la temperatura de la mezcla se mantiene sustancialmente constante. Esta variante también se puede denominar como "cristalización evaporativa isotérmica".

10

En una modalidad adicional del proceso de acuerdo con la invención, la etapa (b) comprende tanto el enfriamiento como la concentración de la mezcla acuosa, estas dos operaciones procediendo simultánea o sucesivamente. En una variante preferida de esta modalidad, la cristalización enfriante de vacío se lleva a cabo
15 con solamente reflujo parcial del vapor de agua condensado o sin el reflujo.

El diseño del cristalizador en el cual el proceso de acuerdo con la invención se lleva a cabo puede ser cualquier diseño deseado. Este puede, por ejemplo, ser un cristalizador de tanque agitado, cristalizador de circulación de fuerza, cristalizador
20 de tubo guía o cristalizador derecho fluidizado, por ejemplo, el tipo Oslo. El proceso de acuerdo con la invención se puede llevar a cabo en tandas, semicontinuamente o continuamente. Este es preferiblemente llevado a cabo en tandas, por ejemplo en un cristalizador de tanque agitado.

- 25 Los cristales se pueden remover mediante la separación sólido/liquido con cualquier aparato de separación sólido/liquido, por ejemplo un filtro de succión, un filtro rotatorio, un filtro de correa, una centrifuga empujadora una centrifuga de

tolva o similar. Los cristales removidos se pueden posteriormente lavar, por ejemplo con agua o la mezcla de partida de la cristalización como un líquido de lavado.

- 5 La mezcla de producto crudo acuoso que comprende MGDN proveniente del MGDN se aísla por el proceso de acuerdo con la invención es generalmente obtenido por o al

1. Hacer reacciona iminodiacetonitrilo (IDN) con HCN y el acetaldehído en
10 solución acuosa. El iminodiacetonitrilo se puede obtener como una emulsión acuosa en una etapa de procedimiento de urotropina y ácido hidrocianico o de formaldehído cianohidrina y amonio.

2. Hacer reaccionar alaninanitrilo con HCN y formaldehído en solución acuosa. El
15 alaninonitrilo se puede obtener en una etapa precedente de acetaldehído, HCN de amonio o acetaldehído cianohidrina y amonio.

Se le da preferencia a obtener la mezcla de producto crudo acuosa que comprende MGDN como sigue:

20

1a. Iminodiacetonitrilo (IDN) se convierte al hacer reaccionar urotropina, que se puede obtener in situ de amonio en formaldehído, con ácido hidrocianico a un pH de 5.5 a 6.3, preferiblemente de 5.7 a 6.1, mas preferiblemente de 5.8 a 6.0, y una temperatura en el rango de 20 a 90°C, preferiblemente de 25 a 80°C. La
25 proporción molar de amonio: formaldehído: ácido hidrocianico es generalmente 1:1.5:1.5-1.9; la concentración de IDN en la emulsión acuosa resultante es generalmente a 15-40% en peso, preferiblemente 20-35% en peso.

Posteriormente, el pH de la emulsión IDN acuosa se ajusta con ácido mineral a 2-1.0, preferiblemente 1.8-1.5, mas preferiblemente 1.8-1.7. La emulsión IDN acidificada reacciona luego con acetaldehído y ácido hidrocianico para dar MGDN. La proporción molar de IDN: acetaldehído: HCN es generalmente 1:1-1.2:1-1.2, preferiblemente 1:1.0-1.1:1.1-1.2; la temperatura en la reacción es generalmente 40-90°C, preferiblemente 50-80°C. La concentración de MGDN de la emulsión acuosa resultante es generalmente 20-50% en peso, preferiblemente 25-40% en peso. Antes de que la cristalización se lleve a cabo, se le da preferencia a diluir la emulsión acuosa con agua a un contenido de MGDN de 15-40% en peso, preferiblemente 20-35% en peso.

El IDN también se puede preparar hacer reaccionar formaldehído cianohidrina con amonio. Alternativamente, el material de partida utilizado como un reactivo puede ser IDN cristalino que se emulsifica en agua.

2a. Se prepara alfa-alaninonitrilo (AN) al hacer reaccionar exceso de amonio con acetaldehído y HCN o al hacer reaccionar acetaldehído cianohidrina con exceso de amonio, estando siendo el amonio utilizado como una solución acuosa en forma gaseosa o en forma líquida. La reacción se puede llevar a cabo bajo presión. El exceso de amonio preferiblemente se destila bajo presión reducida. El AN crudo reacciona con formaldehído y ácido hidrocianico para dar MGDN. Para este fin el pH de la solución de AN acuoso se ajusta con ácido mineral a 2-1.0, preferiblemente a 1.8-1.5, mas preferiblemente a 1.8-1.7. La proporción molar de AN: formaldehído: HCN es generalmente 1:1.0 – 1.2:1.0 – 1.2; la temperatura de la reacción es generalmente 40-90°C, preferiblemente 50-80°C. La concentración de MGDN de la emulsión acuosa resultante es generalmente 20-50% en peso,

preferiblemente 25-40% en peso. Antes que la cristalización se lleva a cabo, la emulsión acuosa es preferiblemente diluida con agua a un contenido de MGDN de 15-40% en peso, preferiblemente 20-35% en peso.

- 5 La invención se ilustra en detalle en los ejemplos que siguen.

Ejemplos

Preparación de emulsión cruda de MGDN acuosa.

10

Ejemplo 1.

Se prepara IDN al hacer reaccionar una solución de 173.9g (1.241 mol) de urotropina en 535g de agua con 210.9g (7.814mol) de ácido hidrocianico. Para regular el pH a 5.8-5.9, un total de 188g de 50% en peso de ácido sulfúrico se mide. Este da como resultado 1090g de solución acuosa que comprende 336.3g (3.54 mol) de IDN (95% de rendimiento con base en el formaldehído). El pH de la solución se ajusta a 1.8 y su temperatura a 60°C al agregar 60g (0.306mol) de 50% en peso de ácido sulfúrico. Posteriormente, 105.1g (3.894 mol) de HCN y 171.6g (3.894 mol) de acetaldehído se miden durante los siguientes 75min. La temperatura se eleva a aproximadamente 80°C. La mezcla se agita a 80°C durante 60 minutos adicionales. Durante la adición de los reactivos y durante la pos reacción, el pH cae a aproximadamente 1.2. Esto da como resultado aproximadamente 1440g de una emulsión MGDN de aproximadamente 36% en peso que comprende 515g de MGDN (3.469 mol; 98% de rendimiento basado en IDN).

Aislamiento de MGDN proveniente de la emulsión cruda.

Ejemplo comparativo

5 Un recipiente agitado recubierto de 1l hecho de vidrio como un cristizador se carga inicialmente con 1120g de una emulsión de MGDN acuosa de 8% en peso a 70°C con agitación. El fluido de control de temperatura en la cubierta se utiliza para enfriar la solución a 61°C. Esta forma un número muy grande de semillas de cristal. Después del calentamiento a 64°C por debajo del punto de solidificación, 10 una porción de estas semillas desaparece de nuevo. Posteriormente, la mezcla se enfría a 10°C mediante enfriado con solución salina a una tasa de enfriamiento de 10K/h con agitación. Los cristales precipitados se remueven con un filtro de succión. Como se puede ver bajo el microscopio (figura 1), los cristales comprenden, además aproximadamente cristales similares a aguja de 100µm de 15 largo, predominantemente finos de tamaño <10µm. En razón a que los cristales tienen a aglomerar y el licor madre se adhiere entre los cristales, los cristales húmedos se toman sobre el color café intenso del licor madre. Las paredes del recipiente del cristizador tienen severas incrustaciones.

20 Ejemplo 2

Un recipiente agitado recubierto de 1 litro se carga inicialmente con 1970g de una emulsión MGDN acuosa al 22% en peso a 70°C. El fluido de control de temperatura en la cubierta se utiliza para enfriar la solución a 57°C. Esta forma 25 semillas de cristal. Calentando a 58°C se lleva una porción del sólido formado de regreso a la solución. Posteriormente, se aplica vacío y el agua se evapora a una tasa de evaporación de 250g/h a 58°C y adyacente 170 mbar durante dos y media

horas. Posteriormente, la presión en el cristalizador se reduce además a 40mbar. El vapor de agua removido es luego condensado y fluye como condensado completamente de regreso al cristalizador. Durante las siguiente 2.5 horas adicionales, la suspensión se enfría y la solución salina enfriando la pared del recipiente a una tasa de 20K/h de 30°C y a una temperatura de 10°C. La suspensión fría formada se filtra con un filtro de succión. La torta de filtro beige húmeda se lava con 1.5 veces la cantidad de agua, después de lo cual esta toma un color ligeramente amarilloso. El análisis del número de color de una solución al 1% en peso de los cristales resultantes en acetonitrilo da un número de color de Hazen de 48. Como se puede ver bajo el microscopio (figura 2), una mayoría de cristales consisten de cristales similares a aguja gruesos de longitud de 100 o 200µm y grosor de 20 a 40µm. Ningún fino que tenga un tamaño de <1µm se puede ver.

15 Ejemplo 3

El cristalizador del ejemplo 1 se carga inicialmente con 1300g de una emulsión MGDN acuosa con 30% de peso a 70°C. Después de que la temperatura a caído por debajo del punto de solidificación y una fase de mantenimiento de 40min a 60°C la solución se enfría a 10°C a una tasa de 12.5K/h en 4 horas al evaporar a una presión de desde 170 a 40mbar y con un reflujo total del vapor de agua condensada. Desde aproximadamente 30°C, el calor se remueve mediante suspensión salina enfriando por medio de una cubierta del cristalizador. La suspensión se carga en la copa de tamiz centrifuga y centrifugada a 2000min⁻¹. Se obtiene cristales beige pálido. Bajo el microscopio (figura 3), los cristales similares aguja gruesos tienen una longitud de 1mm y un grosor de hasta 100µm que se puedan ver. Ningún fino que tenga una tamaño de <1µm se puede ver. El

análisis del número de color del 1% en solución en peso de los cristales en acetonitrilo da un número de color de Hazen de 65.

Reivindicaciones

1. Un proceso para aislar metilglicininitrilo-N,N-diacetonitrilo (MGDN) de una emulsión acuosa que comprende MGDN y que tiene un contenido de MGDN de 3-50% en peso en un cristalizador, que comprende las etapas:
 - (a) la emulsión acuosa es, partiendo de la temperatura por encima del punto de solidificación, enfriada a una temperatura por debajo del punto de solidificación, la tasa de enfriado promediada durante el tiempo no excede 5K/h, hasta que sustancialmente la totalidad del MGDN emulsificada se ha solidificado,
 - (b) la suspensión acuosa resultante se enfría además y/o se concentra, y la tasa de enfriamiento se puede ser mayor que en la etapa (a).
2. El proceso de acuerdo a la reivindicación 1, en donde la mezcla acuosa se enfría en la etapa (a) al permitirle al agua evaporarse y/o al remover el calor por vía de la pared del cristalizador.
3. El proceso de acuerdo a la reivindicación 1, en donde la mezcla acuosa se enfría y/o se concentra en la etapa (b) al permitirle al agua evaporarse.
4. El proceso de acuerdo a cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, en donde el calor se remueve por vía de la pared del cristalización en la etapa (b) por debajo de una temperatura $\leq 30^{\circ}\text{C}$.

5. El proceso de acuerdo a cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, en donde la tasa de enfriamiento promediada durante el tiempo en la etapa (b) es de por lo menos 5K/h.

5

6. El proceso de acuerdo a la cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, en donde el enfriamiento se efectúa en la etapa (b) a una temperatura por debajo de 20°C.

10

7. El proceso de acuerdo a cualquiera de la reivindicaciones 1 a 6, en donde la mezcla cruda que comprende MGDN se obtiene al hacer reaccionar metilglicinonitrilo con HCN y formaldehído.

15

Resumen

Proceso para aislar metilglicenitrilo-N,N-diacetonitrilos de una mezcla cruda acuosa.

5

La invención se relaciona con un proceso para aislar metilglicinitrilo-N,N-diacetonitrilo (MGDN) de una emulsión acuosa que comprende MGDN y tiene un contenido de MGDN de 3-50% en peso en un cristalizador, que comprende las etapas:

10

(a) la emulsión acuosa es partiendo de una temperatura por encima del punto de solidificación, enfriada a una temperatura por debajo del punto de solidificación, la tasa de enfriamiento promediada durante el tiempo no excede 5K/h, hasta que sustancialmente la totalidad del MGDN emulsificado se ha solidificado,

15

(b) la suspensión acuosa resultante se enfría además y/o concentra, y la tasa de enfriamiento puede ser mayor que en la etapa (a).

20

53

FIG.1

1/3

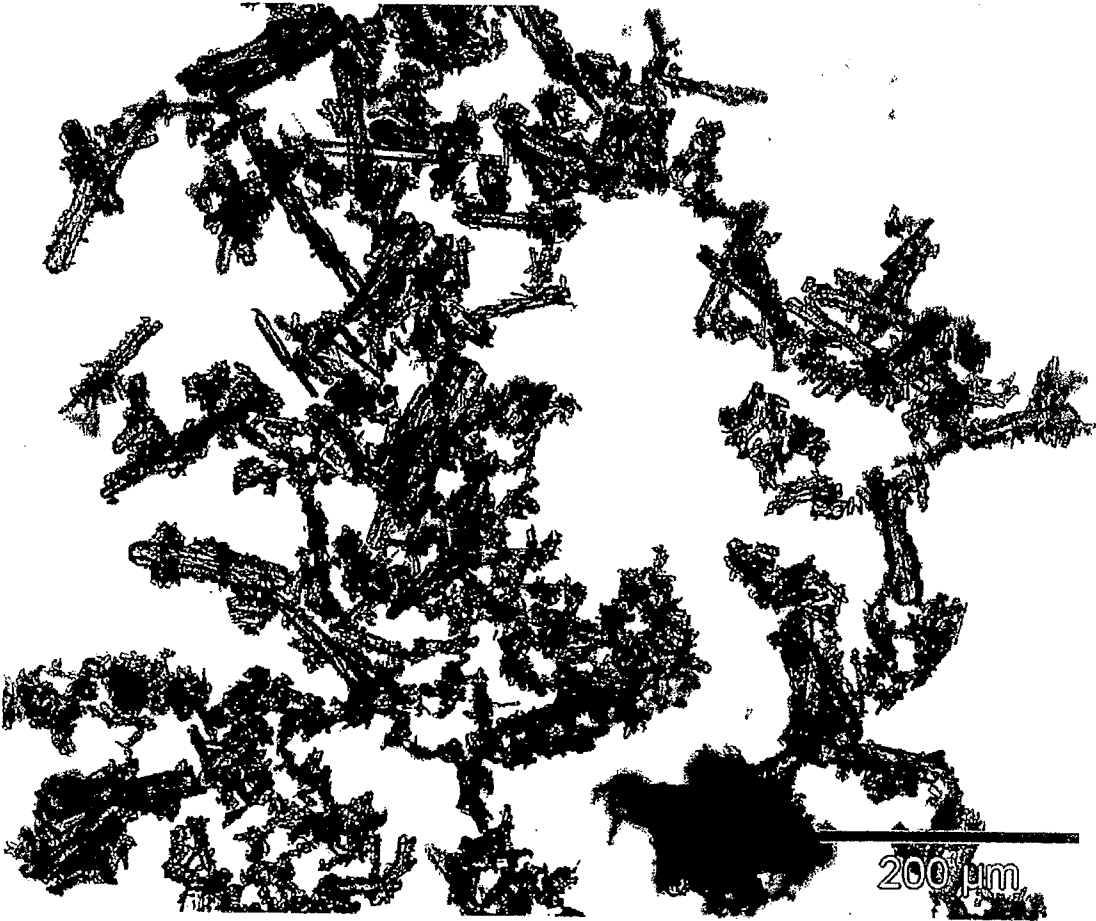
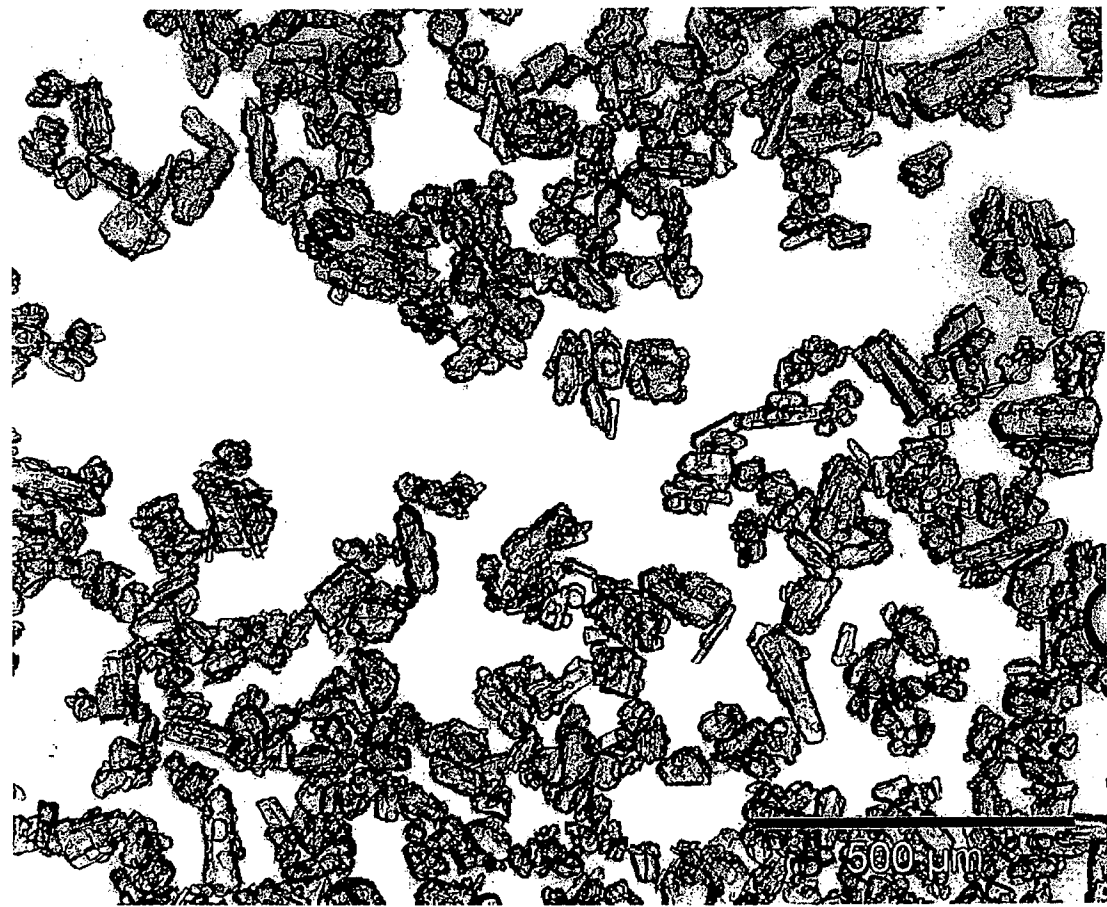


FIG.2

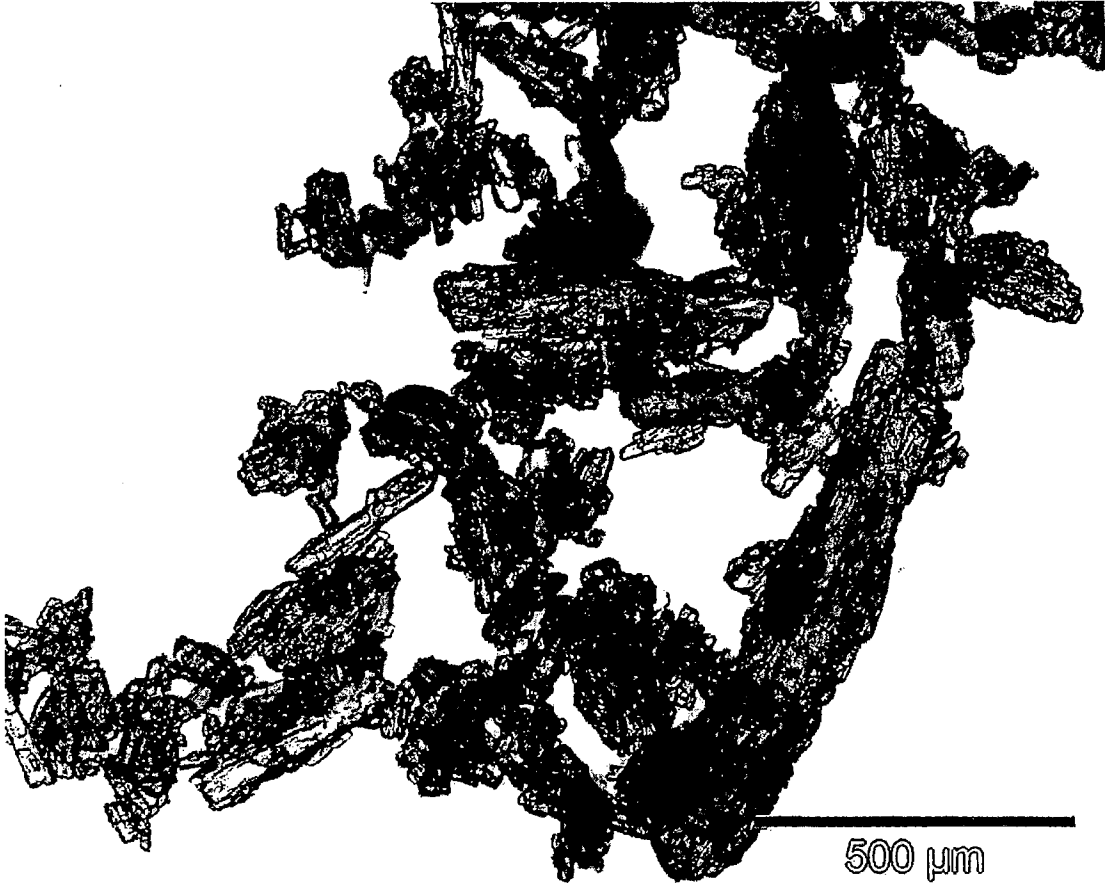
2/3



5

FIG.3

3/3



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/EP2006/062008

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
INV. C07C253/34 C07C255/24 C07C255/25

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
C07C B01D

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the International search (name of data base and, where practical, search terms used)

EPO-Internal, WPI Data, PAJ, COMPENDEX, CHEM ABS Data

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	US 5 849 950 A (GREINDL ET AL) 15 December 1998 (1998-12-15) cited in the application examples 2,3	1-7
A	DE 32 46 494 A1 (BAYER AG; BAYER AG, 5090 LEVERKUSEN, DE) 20 June 1984 (1984-06-20) the whole document	1-7
A	WO 01/90041 A (BASF AKTIENGESELLSCHAFT; SCHULZ, GERHARD; WEIGL, HAGEN; VAN GELDER, RI) 29 November 2001 (2001-11-29) Beispiele, Vergleichsbeispiele, Fig. 1-8	1-7
	----- -/--	

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☒ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

- *A* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- *E* earlier document but published on or after the international filing date
- *L* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- *O* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- *P* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- *T* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- *X* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- *Y* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.
- *Z* document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search 7 August 2006	Date of mailing of the international search report 16/08/2006
Name and mailing address of the ISA/ European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl, Fax: (+31-70) 340-3016	Authorized officer Seufert, G

57

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/EP2006/062008

C(Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	HILTON A M ET AL: "Emulsion solidification of meta-chloronitrobenzene : Purification and crystallisation" JOURNAL OF CRYSTAL GROWTH, ELSEVIER, AMSTERDAM, NL, vol. 166, no. 1, September 1996 (1996-09), pages 971-975, XP004053484 ISSN: 0022-0248 the whole document -----	1-7

58

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No

PCT/EP2006/062008

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
US 5849950	A	15-12-1998	DE 19518986 A1	05-12-1996
			DK 745582 T3	18-09-2000
			EP 0745582 A2	04-12-1996
			ES 2150614 T3	01-12-2000
			JP 8325215 A	10-12-1996
DE 3246494	A1	20-06-1984	NONE	
WO 0190041	A	29-11-2001	CN 1430594 A	16-07-2003
			DE 10026139 A1	29-11-2001
			EP 1284953 A1	26-02-2003
			JP 2004501107 T	15-01-2004
			US 2003166968 A1	04-09-2003

VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS

PCT

INTERNATIONALER VORLÄUFIGER BERICHT ÜBER DIE PATENTIERBARKEIT

(Kapitel II des Vertrags über die internationale Zusammenarbeit auf dem Gebiet des Patentwesens)

Aktenzeichen des Anmelders oder Anwalts B04/1084PC	WEITERES VORGEHEN siehe Formblatt PCT/PEA/416	
Internationales Aktenzeichen PCT/EP2006/062008	Internationales Anmeldedatum (Tag/Monat/Jahr) 03.05.2006	Prioritätsdatum (Tag/Monat/Jahr) 06.05.2005
Internationale Patentklassifikation (IPC) oder nationale Klassifikation und IPC INV. C07C253/34		
Anmelder BASF Aktiengesellschaft		
1. Bei diesem Bericht handelt es sich um den internationalen vorläufigen Prüfungsbericht, der von der mit der internationalen vorläufigen Prüfung beauftragten Behörde nach Artikel 35 erstellt wurde und dem Anmelder gemäß Artikel 36 übermittelt wird. 2. Dieser BERICHT umfaßt insgesamt <u>5</u> Blätter einschließlich dieses Deckblatts. 3. Außerdem liegen dem Bericht ANLAGEN bei; diese umfassen a. ☐ (an den Anmelder und das Internationale Büro gesandt) insgesamt Blätter; dabei handelt es sich um ☐ Blätter mit der Beschreibung, Ansprüchen und/oder Zeichnungen, die geändert wurden und diesem Bericht zugrunde liegen, und/oder Blätter mit Berichtigungen, denen die Behörde zugestimmt hat (siehe Regel 70.16 und Abschnitt 607 der Verwaltungsvorschriften). ☐ Blätter, die frühere Blätter ersetzen, die aber aus den in Feld Nr. 1, Punkt 4 und im Zusatzfeld angegebenen Gründen nach Auffassung der Behörde eine Änderung enthalten, die über den Offenbarungsgehalt der internationalen Anmeldung in der ursprünglich eingereichten Fassung hinausgeht. b. ☐ (nur an das Internationale Büro gesandt) insgesamt (bitte Art und Anzahl der/des elektronischen Datenträger(s) angeben), der/die ein Sequenzprotokoll und/oder die dazugehörigen Tabellen enthält/enthalten, nur in elektronischer Form, wie im Zusatzfeld betreffend das Sequenzprotokoll angegeben (siehe Abschnitt 802 der Verwaltungsvorschriften).		
4. Dieser Bericht enthält Angaben zu folgenden Punkten: ☒ Feld Nr. I Grundlage des Berichts ☐ Feld Nr. II Priorität ☐ Feld Nr. III Keine Erstellung eines Gutachtens über Neuheit, erfinderische Tätigkeit und gewerbliche Anwendbarkeit ☐ Feld Nr. IV Mangelnde Einheitlichkeit der Erfindung ☒ Feld Nr. V Begründete Feststellung nach Artikel 35(2) hinsichtlich der Neuheit, der erfinderischen Tätigkeit und der gewerblichen Anwendbarkeit; Unterlagen und Erklärungen zur Stützung dieser Feststellung ☐ Feld Nr. VI Bestimmte angeführte Unterlagen ☐ Feld Nr. VII Bestimmte Mängel der internationalen Anmeldung ☐ Feld Nr. VIII Bestimmte Bemerkungen zur internationalen Anmeldung		
Datum der Einreichung des Antrags 2007-03-05	Datum der Fertigstellung dieses Berichts 10.04.2007	
Name und Postanschrift der mit der internationalen vorläufigen Prüfung beauftragten Behörde  Europäisches Patentamt D-80298 München Tel. +49 89 2399 - 0 Tx: 523656 epmu d Fax: +49 89 2399 - 4465	Bevollmächtigter Bediensteter Seufert, Gudrun Tel. +49 89 2399-8330 	

Feld Nr. I Grundlage des Berichts

1. Hinsichtlich der **Sprache** beruht der Bescheid auf

- ☒ der internationalen Anmeldung in der Sprache, in der sie eingereicht wurde.
- ☐ einer Übersetzung der internationalen Anmeldung in die folgende Sprache, bei der es sich um die Sprache der Übersetzung handelt, die für folgenden Zweck eingereicht worden ist:
- ☐ internationale Recherche (nach Regeln 12.3 a) und 23.1 b))
 - ☐ Veröffentlichung der internationalen Anmeldung (nach Regel 12.4 a))
 - ☐ internationale vorläufige Prüfung (nach Regeln 55.2 a) und/oder 55.3 a))

2. Hinsichtlich der **Bestandteile*** der internationalen Anmeldung beruht der Bericht auf *(Ersatzblätter, die dem Anmeldeamt auf eine Aufforderung nach Artikel 14 hin vorgelegt wurden, gelten im Rahmen dieses Berichts als "ursprünglich eingereicht" und sind ihm nicht beigelegt):*

Beschreibung, Seiten

1-10 in der ursprünglich eingereichten Fassung

Ansprüche, Nr.

1-7 in der ursprünglich eingereichten Fassung

Zeichnungen, Blätter

1/3-3/3 in der ursprünglich eingereichten Fassung

- ☐ einem Sequenzprotokoll und/oder etwaigen dazugehörigen Tabellen - siehe Zusatzfeld betreffend das Sequenzprotokoll

3. ☐ Aufgrund der Änderungen sind folgende Unterlagen fortgefallen:

- ☐ Beschreibung: Seite
- ☐ Ansprüche: Nr.
- ☐ Zeichnungen: Blatt/Abb.
- ☐ Sequenzprotokoll (*genaue Angaben*):
- ☐ etwaige zum Sequenzprotokoll gehörende Tabellen (*genaue Angaben*):

4. ☐ Dieser Bericht ist ohne Berücksichtigung (von einigen) der diesem Bericht beigelegten und nachstehend aufgelisteten Änderungen erstellt worden, da diese aus den im Zusatzfeld angegebenen Gründen nach Auffassung der Behörde über den Offenbarungsgehalt in der ursprünglich eingereichten Fassung hinausgehen (Regel 70.2 c)).

- ☐ Beschreibung: Seite
- ☐ Ansprüche: Nr.
- ☐ Zeichnungen: Blatt/Abb.
- ☐ Sequenzprotokoll (*genaue Angaben*):
- ☐ etwaige zum Sequenzprotokoll gehörende Tabellen (*genaue Angaben*):

* Wenn Punkt 4 zutrifft, können einige oder alle dieser Blätter mit der Bemerkung "ersetzt" versehen werden.

**INTERNATIONALER VORLÄUFIGER BERICHT
ÜBER DIE PATENTIERBARKEIT**

Internationales Aktenzeichen
PCT/EP2006/062008

Feld Nr. V Begründete Feststellung nach Artikel 35 (2) hinsichtlich der Neuheit, der erfinderischen Tätigkeit und der gewerblichen Anwendbarkeit; Unterlagen und Erklärungen zur Stützung dieser Feststellung

1. Feststellung

Neuheit (N)	Ja: Ansprüche <u>1-7</u>
	Nein: Ansprüche
Erfinderische Tätigkeit (IS)	Ja: Ansprüche <u>1-7</u>
	Nein: Ansprüche
Gewerbliche Anwendbarkeit (IA)	Ja: Ansprüche: <u>1-7</u>
	Nein: Ansprüche:

2. Unterlagen und Erklärungen (Regel 70.7):

siehe Beiblatt

Es wird auf das folgende Dokument verwiesen:

D1: US-A-5 849 950

V. Begründete Feststellung hinsichtlich der Neuheit, der erfinderischen Tätigkeit und der gewerblichen Anwendbarkeit

Neuheit

Die vorliegende Anmeldung bezieht sich auf ein Verfahren zur Isolierung von Methylglycinnitril-N,N-diacetonitril (MGDN) aus einer MGDN enthaltenden, wäßrigen Emulsion mit einem MGDN-Gehalt von 3-50 Gew.-% in einem Kristallisator mit den Schritten:

- (a) die wäßrige Emulsion wird, ausgehend von einer Temperatur oberhalb des Erstarrungspunktes, auf eine Temperatur unterhalb des Erstarrungspunktes abgekühlt, wobei die Abkühlrate im zeitlichen Mittel 5 K/h nicht übersteigt, bis im Wesentlichen die Gesamtmenge des emulgierten MGDN fest geworden ist,
- (b) die erhaltene wäßrige Suspension wird weiter abgekühlt und/oder aufkonzentriert, wobei die Abkühlrate größer als in Schritt (a) sein kann.

Keines der zur Verfügung stehenden Dokumente beschreibt ein Verfahren mit allen technischen Merkmalen des Anspruchs 1. Dieser sowie die abhängigen Ansprüche 2-7 scheinen daher das Erfordernis des Art. 33(2) EPÜ zu erfüllen.

Erfinderische Tätigkeit

Als nächster Stand der Technik kann das Dokument D1 angesehen werden, Es beschreibt die Herstellung von MGDN mit anschließender Kühlung des Produktgemisches wobei MGDN aus dem Gemisch auskristallisiert. Bei derartigen Kühlungskristallisationen fällt das MGDN in Form von feinen Nadeln an, die agglomerieren. Die in diesen Agglomeraten eingeschlossene Mutterlauge enthält als Verunreinigung alle Nebenprodukte, die bei der Synthese anfallen, siehe die Anmeldung Seite 2, Zeilen 12-20.

63

Die der Anmeldung zugrundeliegende Aufgabe kann daher darin gesehen werden, ein verbessertes Verfahren zur Abtrennung von MGDN aus den bei seiner Herstellung anfallenden wäßrigen Rohproduktgemischen bereitzustellen.

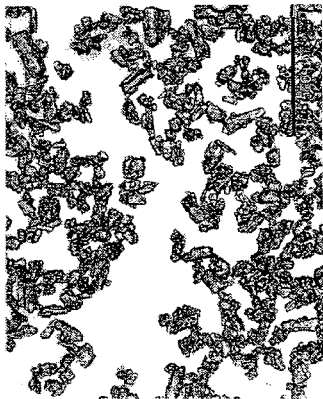
Diese Aufgabe wurde durch das erfindungsgemäße Verfahren gelöst. Durch das langsame Abkühlen der Emulsion wird sichergestellt, daß das emulgierte MGDN bereits erstarrt ist und in kristalliner Form vorliegt, bevor es durch weiteres Abkühlen des MGDN/Wasser-Gemisches in nennenswertem Umfang zur Kristallisation von gelöstem MGDN aus der Lösung kommt. Die Erstarrung des emulgierten MGDN und die Kristallisation von gelöstem MGDN werden so zeitlich getrennt, was die Bildung von Feinanteil vermeidet, da die Kristallisation überwiegend an den bereits vorhandenen groben MGDN-Kristallen erfolgt (siehe die Anmeldung, Seite 3, Zeile 36 - Seite 4, Zeile 8).

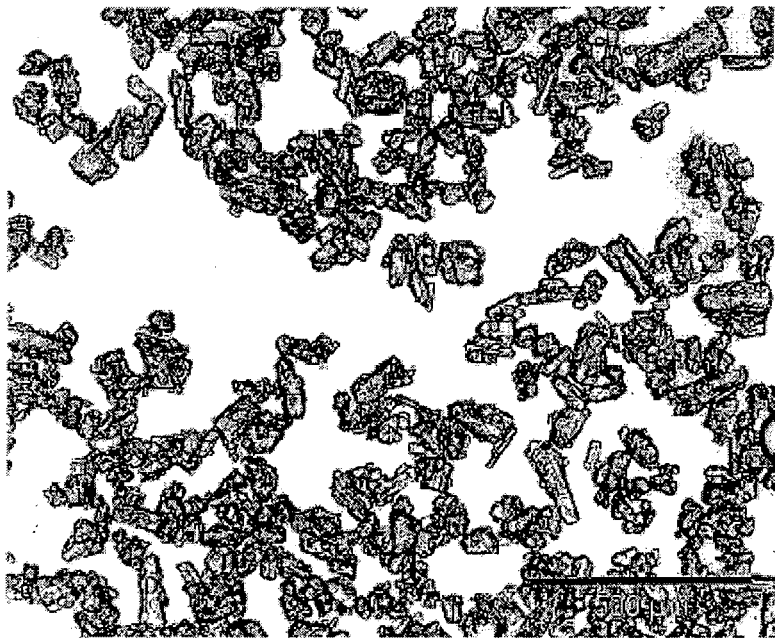
Die Abkühlraten für den Schritt a) des Vergleichsbeispiels und des Beispiels 2, die aus der Anmeldung nicht ersichtlich sind, wurden vom Anmelder durch weitere Angaben belegt.

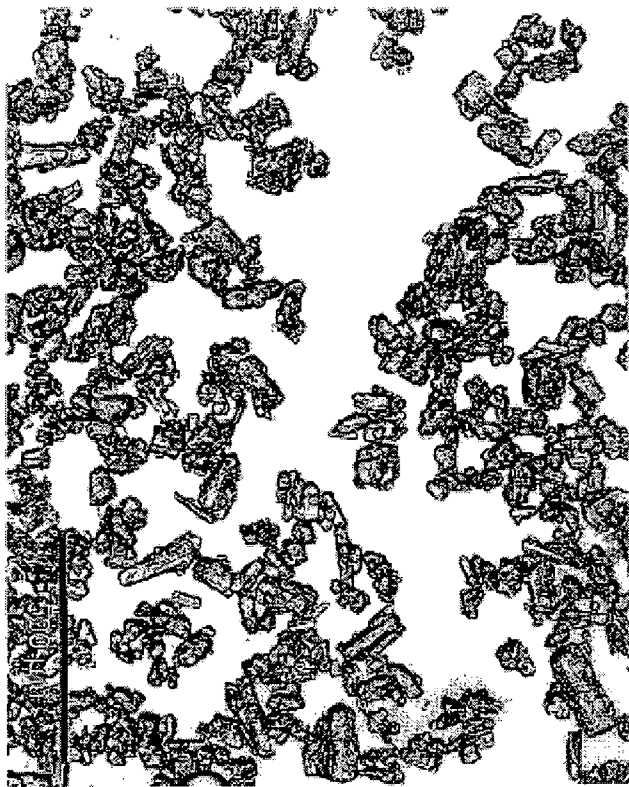
Keines der Dokumente aus dem Stand der Technik legt dem Fachmann eine solche Kristallisationsmethode nahe. Der Gegenstand der Ansprüche 1-7 kann daher als erfinderisch angesehen werden.

Gewerbliche Anwendbarkeit

Es gibt keine Einwände bezüglich der gewerblichen Anwendbarkeit.







66

SUPERINTENDENCIA DE INDUSTRIA Y COMERCIO

NIT : 800176089-2

RECIBO OFICIAL DE CAJA : 07 - 88,560
FECHA : OCTUBRE 29 DE 2007

SUPERINTENDENCIA DE INDUSTRIA Y COMERCIO



No. 07-117167- -00000-0000

Fecha: 2007-11-06 16:57:07 Dep. 2020 NUECREACIONE
Tra. 11 PATENTEIYII Eve: 379 FASENACIONALII
Act. 411 PRESENTACION Folios: 67

***** CONSIGNACION *****

POSITANTE	TIPO PAGO	BANCO	CUENTA	No. PAGO	FECHA PGO	Vr. PAGO
CAVELIER ABOGADOS	CONSIGNACION	BANCO POPULAR	050-00110-6	48825371	29/10/2007	46,831,000.00

***** CONCEPTO *****

CANT.	RENTISTICO	CONCEPTO	TOTAL CONCEPTO
1	50005-01-06	REGISTRO DE CESION, CAMBIO NOM	
		13 NOMBRES Y ENSENAS COMERCIALES, MAR	243,000.00
		TOTAL :	\$ 243,000.00

SON: DOSCIENTOS CUARENTA Y TRES MIL PESOS

RESPONSABLE : _____

RECIBO DE CAJA APLICADO AL EXPEDIENTE No. _____

00101 00361-841-180-9

SUPERINTENDENCIA DE INDUSTRIA Y COMERCIO

NIT : 800176089-2

RECIBO OFICIAL DE CAJA : 07 - 88,561
FECHA : OCTUBRE 29 DE 2007

SUPERINTENDENCIA DE INDUSTRIA Y COMERCIO



No. 07-117167- -00000-0000

Fecha: 2007-11-06 16:57:07 Dep. 2020 NUECREACIONE
Tra. 11 PATENTEIYII Eve: 379 FASENACIONALI
Act. 411 PRESENTACION Folios: 67

***** CONSIGNACION *****

POSITANTE	TIPO PAGO	BANCO	CUENTA	No. PAGO	FECHA PGO	Vr. PAGO
CAVELIER ABOGADOS	CONSIGNACION	BANCO POPULAR	050-00110-6	48825371	29/10/2007	46,831,000.00

***** CONCEPTO *****

CANT.	RENTISTICO	CONCEPTO	TOTAL CONCEPTO
1	50005-01-06	REGISTRO DE CESION, CAMBIO NOM	
		13 NOMBRES Y ENSENAS COMERCIALES, MAR	243,000.00
		TOTAL :	\$ 243,000.00

SON: DOSCIENTOS CUARENTA Y TRES MIL PESOS

RESPONSABLE : _____

RECIBO DE CAJA APLICADO AL EXPEDIENTE No. _____

0010:00361-841-180-a.

**REQUISITOS MINIMOS PARA ADMISION A TRAMITE
PCT**

PATENTE DE INVENCION

☒

MODELO DE UTILIDAD ☐

- ◆ Indicación de que se solicita la concesión de una patente ☒
- ◆ Datos de identificación del solicitante o de la persona que presenta la solicitud ☒
- ◆ Descripción de la invención ☒
- ◆ Dibujos de ser estos pertinentes ☒
- ◆ Comprobante de pago de las tasas establecidas ☒

COMPLETA ☒

INCOMPLETA ☐

DISEÑO INDUSTRIAL ☐

- ◆ Indicación de que se solicita el registro de Diseño Industrial ☐
- ◆ Datos de identificación del solicitante o de la persona que presenta la solicitud ☐
- ◆ Representación gráfica y fotográfica del Diseño Industrial o muestra del material que incorpora el diseño ☐
- ◆ Comprobante de pago de las tasas establecidas ☐

COMPLETA ☐

INCOMPLETA ☐

ESQUEMA DE TRAZADO ☐

- ◆ Indicación de que se solicita el registro de un Esquema de Trazado ☐
- ◆ Datos de identificación del solicitante o de la persona que presenta la solicitud ☐
- ◆ Representación gráfica del esquema trazado ☐
- ◆ Comprobante de pago de las tasas establecidas ☐

COMPLETA ☐

INCOMPLETA ☐


Firma Responsable

Fecha

SUPERINTENDENCIA DE INDUSTRIA Y COMERCIO



No. 07-117167- -00000-0000

Fecha: 2007-11-06 16:57:07 Dep. 2020 NUECREACIONE
Tra. 11 PATENTEIYII Eve: 379 FASENACIONALII
Act. 411 PRESENTACION Folios: 67

arrera 13 No. 27-00 Piso 5, 7 y 10
Conmutador: 3 82 08 40
Fax: 350 52 20
E-mail: info@sic.gov.co
www.sic.gov.co
Bogotá, D.C., Colombia

REPUBLICA DE COLOMBIA
SUPERINTENDENCIA DE INDUSTRIA Y COMERCIO

Folio 69

2020
Bogotá D.C.,

Doctor(a)
FERRERO EMILIO
Apoderado(a) y/o Representante de
BASF AKTIENGESELLSCHAFT

REFERENCIA	Radicación No.	7 117167
	Solicitud internacional	PCT/EP2006/062008
	Fecha inicio fase nacional	06/12/2007
	Trámite	11
	Evento	379
	Actuación	416
	Oficio No.	4702
	Folios	1

Teniendo en cuenta que la solicitud de privilegio de patente que se tramita bajo el expediente indicado en la referencia, reúne los requisitos de forma establecidos en la Decisión 486 de la Comisión de la Comunidad Andina, el Tratado de Cooperación en Materia de Patentes (PCT), el Reglamento y la Circular Única de la Superintendencia de Industria y Comercio, se envía el extracto de la solicitud a la Oficina de Comunicaciones para efecto de su publicación en la Gaceta de Propiedad Industrial.

Cúmplase
Dado en Bogotá DC,

13 8 DIC 2007

ALIX CARMENZA CESPEDES DE VERGEL
Jefe de la división de Nuevas Creaciones

adpa11