

**Industria y Comercio**

SUPERINTENDENCIA

PETITORIO

SUPERINTENDENCIA DE INDUSTRIA Y COMERCIO



No. 07-117174- -00000-0000

Fecha: 2007-11-06 16:59:14 Dep. 2020 NUECREACIONE
Tra. 11 PATENTEIYII Eve: 379 FASENACIONALII
Act. 411 PRESENTACION Folios: 55**FORMULARIO UNICO DE SOLICITUD DE PATENTE
PCT
ENTRADA EN FASE NACIONAL****SOLICITUD DE:**

1

☒ Patente de Invención.☐ Patente de Modelo de Utilidad.☐ Capítulo I.☒ Capítulo II.

2

**SOLICITANTE
(71)**Nombre: **BASF AKTIENGESELLSCHAFT**
sociedad constituida y existente bajo las
leyes de AlemaniaDirección: 67056 Ludwigshafen,
Alemania

Domicilio: Ludwigshafen, Alemania

IDENTIFICACIÓNC.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@cavelier.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,
Alemania3. **Friedrich WIRSING**
Oskar-Schlemmer-Ring 10,
67657 Kaiserslautern,
Alemania5. **Kai-Uwe BALDENIUS**
Blumenstr. 41,
69115 Heidelberg,
Alemania2. **Gerold BRAUN**
Prümer Str. 19,
67071 Ludwigshafen,
Alemania4. **Armin STAMM**
Am Wasserwerk 5,
55268 Nieder-Olm,
Alemania

5

PCT (86)Solicitud Internacional No. PCT/EP2006/061968Fecha: 2 de mayo de 2006Publicación Internacional No. WO 2006/120129 A1Fecha: 16 de noviembre de 2006

6

Título (54)**PROCESO PARA PREPARAR SALES DE TRI(METAL ALCALINO) DE ÁCIDO
METILGLICINA-N,N-DIACÉTICO CON BAJO SUBPRODUCTO**

7

Clasificación Internacional (51) C07C 227/026ACIK31/198

8	Prioridad	(33) País de Origen	(32) Fecha	(31) Número de Solicitud
	SI ☒ NO ☐	DE	6 de mayo de 2005	10 2005 021 055.4
9	Comprobante de pago No.: 07-88,562		Fecha: 29 de octubre de 2007	
	Comprobante de pago No.: 07-88,563		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			

4

DOCUMENTOS ANEXOS

1. ☒ Publicación Internacional WO 2006/120129 A1

Descripción:

Páginas 8 en el idioma original

Páginas 12 en español

Reivindicaciones: Número (s) 5

Figuras: Número (s) _____

2. ☒ **Forma PCT/ISA/210.** Informe de Búsqueda Internacional.
3. ☒ **Forma PCT/IPEA/409.** Informe Del Examen Preliminar Internacional.
4. ☒ Traducción Al Español De Los Anexos Presentados Junto Con El Informe Del Examen Preliminar Internacional.
5. ☒ Extracto para la publicación.

**SE REALIZARON MODIFICACIONES EN FASE
INTERNACIONAL**

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° 72-35, 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 autorizo(amos) 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, desistir, 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

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

VERTRETUNG UND VOLLMACHT

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° 72-35, 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 zeitweiligen oder definitiven 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-, Service-, 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, Vorsichtmassnahmen, 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 ersuchen, regeln, davon Abstand nehmen, annullieren, empfangen, verzichten, Meldungen annehmen und gerichtliche und aussergerichtliche Bevollmächtigte ernennen, und die Handlungen der halbamtlichen Vertreter bestätigen.

Unterzeichnet heute am 17. März 1989
in D-6700 Ludwigshafen

Unterschrift
ppa. Richters

1407/89

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

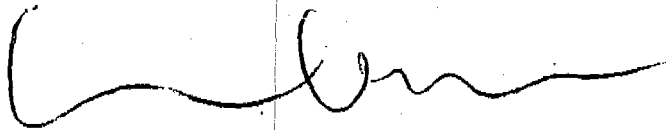
1. Dr. Gunther W e i z e l , Chemiker in
Ludwigshafen am Rhein,

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-
scheine 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



Th. Walter

Notarassessor

als amtlich bestellter Vertreter
des Notars Dr. Manfred 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

(Franz Serfas)



Kostenvermerk: Gebühr 20,-- DM



LUZ ARRIAGA DE ARBER
17.03.89
107 2056
Notarassessor

CONSULADO GENERAL DE COLOMBIA

№-0072

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) fue
(fueron) autenticada(s) ante el Notario Thomas Walter-----
----- es(son) su(s) representante
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 nueve.

Frankfurt a. M 06 ABR 1989

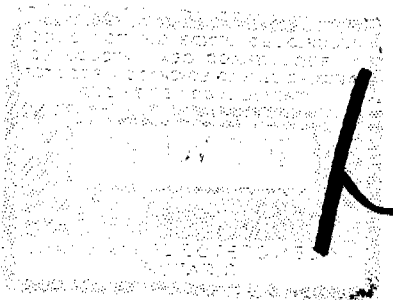
PAGADO IMPUESTO DE TIMBRE

Don \$43.62 de ley E. S. N. N.



№-0072

Martha Nido de Córdova
Cónsul General de Colombia



K

MINISTERIO DE RELACIONES EXTERIORES
LEGALIZACIONES
Bogotá 12^a ABR. 1989 No. 85061
HACE CONSTAR
Que el señor Cartra Nino
cuya firma aparece al pie del presente
documento, desempeñaba en esa fecha
las funciones allí indicadas.

Cartra Nino
MICHAEL E. MOSCOSO ACUÑA
Jefe de Negocios Generales

80

LE LAS INSTRUCCIONES
DEBEN ESTAR UNIFORMES

ESTE FORMULARIO
CON ALGUN VALOR

881051599954

B C C 15
SUCURSAL CORPORATIVA

16 013 01 000045 1
RECIBO DE IMPUESTOS
16 013 01 000045 1

① Administración de Impuestos de:		Código	② Teléfono
BOGOTA		03	2120100
③ Documento de Identificación (marque X)		④ Apellidos y Nombre o Razón Social de las partes (máximo 50 caracteres)	
C.C. & Y.L. ☐ NIT. ☒ No.	D.V.	CAVELIER ABOGADOS	
860041367	3		
⑤		⑥ Apellidos y Nombre o Razón Social de las partes (máximo 50 caracteres)	
C.C. & Y.L. ☒ NIT. ☐ No.	D.V.	FORERO ROLHA JAIME	
19' 301.629			
⑦ Dirección (de la persona o entidad identificada en la casilla 4)		Municipio	Departamento
Cre. 4a. No. 72-35		BOGOTA	CUNDINAMARCA
⑧		⑨	

TIEMPO 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
DE ASUNTOS CONSULARES
DE RELACIONES EXTERIORES

Responsable del pago

Nombre

C.C. No. 19301629

PAGO EN BANCOS FORMA VALORES	VP
	VS
	IM
	TP

SEM-31-V-00

CONTRIBUYENTE

1 037
750.00

CON PAGO

H

99

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.

1070

Certifico, por haber tenido a la vista el registro de comercio HR B 3000, del juzgado de Ludwigshafen, que los doctores Wizel 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

L

COZ MINISTRO DE INTERIORES
Resolución No. 599 Ministerial

El Presidente del Tribunal Regional

Fdn.: 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 HERBEN
TRADUCTORA E INTERPRETE OFICIAL

Regulación No. 599 Ministerio

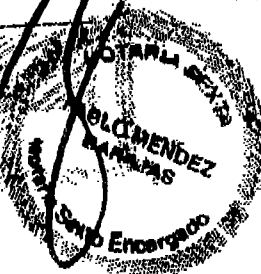
COMO NOTARIO SEXTO DEL MUNICIPIO DE SANTAFE DE
BOGOTA, HACIENDA QUE CASI ANTERIORES) DEL
MA(S) PUESTO(S) FOR

Luz Arriaga de Herben

IDENTIFICACIONES NO. (S)

SANTAFE DE BOGOTA

05 AGO. 1999



MINISTERIO DE RELACIONES EXTERIORES

LEGALIZACIONES

Hoyona 28 ABR 1989 No. 89043

HACE CONSTAR

Que el señor

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

Generales
División Consular
Encargado

CAVELIER

ABOGADOS

ENLIT®

CABLES: CAVELEYES

TELEFAX: 5479 CAVE-CO

TELEFONO: 707375 CAVE-UC

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

12
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,

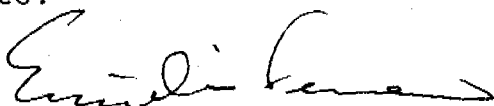


GERMAN CAVELIER

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):

87832

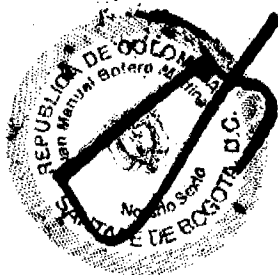
8731929

donde nació(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]



(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum
Internationales Büro



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

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 2006/120129 A1

(51) Internationale Patentklassifikation:
C07C 227/26 (2006.01) C07C 229/16 (2006.01)

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP2006/061968

(22) Internationales Anmeldedatum:
2. Mai 2006 (02.05.2006)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:
10 2005 021 055.4 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).
BRAUN, Gerold [DE/DE]; Prümer Str. 19, 67071
Ludwigshafen (DE). WIRSING, Friedrich [DE/DE];
Oskar-Schlemmer-Ring 10, 67657 Kaiserslautern (DE).
STAMM, Armin [DE/DE]; Am Wasserwerk 5, 55268
Nieder-Olm (DE). BALDENIUS, Kai-Uwe [DE/DE];
Blumenstr. 41, 69115 Heidelberg (DE).

(74) Anwalt: HÖRSCHLER, Wolfram; Isenbruck Bösl
Hörschler Wichmann Huhn, 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,
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, NI, SN, TD, TG).

Veröffentlicht:

- mit internationalem Recherchenbericht
- vor Ablauf der für Änderungen der Ansprüche geltenden
Frist; Veröffentlichung wird wiederholt, falls Änderungen
eintreffen

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

(54) Title: METHOD FOR PRODUCING METHYLGLYCINE-N,N-DIETHANOIC ACID-TRIALKALI METAL SALTS WITH
A LOW BY-PRODUCT CONTENT

(54) Bezeichnung: VERFAHREN ZUR HERSTELLUNG VON NEBENPRODUKTARMEN METHYLGLYCIN-N,N-DIESSIG-
SÄURE-TRIALKALIMETALLSALZEN

(57) Abstract: The invention relates to a method for producing a light-coloured methylglycine-N,N-diethanoic acid trialkali metal
salt with a low by-product content, by the alkaline hydrolysis of methylglycine diacetonitrile, said method comprises steps that are
carried out in the order (a) to (f): (a) mixing of the methylglycine diacetonitrile with an aqueous alkali lye at a temperature of = 30
°C; (b) the aqueous alkali methylglycine diacetonitrile suspension is then reacted at a temperature ranging between 10 and 30 °C for
a period of 0.1 to 10 h, to form a solution; (c) the solution obtained in step (b) is then reacted at a temperature ranging between 30 to
40 °C for a period of 0.1 to 10 h; (d) optionally the solution obtained in step (c) is reacted at a temperature ranging between 50 and
80 °C for a period of between 0.5 and 2 h; (e) optionally the solution obtained in step (c) or (d) is reacted at a temperature ranging
between 110 and 200 °C for a period of between 5 and 60 min; (f) hydrolysis and isolation of ammonia from the solution obtained
in step (c), (d) or (e) by stripping at a temperature of between 90 and 105 °C.

(57) Zusammenfassung: Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von nebenproduktarmem, farbhellem Methylglycin-
N,N-diessigsäure-Trialkalimetallsalz durch alkalische Hydrolyse von Methylglycindiäcetonitril (MGDN) mit den Schritten in der
Reihenfolge (a) bis (f): (a) Mischen von MGDN mit wässriger Alkalilauge bei einer Temperatur ≤ 300°C; (b) Reagieren lassen der
wässrigen alkalischen MGDN-Suspension bei einer Temperatur im Bereich von 10 bis 30°C während eines Zeitraums von 0,1 bis
10 h, wobei eine Lösung gebildet wird; (c) Reagieren lassen der Lösung aus Schritt (b) bei einer Temperatur im Bereich von 30 bis
40°C während eines Zeitraums von 0,1 bis 10 h; (d) optional Reagieren lassen der Lösung aus Schritt (c) bei einer Temperatur im
Bereich von 50 bis 80°C während eines Zeitraums von 0,5 bis 2 h; (e) optional Reagieren lassen der Lösung aus Schritt (c) bzw. (d)
bei einer Temperatur im Bereich von 110 bis 200°C während eines Zeitraums von 5 bis 60 min; (f) Hydrolyse und Abtrennung von
Ammoniak von der in Schritt (c), (d) bzw. (e) erhaltenen Lösung durch Strippen bei einer Temperatur von 90 bis 105°C.

WO 2006/120129 A1

14
14

Verfahren zur Herstellung von nebenproduktarmen Methylglycin-N,N-diessigsäure-Trialkalimetallsalzen

- 5 Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von nebenproduktarmen, farbellen Methylglycin-N,N-diessigsäure-Trialkalimetallsalzen durch alkalische Hydrolyse von Methylglycin-N,N-diacetonitril.

- Die häufig als Komplexbildner beispielsweise in Reinigungsmitteln eingesetzten
- 10 Aminopolyphosphonate, Polycarboxylate oder Aminopolycarboxylate, wie Ethylendiamintetraessigsäure (EDTA), sind nur in geringem Maße biologisch abbaubar. Eine preiswerte Alternative stellen die Glycin-N,N-diessigsäurederivate, wie die Methylglycin-N,N-diessigsäure (MGDA) dar, welche ungiftig und gut biologisch
- 15 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 einzelnen Syntheseschritte und Reinheit der isolierten Zwischenprodukte gestellt.
- 20 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 Methylglycindiaceonitril (MGDN) mit Natronlauge hergestellt, wobei das Trinatriumsalz des MGDA erhalten wird. Um hohe MGDA-
- 25 Ausbeuten und -Reinheiten zu erzielen, wird MGDN als Zwischenprodukt isoliert und als Reinstoff in dem sich anschließenden Hydrolyseschritt eingesetzt.

- Problematisch bei der Hydrolyse von Alkylglycinnitril-N,N-diacetonitrilen ist ihre thermische Labilität, insbesondere im alkalischen Milieu. Durch die sterisch anspruchsvolle Alkylsubstitution werden Rückspaltungsreaktionen begünstigt. Im Falle
- 30 von MGDN sind primäre Spaltprodukte insbesondere Cyanid, Acetaldehyd, Iminodiacetonitril (IDN) und Formaldehyd. Unter alkalischen Bedingungen können durch Hydrolyse- oder andere Nebenreaktionen darüber hinaus vor allem noch folgende Nebenprodukte (als Natrium- oder Kaliumsalze) entstehen: Iminodiacetat (IDA), Nitrilotriacetat (NTA), Carbonat, Acetat, Formiat, Glykolat, Lactat, Glycinat oder
- 35 Alaninat. Cyanid ist akut toxisch. NTA ist als nierentoxisch beschrieben worden. Cyanid und Acetaldehyd neigen zur Polymerisation und können farbige Nebenprodukte bilden. Acetaldehyd kann darüber hinaus als flüchtige Komponente die Destillate des
- B04/1083PC IB/XS/cd

Koppelproduktes der alkalischen Hydrolyse, Ammoniak, kontaminieren.

US 5,849,950 offenbart die Herstellung von Methylglycindiessigsäure durch Umsetzung von alpha-Alaninnitril mit Formaldehyd und Blausäure und alkalische Hydrolyse des als Zwischenprodukt erhaltenen Methylglycindiacetnitril (MGDN) mit Natronlauge. Zur Hydrolyse wird kristallines MGDN bei 40°C in 20 gew.-%ige wässrige Natronlauge eingetragen, 3 h lang bei 40°C gerührt und anschließend noch 5 h lang bei 95°C weitergerührt. Bei der Hydrolyse werden in nicht unerheblichem Maße Nebenprodukte gebildet, beispielsweise NTA.

10

Aufgabe der Erfindung ist es, ein Verfahren zur Herstellung von nebenproduktarmem, farbhellem Methylglycin-N,N-diacetat bereitzustellen.

Gelöst wird die Aufgabe durch ein Verfahren zur Herstellung von nebenproduktarmem, farbhellem Methylglycin-N,N-diessigsäure-Trialkalimetallsalz durch alkalische Hydrolyse von Methylglycindiacetnitril mit den Schritten in der Reihenfolge (a) bis (f):

- (a) Mischen von Methylglycindiacetnitril (MGDN) mit wässriger Alkalilauge bei einer Temperatur $\leq 30^{\circ}\text{C}$;
- (b) Reagieren lassen der wässrigen alkalischen MGDN-Suspension bei einer Temperatur im Bereich von 10 bis 30°C während eines Zeitraums von 0,1 bis 10 h, wobei eine Lösung gebildet wird;
- (c) Reagieren lassen der Lösung aus Schritt (b) bei einer Temperatur im Bereich von 30 bis 40°C während eines Zeitraums von 0,1 bis 10 h;
- (d) optional Reagieren lassen der Lösung aus Schritt (c) bei einer Temperatur im Bereich von 50 bis 80°C während eines Zeitraums von 0,5 bis 2 h;
- (e) optional Reagieren lassen der Lösung aus Schritt (c) bzw. (d) bei einer Temperatur im Bereich von 110 bis 200°C während eines Zeitraums von 5 bis 60 min;
- (f) Hydrolyse und Abtrennung von Ammoniak von der in Schritt (c), (d) bzw. (e) erhaltenen Lösung durch Strippen bei einer Temperatur von 90 bis 105°C .

16
16

In einem Schritt (a) wird Methylglycindiäcetnitril (MGDN) mit wässriger Alkalilauge bei einer Mischungstemperatur von $\leq 30^{\circ}\text{C}$ gemischt. Im Allgemeinen beträgt die Mischungstemperatur 10 bis 30°C , bevorzugt 20 bis 25°C . MGDN kann als Feststoff, vorzugsweise als Pulver, als feuchte Maische oder als wässrige Suspension eingesetzt werden. Die wässrige Alkalilauge kann in einem geeigneten Mischbehälter (z. B. einem Rührreaktor) vorgelegt werden und MGDN als Feststoff oder wässrige Suspension zudosiert werden. Alkalilauge und MGDN können auch parallel in einen Mischbehälter oder einen Rohrreaktor dosiert werden. Als wässrige Alkalilauge kommen wässrige NaOH (Natronlauge) oder wässrige KOH (Kalilauge) mit einem Alkalimetallhydroxid-Gehalt von im Allgemeinen 5 bis 50 Gew.-%, vorzugsweise 20 bis 50 Gew.-% in Betracht. Bevorzugt ist Natronlauge. Das Molverhältnis MGDN zu Alkalilauge beträgt im Allgemeinen 1 : 3,0 – 3,5, bevorzugt 1 : 3,05 – 3,1.

Anschließend lässt man die wässrige alkalische MGDN-Lösung in Schritten (b) und (c) reagieren, wobei zwei verschiedene Temperaturstufen durchlaufen werden. Zunächst lässt man die wässrige alkalische MGDN-Lösung in einer ersten Stufe (b) bei einer Temperatur im Bereich von 20 bis 30°C , bevorzugt 25 bis 30°C , während eines Zeitraums von 0,1 bis 10 h, bevorzugt 1 bis 5 h, besonders bevorzugt 2 bis 3 h, und anschließend in einer zweiten Stufe (c) bei einer Temperatur im Bereich von 30 bis 40°C , bevorzugt 35 bis 40°C , während eines Zeitraums von 0,1 bis 10 h, bevorzugt 1 bis 5 h, besonders bevorzugt 3 bis 4 h reagieren.

In einem optionalen Schritt (d) wird die in Schritt (c) erhaltene Lösung noch bei einer Temperatur im Bereich von 50 bis 80°C , bevorzugt 70 bis 80°C während eines Zeitraums von 0,5 bis 2 h, bevorzugt 1 bis 2 h, reagieren gelassen.

An den Schritt (c) bzw. (d) kann sich eine so genannte Druckverseifung als Schritt (e) anschließen. Hierbei wird die erhaltene Lösung bei einer Temperatur im Bereich von 110 bis 200°C , bevorzugt von 140 bis 180°C , während eines Zeitraums von 5 bis 60 min verseift. Hierbei steht die Lösung unter einem der Temperatur entsprechenden („autogenen“) Druck.

Anschließend wird in einem Schritt (f) von der erhaltenen Lösung Ammoniak durch Strippen bei einer Temperatur von 90 bis 105°C , vorzugsweise von 95 bis 105°C abgetrennt. Dabei findet auch eine Rest-Hydrolyse der in Lösung enthaltenen hydrolysierbaren Komponenten unter Bildung von Ammoniak statt. Beispielsweise wird durch Druckerniedrigung auf 700 bis 960 mbar die Lösung weitgehend von Ammoniak frei gestrippt. Vorzugsweise wird zusätzlich noch Luft als Strippgas eingesetzt.

Die in Schritt (f) erhaltene Lösung kann anschließend zur weitgehenden bis vollständigen Entfärbung noch einem Bleichschritt unter Verwendung von Wasserstoffperoxid und/oder Aktivkohle als „Bleichmittel“ unterzogen werden.

5

Die erfindungsgemäße MGDN-Hydrolyse kann diskontinuierlich, halbkontinuierlich oder kontinuierlich durchgeführt werden. Diskontinuierlich oder halbkontinuierlich wird die Hydrolyse beispielsweise in einem Rührreaktor durchgeführt, kontinuierlich wird sie beispielsweise in einer Kaskade aus Rührreaktoren und/oder in Rohrreaktoren und/oder in Schlaufenreaktoren durchgeführt.

10

Das erfindungsgemäß erhältliche technische MGDA-Trinatriumsalz weist einen Nebenproduktgehalt von im Allgemeinen < 5 Gew.-%, bezogen auf den Feststoff, auf. Der Gehalt an NTA-Trinatriumsalz beträgt im Allgemeinen < 0,3 Gew.-%.

15

Ein MGDN enthaltendes wässriges Rohproduktgemisch kann erhalten werden 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.

20

25

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 und einer Temperatur im Bereich von 20 bis 90°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.-%. Anschließend wird der pH-Wert der wässrigen IDN-Emulsion mit Mineralsäure auf 2 - 1,0 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 -

30

35

1,2, die Temperatur bei der Umsetzung beträgt im Allgemeinen 40 – 90°C. Die MGDN-Konzentration der erhaltenen wässrigen Emulsion beträgt im Allgemeinen 20 - 50 Gew.-%.

- 5 IDN kann auch durch Umsetzung von Formaldehydcyanhydrin mit Ammoniak hergestellt werden. Alternativ kann von kristallinem IDN als Edukt ausgegangen werden, welches in Wasser suspendiert wird.
- 10 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
- 15 MGDN umgesetzt. Dazu wird der pH-Wert der wässrigen AN-Lösung mit Mineralsäure auf 2 - 1,0 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.
- 20 Die MGDN-Konzentration der erhaltenen wässrigen Emulsion beträgt im Allgemeinen 20 - 50 Gew.-%. Aus dieser kann MGDN durch Kristallisation abgetrennt werden. Vorzugsweise wird die wässrige Emulsion hierzu vor Durchführung der Kristallisation mit Wasser auf einen MGDN-Gehalt von 15 - 40 Gew.-% verdünnt.
- 25 Es kann auch das erhaltene wässrige, MGDN enthaltende Rohgemisch erfindungsgemäß alkalisch hydrolysiert werden. Auch dabei werden durch die alkalische Hydrolyse des MGDN weniger Nebenprodukte gebildet. Diese Variante ist wegen des erheblichen Nebenproduktgehalts des MGDN-Rohgemischs jedoch weniger bevorzugt. Vorzugsweise wird daher MGDN zunächst durch Kristallisation und
- 30 Fest/flüssig-Trennung von dem Rohgemisch abgetrennt.
- In einer bevorzugten Ausführungsform der Kristallisation wird das MGDN enthaltende Rohproduktgemisch, das im Allgemeinen als Emulsion von MGDN in einer gesättigten wässrigen MGDN-Lösung vorliegt, nur sehr langsam, also mit einer im zeitlichen Mittel
- 35 geringen Abkühlrate (ausgedrückt in K/h) unter den Erstarrungspunkt abgekühlt. Erst wenn praktisch die Gesamtmenge des emulgierten MGDN erstarrt ist, wird vorzugsweise mit einer größeren Abkühlrate abgekühlt. Das dann aus der wässrigen Lösung auskristallisierende, gelöste MGDN trifft auf bereits erstarrtes, kristallines

MGDN, wodurch die Neubildung von Kristallkeimen reduziert oder weitgehend ganz unterdrückt wird. Es wird daher deutlich weniger oder im Wesentlichen überhaupt kein Feinanteil gebildet. Während des Kristallisationsvorgangs wird Wasser verdampft, wobei dieser Verdampfungsvorgang mit einer Abkühlung und/oder Aufkonzentrierung des Gemischs einhergehen kann. Durch die Verdampfung entsteht, angrenzend an die Grenzfläche Flüssigkeit/Gasraum des wässrigen Gemischs, eine Zone der Übersättigung. In dieser Zone der Übersättigung können Kristalle gebildet werden, welche anschließend in das Innere der Flüssigkeit transportiert werden und dort weiter wachsen. Da wegen der langsamen Verdampfung nur in der sehr schmalen Zone der Übersättigung im Wesentlichen unterhalb der Flüssigkeitsoberfläche neue Kristalle gebildet werden und nur diese im Innern der Flüssigkeit weiter wachsen, werden insgesamt weniger größere Kristalle gebildet. An diesen haftet 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 Reinigungsaufwand verringert sich dadurch erheblich. Auch wird durch diese „Vakuumkühlungskristallisation“ eine Verkrustung der Wände des Kristallisators wirksam vermieden.

Das wässrige MGDN enthaltende Gemisch kann durch Verdampfung von Wasser abgekühlt werden, wobei die MGDN-Konzentration des Gemischs im Wesentlichen konstant gehalten wird. Diese Variante kann auch als „Vakuumkühlkristallisation“ bezeichnet werden, die mit totalem Rücklauf durchgeführt wird. Das wässrige Gemisch kann durch Verdampfen von Wasser aufkonzentriert werden, wobei die Temperatur des Gemischs im Wesentlichen konstant gehalten wird. Diese Variante kann auch als „isotherme Verdampfungskristallisation“ bezeichnet werden. Beide Vorgänge, also sowohl Abkühlung als auch Aufkonzentrierung des wässrigen Gemischs, können aber auch gleichzeitig oder nacheinander erfolgen.

Bei einer bestimmten Temperatur des wässrigen Gemischs, im Allgemeinen unterhalb von etwa 30°C, kann wegen des dann niedrigen Wasserdampfdrucks die Wärme nicht mehr durch Verdampfungskühlung allein, sondern über die Behälterwände des Kristallisators, vorzugsweise durch Solekühlung, abgeführt werden.

Die Ausführung des Kristallisators ist beliebig. Es kann sich dabei z.B. um einen Rührkessel-, Zwangsumlauf-, Leitrohr- oder Fließbett-Kristallisor, beispielsweise vom Oslo-Typ, handeln.

Die Erfindung wird durch die nachfolgenden Beispiele näher erläutert.

BeispieleVergleichsbeispiel 1

- 148 g (1,0 mol) reines MGDN werden bei ca. 80°C unter kräftigem Rühren in 608 g
5 (3,04 mol) 20 gew.-%iger Natronlauge innerhalb von ca. 2 h eingetragen. Anschließend
wird unter Stickstoff 3 h lang bei 80°C weitergerührt. Danach wird bei 95°C ca. 5 h lang
mit Stickstoff gestrippt. Währenddessen wird die Feststoffkonzentration durch Zugabe
von Wasser bei unter 45 Gew.-% gehalten. Es resultiert eine dunkelbraune Lösung
(Farbzahl nach Hazen > 1000) mit folgender Zusammensetzung: MGDA-Na₃: 230 g
10 (0,85 mol, Ausbeute = 85%), entsprechend 657 g einer ca. 35 gew.-%igen MGDA-Na₃-
Lösung; NTA-Na₃: 1,9 Gew.-%; IDA-Na₂: 3,7 Gew.-%; Na₂CO₃: 1,5 Gew.-%; NaOH:
0,2 Gew.-%; Na-Acetat: 0,4 Gew.-%; Na-Formiat: 0,3 Gew.-%; Na-Glykolat: 0,5 Gew.-
%; Na-Lactat: 0,4 Gew.-%; Na-Glycinat: 0,2 Gew.-%; Na-Alaninat: 0,3 Gew.-%;
Acetaldehyd: 1,5 Gew.-%; Wasser: 55 Gew.-%.

15

Vergleichsbeispiel 2

- 148 g (1,0 mol) reines MGDN werden bei ca. 40°C unter kräftigem Rühren in 608 g
(3,04 mol) 20 gew.-%iger Natronlauge innerhalb von ca. 2 h eingetragen. Anschließend
wird unter Stickstoff 3 h lang bei 40°C weitergerührt. Danach wird bei 95°C ca. 5 h lang
20 mit Stickstoff gestrippt. Währenddessen wird die Feststoffkonzentration durch Zugabe
von Wasser unter 45 Gew.-% gehalten. Es resultiert eine braune Lösung (Farbzahl
nach Hazen: 445) mit folgender Zusammensetzung: MGDA-Na₃: 247 g (0,91 mol,
Ausbeute = 91%), entsprechend 705 g einer ca. 35%igen MGDA-Na₃-Lösung; NTA-
Na₃: 0,3 Gew.-%; IDA-Na₂: 2,5 Gew.-%; Na₂CO₃: 0,3 Gew.-%; NaOH: 0,3 Gew.-%; Na-
25 Acetat: 0,2 Gew.-%; Na-Formiat: 0,15 Gew.-%; Na-Glykolat: 0,2 Gew.-%; Na-Lactat:
0,1%; Na-Glycinat: 0,1 Gew.-%; Na-Alaninat: 0,1 Gew.-%; Acetaldehyd: 720 ppm;
Wasser: 60 Gew.-%.

Beispiel 1

- 30 148 g (1,0 mol) reines MGDN werden bei ca. 25°C unter kräftigem Rühren in 608 g
(3,04 mol) 20 gew.-%iger Natronlauge innerhalb von ca. 2 h eingetragen. Anschließend
wird unter Stickstoff zuerst 3 h bei 30°C und dann 2 h bei 40°C weitergerührt. Danach
wird bei 95°C innerhalb von ca. 5 h mit Stickstoff gestrippt. Währenddessen wird die
Feststoffkonzentration durch Zugabe von Wasser unter 45 Gew.-% gehalten. Es
35 resultiert eine gelb-orange Lösung (Farbzahl nach Hazen: 95) mit folgender
Zusammensetzung: MGDA-Na₃: 260 g (0,96 mol, Ausbeute = 96%), entsprechend 650
g einer ca. 40 gew.-%igen MGDA-Na₃-Lösung; NTA-Na₃: < 0,1 Gew.-%; IDA-Na₂: 0,8
Gew.-%; Na₂CO₃: 0,1 Gew.-%; NaOH: 0,2 Gew.-%; Na-Acetat: 0,06 Gew.-%; Na-

21

Formiat: 0,07 Gew.-%; Na-Glykolat: 0,07 Gew.-%; Na-Lactat 0,0 Gew.-%; Na-Glycinat: 0,06 Gew.-%; Na-Alaninat: 0,1 Gew.-%; Acetaldehyd: 80 ppm; Wasser: 58 Gew.-%

Beispiel 2

- 5 148 g (1,0 mol) reines MGDN werden bei ca. 25°C unter kräftigem Rühren in 608 g (3,04 mol) 20 gew.-%iger Natronlauge innerhalb von ca. 2 h eingetragen. Anschließend wird unter Stickstoff zuerst 3 h bei 30°C und dann 2 h bei 40°C weitergerührt. Im Unterschied zu Beispiel 1 wird jetzt 15 Minuten lang unter Druck im Rohrreaktor auf 170°C erhitzt. Danach wird bei 100 – 104°C innerhalb von ca. 5 h mit Stickstoff
- 10 gestrippt. Währenddessen wird die Feststoffkonzentration durch Zugabe von Wasser unter 45 Gew.-% gehalten. Es resultiert eine gelb-orange Lösung (Farbzahl nach Hazen: 105) mit folgender Zusammensetzung: MGDA-Na₃: 257 g (0,95 mol, Ausbeute = 95%), entsprechend 643 g einer 40 gew.-%igen MGDA-Na₃-Lösung; Acetaldehyd: < 10 ppm

15

22
22

Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung von nebenproduktarmem, farbhellem Methylglycin-N,N-diessigsäure-Trialkalimetallsalz durch alkalische Hydrolyse von Methylglycindiäcetonitril (MGDN) mit den Schritten in der Reihenfolge (a) bis (f):
- (a) Mischen von MGDN mit wässriger Alkalilauge bei einer Temperatur $\leq 30^{\circ}\text{C}$;
- (b) Reagieren lassen der wässrigen alkalischen MGDN-Suspension bei einer Temperatur im Bereich von 10 bis 30°C während eines Zeitraums von 0,1 bis 10 h, wobei eine Lösung gebildet wird;
- (c) Reagieren lassen der Lösung aus Schritt (b) bei einer Temperatur im Bereich von 30 bis 40°C während eines Zeitraums von 0,1 bis 10 h;
- (d) optional Reagieren lassen der Lösung aus Schritt (c) bei einer Temperatur im Bereich von 50 bis 80°C während eines Zeitraums von 0,5 bis 2 h;
- (e) optional Reagieren lassen der Lösung aus Schritt (c) bzw. (d) bei einer Temperatur im Bereich von 110 bis 200°C während eines Zeitraums von 5 bis 60 min;
- (f) Hydrolyse und Abtrennung von Ammoniak von der in Schritt (c), (d) bzw. (e) erhaltenen Lösung durch Strippen bei einer Temperatur von 90 bis 105°C .
2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass in Schritt (b) die Temperatur 25 bis 30°C und in Schritt (c) die Temperatur 35 bis 40°C beträgt.
3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass als wässrige Alkalilauge eine 5 bis 50 gew.-%ige Natronlauge eingesetzt wird.
4. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, dass das Verfahren diskontinuierlich, halbkontinuierlich oder kontinuierlich durchgeführt wird.

Como se presentó originalmente

Proceso para preparar sales de tri(metal alcalino) de ácido metilglicina-N,N-diacético con bajo subproducto.

5

La invención se relaciona con un proceso para preparar sales de tri(metal alcalino) de ácido metilglicina-N,N-diacético de color claro con bajo subproducto mediante hidrólisis alcalina de metilglicina-N,N-diacetonitrilo.

- 10 Los aminopolifosfonatos, policarboxilatos o aminopolicarboxilatos, tales como el ácido etilenodiaminotetraacético (EDTA), que son por ejemplo frecuentemente utilizados como agentes complejantes en detergentes, son biodegradables solamente en un grado menor. Una alternativa poco costosa se suministra por los derivados de ácido glicina-N,N-diacético, tales como el ácido metilglicina-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 en detergentes y sus síntesis se describen en la WO-A 94/29421 y la US 5,849,950. Para la producción poco costosa de los derivados de ácido glicina-N,N-diacético, se hacen altas demandas sobre el rendimiento de las etapas de síntesis individual y la pureza de los
- 20 intermedios aislados.

El MGDA se prepara al hacer reaccionar iminodiacetonitrilo con acetaldehído y ácido hidrociánico, o alfa-alaninonitrilo con formaldehído y ácido hidrociánico, e hidrólisis alcalina de metilglicinadiacetonitrilo (MGDN) obtenida como un

25 intermedio con solución de hidróxido de sodio para obtener la sal de trisodio de MGDA. Con el fin de lograr altos rendimientos y purezas de MGDA, el MDGA se

25
25 25

aísla como un intermedio y se utiliza como una sustancia pura en la etapa de hidrólisis que sigue.

Un problema en la hidrólisis de alquilglicinonitrilo-N,N-diacetonilos es su labilidad
5 térmica, especialmente en medio alcalino. La sustitución de alquilo estéricamente
demandante promueve las reacciones de disociación. En el caso del MGDN, los
productos de disociación primarios son en particular cianuro, acetaldehído,
iminodiacetonitrilo (IDN) y formaldehído. Bajo condiciones alcalinas, la hidrólisis y
otras reacciones laterales puede dar origen adicionalmente en particular a los
10 siguientes subproductos (en la forma sales de sodio o potasio): iminodiacetato
(IDA), nitrilotriacetato (NTA) carbonato, acetato, formato, glicolato, lactato, glicinato
o alaninato. El cianuro es agudamente tóxico. El NTA se ha descrito como
nefrotóxicos. El cianuro y el acetaldehído tienden a polimerizarse y pueden formar
subproducto coloreados. El acetaldehído puede adicionalmente, como un
15 componente volátil, contaminar los destilados del co-producto de la hidrólisis
alcalina, amonio.

La US 5,849,950 describe la preparación de ácido metilglicinodiacético al hacer
reaccionar alfa-alaninonitrilo con formaldehído y ácido hidrocianico, y la hidrólisis
20 alcalina de metilglicinadiacetonitrilo (MGDN) formada como un intermedio con
solución de hidróxido de sodio. Para la hidrólisis, el MGDN cristalino se introduce a
40°C en 20% en peso de solución de hidróxido de sodio acuoso, agitado a 40°C
durante 3 h y posteriormente agitado adicionalmente a 95°C durante otras 5 h. En
la hidrólisis, se forman los subproductos a un grado poco considerable, por
25 ejemplo NTA.

26
26

Es un objeto de la invención suministrar un proceso para preparar metilglicina-N,N-diacetato de color claro con bajo subproducto.

El objeto se logra mediante un proceso para preparar sal de tri(metal alcalino) de ácido metilglicina-N,N-diacético de color claro con bajo subproducto mediante hidrólisis alcalina de metilglicinadiacetonitrilo, que comprende las etapas en la secuencia (a) a (f):

(a) mezclar metilglicinadiacetonitrilo (MGDN) con alcalinos acuosos a una temperatura de $\leq 30^{\circ}\text{C}$;

(b) permitir que la suspensión de MGDN alcalina acuosa reaccione a una temperatura en el rango de 10 a 30°C durante un período de 0.1 a 10 h para formar una solución;

(c) permitirle a la solución de la etapa (b) reaccionar a una temperatura en el rango de 30 a 40°C durante un período de 0.1 a 10 h;

(d) permitir opcionalmente que la solución de la etapa (c) reaccione a una temperatura en el rango de 50 a 80°C durante un período de 0.5 a 2 h;

(e) permitir opcionalmente que la solución de la etapa (c) o (d) reaccione a una temperatura en el rango de 110 a 200°C durante un período de 5 a 60 min;

(f) hidrólisis y remoción de amonio de la solución obtenida en la etapa (c), (d) o (e) al separar a una temperatura de desde 90 a 105°C

En la etapa (a), la metilglicinadiacetonitrilo (MGDN) se mezcla con un alcali acuoso a una temperatura de mezcla de $\leq 30^{\circ}\text{C}$. En general, la temperatura de mezcla es de 10 a 30°C , preferiblemente de 20 a 25°C . El MGDN se puede utilizar como un sólido, preferiblemente como un polvo, como una suspensión húmeda o como una suspensión acuosa. El alcali acuoso se puede cargar inicialmente en un recipiente de mezcla adecuado (por ejemplo un reactor agitado) y el MGDN se puede medir como una suspensión sólida o acuosa. El alcali y el MGDN también se pueden medir en paralelo en un recipiente de mezcla o en un reactor tubular. El alcali acuoso útil es NaOH acuoso (solución de hidróxido de sodio) o KOH acuoso (solución de hidróxido de potasio) que tiene un contenido de hidróxido de metal alcalino de generalmente de 5 a 50% en peso, preferiblemente de 20 a 25% en peso. Se le da preferencia a la solución de hidróxido de sodio. La proporción molar de MGDN a alcali es generalmente 1 : 3.0 – 3.5, preferiblemente 1 : 3.05 – 3.1.

Posteriormente, la solución MGDN alcalina acuosa se le permite reaccionar en las etapas (b) y (c), y se atraviesan dos diferentes etapas de temperatura. Primero, la solución MGDN alcalina acuosa se le permite reaccionar en una primera etapa (b) a una temperatura en el rango de 20 a 30°C , preferiblemente de 25 a 30°C , durante un período de 0.1 a 10 h, preferiblemente de 1 a 5 h, más preferiblemente de 2 a 3 h, y posteriormente, en una segunda etapa (c), a una temperatura en el rango de 30 a 40°C , preferiblemente de 35 a 40°C , durante un período de 0.1 a 10 h, preferiblemente de 1 a 5 h, más preferiblemente de 3 a 4 h.

En una etapa opcional (d), la solución obtenida en la etapa (c) se le permite reaccionar además a una temperatura en el rango de 50 a 80°C , preferiblemente de 70 a 80°C , durante un período de 0.5 a 2 h, preferiblemente de 1 a 2 h.

La etapa (c) o (d) puede ser seguida por una así llamada hidrólisis de presión como en la etapa (e). En esta etapa, la solución obtenida se hidroliza a una temperatura en el rango de 110 a 200°C, preferiblemente de 140 a 180°C, durante un período de 5 a 60 min. En esta etapa, la solución está bajo una presión que
5 corresponde a la temperatura ("autógena").

Posteriormente, en una etapa (f), se remueve el amonio proveniente de la solución resultante al separar a una temperatura de 90 a 105°C, preferiblemente, de 95 a 105°C. En el curso de esta, la hidrólisis residual de los componentes hidrolizables
10 presentes en la solución también tiene lugar con la formación de amonio. Por ejemplo, la solución se separa sustancialmente libre de amonio mediante reducción de presión desde 700 a 960 mbar. Se le da preferencia a utilizar adicionalmente aire como un gas de separación.

15 La solución obtenida en la etapa (f) puede posteriormente ser sustancial a completamente despolarizada al someterla a una etapa de blanqueamiento utilizando peróxido de hidrógeno y/o carbono activado como el "blanqueador".

La hidrólisis de MGDN de la invención se puede llevar a cabo en tandas, semicontinuamente o continuamente. La hidrólisis se lleva a cabo en tandas o
20 semicontinuamente, por ejemplo, en un reactor agitador; ésta se lleva a cabo continuamente, por ejemplo, en una batería compuesta de reactores agitados y/o en reactores tubulares y/o en reactores de ciclo.

25 La sal de trisodio de MGDA de grado técnico obtenible de acuerdo con la invención tiene un contenido de subproducto generalmente < 5% en peso con

29

base en el sólido. El contenido de la sal de trisodio NTA es generalmente < 0.3% en peso.

Una mezcla de producto crudo acuosa que comprende MGDN se puede obtener al

5

1. Hacer reaccionar iminodiacetonitrilo (IDN) con HCN y acetaldehído en solución acuosa. El iminodiacetonitrilo se puede obtener como una emulsión acuosa en una etapa precedente proveniente de urotropina y ácido hidrocianico o desde formaldehído cianohidrina y amonio.

10

2. Reacción de alaninanitrilo con HCN y formaldehído en solución acuosa. La alaninanitrilo se puede obtener en una etapa precedente de acetaldehído, HCN y amonio o acetaldehído cianohidrina y amonio.

15 Se le da preferencia a obtener una mezcla de polímero cruda acuosa que comprende MGDN como sigue:

- 1a. Se obtiene iminodiacetonitrilo (IDN) al hacer reaccionar urotropina, que se puede obtener in situ de amonio y formaldehído, con ácido hidrocianico a un pH desde 5.5 a 6.3 y una temperatura en el rango de 20 a 90°C. La proporción de amonio molar: formaldehído: ácido hidrocianico es generalmente 1 : 1.5, 1.5-1.9; la concentración IDN en la emulsión acuosa resultante es generalmente 15 – 40% en peso. Posteriormente, el pH de la emulsión IDN acuosa se ajusta a 2 – 1.0 con ácido mineral. La emulsión IDN acidificada se hace reaccionar luego con acetaldehído y ácido hidrocianico para dar MGDN. La proporción de IDN molar: acetaldehído: HCN es generalmente 1 : 1-1.2 : 1 – 1.2; la temperatura en la

25

reacción es generalmente 40 – 90°C. La concentración de MGDN de la emulsión acuosa resultante es generalmente 20 – 50% en peso.

El IDN se puede preparar al hacer reaccionar formaldehído cianohidrina con amonio. Alternativamente, el reactivo de partida puede ser IDN cristalino que está suspendido 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, siendo el amonio utilizable en la forma de 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 crudo AN reacciona con formaldehído y ácido hidrocianico para dar MGDN. Para este fin, el pH de la solución AN acuosa se ajusta a 2 – 1.0 con ácido mineral. La proporción de AN molar: formaldehído: HCN es generalmente 1 : 1.0 – 1.2 : 1.0 – 1.2; la temperatura de reacción es generalmente 40 – 90°C.

La concentración de MGDN de la emulsión acuosa resultante es generalmente 20 – 50% en peso. El MGDN se puede remover de esta mediante cristalización. Para este fin, la emulsión acuosa se diluye preferiblemente a un contenido de MGDN de 15 – 40% en peso con agua antes de llevar a cabo la cristalización.

También es posible de acuerdo con la invención hidrolizar la mezcla cruda acuosa resultante que comprende MGDN bajo condiciones alcalinas. En este caso también, la hidrólisis alcalina del MGDN forma una cantidad pequeña de subproductos. Sin embargo, esta variante es menos preferida debido al contenido considerable de subproducto de la mezcla cruda de MGDN. Se le da por lo tanto

21
3

preferencia a remover inicialmente el MGDN de la mezcla cruda mediante cristalización y separación sólido/líquido.

En una modalidad preferida de la cristalización, la mezcla de producto crudo que comprende MGDN y que está generalmente presente en la forma de una emulsión de MGDN en una solución de MGDN acuosa saturada se enfría por debajo del punto de solidificación solo muy lentamente, es decir, con una proporción de enfriado promedio de corto tiempo (expresado en K/h). Solo cuando virtualmente la totalidad del MGDN emulsificado se ha solidificado se le da preferencia a enfriar con una tasa de enfriado mayor. El MGDN disuelto que luego cristaliza fuera de la solución acuosa encuentra ya solidificado, MGDN cristalino, como resultado de lo cual la nueva formación de las semillas de cristal se reduce o se suprime de manera sustancialmente completa. Por lo tanto, completamente menos o sustancialmente ningunos finos se forman después de todo. Durante la operación de cristalización, se evapora el agua, y esta operación de evaporación se puede acompañar por un enfriado y/o concentración de la mezcla. La evaporación forma, uniendo la interfase de espacio líquido/gas de la mezcla acuosa, una zona de supersaturación. En esta zona de supersaturación, se pueden formar cristales y son entonces transportados hacia el interior del líquido y crecen adicionalmente allí. En razón a que, debido a la evaporación lenta, se forman nuevos cristales sustancialmente por debajo de la superficie líquida solamente en una zona de supersaturación muy estrecha y solamente estos crecen adicionalmente en el interior del líquido, se forman más pocos cristales mayores en total. Menos licor madre se adhiere a ellos; en particular, ningún licor madre se puede "incorporar" en aglomerados o cristales ultrafinos, o el licor madre adherente se puede remover fácilmente, por ejemplo mediante filtración simple o centrifugación. Esto reduce considerablemente la complejidad de la purificación. Esta "cristalización enfriante

32
32

en vacío" también evita efectivamente la incrustación de las paredes del cristalizador.

La mezcla acuosa que comprende MGDN se puede enfriar mediante evaporación de agua, en el curso de la cual la concentración de MGDN de la mezcla se mantiene sustancialmente constante. Esta variante también se puede denominar como "cristalización enfriante en vacío" que se lleva a cabo con reflujo total. Esta mezcla acuosa se puede concentrar mediante agua evaporante, en el curso de la cual la temperatura de la mezcla se mantiene sustancialmente constante. Esta variante también se puede denominar como "cristalización evaporativa isotérmica". Ambas operaciones, es decir el enfriamiento y concentración de la mezcla acuosa, también se pueden efectuar sucesiva o simultáneamente.

A una cierta temperatura de la mezcla acuosa, generalmente por debajo de aproximadamente 30°C, el calor ya no se remueve mediante enfriamiento evaporativo solamente debido a la presión de vapor del agua que es entonces baja, sino por vía de las paredes del recipiente del cristalizador, preferiblemente la solución salina enfriante.

El cristalizador puede ser de cualquier diseño. Éste puede, por ejemplo, ser un cristalizador de tanque agitado, un cristalizador de circulación forzada, un cristalizador de tubo guía o un cristalizador de lecho fluidizado, por ejemplo del tipo Oslo.

La invención se ilustra en detalle mediante los ejemplos que siguen.

Ejemplos

33

Ejemplo Comparativo 1

148 g (1.0 mol) de MGDN puro se introduce a aproximadamente 80°C con agitación vigorosa en 608 g (3.04 mol) de 20% en peso de solución de hidróxido de sodio en aproximadamente 2 h. Posteriormente, la mezcla se agita adicionalmente a 80°C durante 3 h bajo nitrógeno. Luego, la mezcla se separa con nitrógeno a 95°C durante aproximadamente 5 h. Durante esto, la concentración de sólidos se mantiene por debajo del 45% en peso al agregar agua. Este da como resultado una solución café oscura (un número de color Hazen > 1000) con la siguiente composición: MGDA-Na₃: 230 g (0.85 mol, rendimiento = 85%), que corresponde a 657 g de aproximadamente 35% en peso de solución de MGDA-Na₃; NTA-Na₃: 1.9% en peso; IDA-Na₃: 3.7% en peso; Na₂CO₃: 1.5% en peso; NaOH: 0.2% en peso; acetato de Na: 0.4% en peso; formato de Na: 0.3% en peso; glicolato de Na: 0.5% en peso; lactato de Na: 0.4% en peso; glicinato Na: 0.2% en peso; alaninato de Na: 0.3% en peso; acetaldehído: 1.5% en peso; agua: 55% en peso.

Ejemplo Comparativo 2

148 g (1.0 mol) de MGDN puro se introduce a aproximadamente 40°C con agitación vigorosa en 608 g (3.04 mol) de 20% en peso de solución de hidróxido de sodio en aproximadamente 2 h. Posteriormente, la mezcla se agita adicionalmente a 40°C durante 3 h bajo nitrógeno. Luego, la mezcla se separa con nitrógeno a 95°C durante aproximadamente 5 h. Durante esto, la concentración de sólidos se mantiene por debajo del 45% en peso al agregar agua. Este da como resultado una solución café (número de color Hazen: 445) con la siguiente composición: MGDA-Na₃: 247 g (0.91 mol, rendimiento = 91%), que corresponde a

24
34

705 g de una solución de MGDA- Na_3 de aproximadamente 35%, NTA- Na_3 : 0.3%
en peso; IDA- Na_2 : 2.5% en peso; Na_2CO_3 : 0.3% en peso; NaOH: 0.3% en peso;
acetato de Na: 0.2% en peso; formato de Na: 0.15% en peso; glicolato de Na:
0.2% en peso; lactato de Na: 0.1% en peso; glicinato Na: 0.1% en peso; alaninato
5 de Na: 0.1% en peso; acetaldehído: 720ppm; agua: 60% en peso.

Ejemplo 1

148 g (1.0 mol) de MGDN puro se introduce a aproximadamente 25°C con
10 agitación vigorosa en 608 g (3.04 mol) de 20% en peso de solución de hidróxido
de sodio en aproximadamente 2 h. Posteriormente, la mezcla se agita además
bajo nitrógeno primero a 30°C durante 3 h y luego a 40°C durante 2 h.
Posteriormente, la mezcla se separa con nitrógeno a 95°C durante
aproximadamente 5 h. Durante esto, la concentración de sólidos se mantiene por
15 debajo del 45% en peso al agregar agua. Este da como resultado una solución
amarillo - naranja (número de color Hazen: 95) con la siguiente composición:
MGDA- Na_3 ; 260 g (0.96 mol, rendimiento = 96%), que corresponde a 650 g de una
de solución de MGDA- Na_3 de aproximadamente 40% en peso; NTA- Na_3 : < 0.1%
en peso; IDA- Na_3 ; 0.8% en peso; Na_2CO_3 : 0.1% en peso; NaOH: 0.2% en peso;
20 acetato de Na: 0.6% en peso; formato de Na: 0.07 en peso; glicolato de Na: 0.07%
en peso; lactato de Na: 0.0% en peso; glicinato Na: 0.06% en peso; alaninato de
Na: 0.1% en peso; acetaldehído: 80 ppm; agua: 55% en peso.

Ejemplo 2

25

148 g (1.0 mol) de MGDN puro se introduce a aproximadamente 25°C con
agitación vigorosa en 608 g (3.04 mol) de 20% en peso de solución de hidróxido

25/5

de sodio en aproximadamente 2 h. Posteriormente, la mezcla se agita además bajo nitrógeno primero a 30°C durante 3 h y luego a 40°C durante 2 h. En contraste al ejemplo 1, la mezcla se calienta ahora a 170°C en un reactor tubular bajo presión durante 15 minutos. Posteriormente, la mezcla se separa con nitrógeno a 100 - 104°C durante aproximadamente 5 h. Durante esto, la concentración de sólidos se mantiene por debajo del 45% en peso al agregar agua. Este da como resultado una solución amarillo-naranja (número de color Hazen: 105) con la siguiente composición: MGDA-Na₃; 257 g (0.95 mol, rendimiento = 95%), que corresponde a 643 g de una solución de MGDA-Na₃ de 40%; acetaldehído: < 10 ppm.

36
36**REIVINDICACIONES:**

1. Un proceso para preparar sal de tri(metal alcalino) de ácido metilglicina-N,N-diacético de color claro, con subproducto bajo mediante hidrólisis alcalina de metilglicinadiacetonitrilo (MGDN), que comprende las etapas en la secuencia (a) a (f):

(a) mezclar el MGDN con alcali acuoso a una temperatura de $\leq 30^{\circ}\text{C}$;

(b) permitir que la suspensión MGDN alcalina acuosa reaccione a una temperatura en el rango de 10 a 30°C durante un período de 0.1 a 10 h para formar una solución;

(c) permitir que la solución de la etapa (b) reaccione a una temperatura en el rango de 30 a 40°C durante un período de 0.1 a 10 h;

(d) permitir opcionalmente que la solución de la etapa (c) reaccione a una temperatura en el rango de 50 a 80°C durante un período de 0.5 a 2 h;

(e) permitir opcionalmente que la solución de la etapa (c) o (d) reaccione a una temperatura en el rango de 110 a 200°C durante un período de 5 a 60 min;

(f) hidrólisis y remoción de amonio de la solución obtenida en la etapa (c), (d) o (e) al separar a una temperatura de desde 90 a 105°C

2. El proceso de acuerdo a la reivindicación 1, en donde la temperatura en la etapa (b) es de 25 a 30°C y la temperatura en la etapa (c) es de 35 a 40°C.

5 3. El proceso de acuerdo a la reivindicación 1 o 2, en donde el alcali acuoso utilizado es de 5 a 50% en peso de solución de hidróxido de sodio.

10 4. El proceso de acuerdo a cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, que se lleva a cabo en tandas, semicontinuamente o continuamente.

5. Sal de trisodio MGDA grado técnico que tiene un contenido de sal de trisodio NTA de < 0.3% en peso, preparable mediante el proceso de acuerdo a cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4.

15

20

25

750 30

Proceso para preparar sales de tri(metal alcalino) de ácido metilglicina-N,N-diacético con bajo subproducto

Resumen

5

La invención se relaciona con un proceso para preparar sal de tri(metal alcalino) de ácido metilglicina-N,N-diacético de color claro con bajo subproducto mediante hidrólisis alcalina de metilglicinadiacetonitrilo (MGDN), que comprende las etapas en la secuencia (a) a (f):

10

- (a) mezclar el MGDN con alcali acuoso a una temperatura de $\leq 30^{\circ}\text{C}$;
- (b) permitir que la suspensión de MGDN alcalina acuosa reaccione a una temperatura en el rango de 10 a 30°C durante un período de 0.1 a 10 h para formar una solución;

15

- (c) permitir que la solución de la etapa (b) reaccione a una temperatura en el rango de 30 a 40°C durante un período de 0.1 a 10 h;
- (d) permitir opcionalmente que la solución de la etapa (c) reaccione a una temperatura en el rango de 50 a 80°C durante un período de 0.5 a 2 h;

20

- (e) permitir opcionalmente que la solución de la etapa (c) o (d) reaccione a una temperatura en el rango de 110 a 200°C durante un período de 5 a 60 min;
- (f) hidrólisis y remoción de amonio de la solución obtenida en la etapa (c), (d) o (e) al separar a una temperatura de desde 90 a 105°C .

25

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/EP2006/061968A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
INV. C07C227/26 C07C229/16

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

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, 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.
X	US 5 849 950 A (GREINDL ET AL) 15 December 1998 (1998-12-15) cited in the application examples 1,4	1-5
A	----- WO 94/29421 A (BASF AKTIENGESSELLSCHAFT; SCHNEIDER, JUERGEN; POITHOFF-KARL, BIRGIT; KU) 22 December 1994 (1994-12-22) cited in the application	1
X	example 2 -----	5

☐ 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.

& document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

28 August 2006

Date of mailing of the international search report

08/09/2006

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

Fitz, W

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No

PCT/EP2006/061968

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
WO 9429421 A	22-12-1994	AT 196921 T	15-10-2000
		AT 257466 T	15-01-2004
		AT 226241 T	15-11-2002
		DE 4319935 A1	22-12-1994
		DK 703971 T3	13-11-2000
		DK 0781762 T3	08-03-2004
		DK 0846753 T3	04-11-2002
		EP 0703971 A1	03-04-1996
		ES 2151551 T3	01-01-2001
		ES 2214562 T3	16-09-2004
		ES 2184955 T3	16-04-2003
		JP 8511255 T	26-11-1996
		JP 3615546 B2	02-02-2005
		JP 2004323533 A	18-11-2004
		US 6005141 A	21-12-1999
		US 6008176 A	28-12-1999
		US 5786313 A	28-07-1998

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 B04/1083PC	WEITERES VORGEHEN siehe Formblatt PCT/PEA/416	
Internationales Aktenzeichen PCT/EP2006/061968	Internationales Anmeldedatum (Tag/Monat/Jahr) 02.05.2006	Prioritätsdatum (Tag/Monat/Jahr) 06.05.2005
Internationale Patentklassifikation (IPC) oder nationale Klassifikation und IPC INV. C07C227/26		
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 <u>4</u> 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 2007-03-06	Datum der Fertigstellung dieses Berichts 19.07.2007	
Name und Postanschrift der mit der internationalen vorläufigen Prüfung beauftragten Behörde  Europäisches Patentamt - P.B. 5818 Patentlaan 2 NL-2280 HV Rijswijk - Pays Bas Tel. +31 70 340 - 2040 Tx: 31 651 epo nl Fax: +31 70 340 - 3016	Bevollmächtigter Bediensteter Fitz, Wolfgang Tel. +31 70 340-4359	

INTERNATIONALER VORLÄUFIGER BERICHT ÜBER DIE PATENTIERBARKEIT

Internationales Aktenzeichen
PCT/EP2006/061968

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, 4-8 in der ursprünglich eingereichten Fassung
2, 3 eingegangen am 06.03.2007 mit Schreiben vom 05.03.2007

Ansprüche, Nr.

1-5 eingegangen am 06.03.2007 mit Schreiben vom 05.03.2007

- ☐ 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.

Zu Punkt V

Begründete Feststellung hinsichtlich der Neuheit, der erfinderischen Tätigkeit und der gewerblichen Anwendbarkeit; Unterlagen und Erklärungen zur Stützung dieser Feststellung

D1: US-A-5 849 950

1.) Das Dokument D1 wird als nächster Stand der Technik betrachtet.

In seinen Beispielen 2 und 3 offenbart D1 ebenfalls ein Verfahren zur Herstellung von Methylglycin-N,N-diessigsäure (MGDA)-Trialkalimetallsalz ausgehend von Methylglycinnitrildiacetonitril (MGDN).

Das Verfahren des vorliegenden Anspruchs 1 unterscheidet sich dadurch von den aus den Beispielen 2 und 3 von D1 bekannten Verfahren, daß zunächst bei 10-30°C und dann erst bei 30-40°C reagieren gelassen wird (während in den Beispielen 2 und 3 von D1 gleich bei 40°C reagieren gelassen wird).

Der Gegenstand des Anspruchs 1 (und der abhängigen Ansprüche 2-4) ist daher neu, Art. 33(2) PCT.

2.) Aus Vergleichsdaten (siehe Vergleichsbeispiel 2 versus Beispiel 1) geht glaubhaft hervor, daß im vorliegenden Verfahren weniger Nebenprodukte gebildet werden als im Verfahren der Beispiele 2 und 3 von D1.

Die der vorliegenden Anmeldung zugrunde liegende Aufgabe kann daher gesehen werden in der Bereitstellung eines verbesserten Verfahrens zur Herstellung von Methylglycin-N,N-diessigsäure-Trialkalimetallsalz.

D1, alleine oder zusammen mit einem anderen Dokument, legt nicht nahe, dass diese Aufgabe durch das im vorliegenden Anspruch 1 definierte Temperaturprofil gelöst würde. Der Gegenstand der Ansprüche 1-4 erfüllt daher das Kriterium der erfinderischen Tätigkeit, Art. 33(3) PCT.

3.) Der vorliegende Anspruch 5 definiert das Produkt ("technisches MGDA-Trinatriumsalz") zum einen über das Verfahren seiner Herstellung ("gemäß einem der Ansprüche 1-4") und zum anderen über seine Reinheit ("mit einem Gehalt an NTA-Trinatriumsalz von < 0,3 Gew.-%").

Ansprüche für Produkte, welche definiert sind über ihr Herstellungsverfahren, sind nur dann zugelassen, wenn die Produkte als solche die Erfordernisse der Patentierbarkeit erfüllen, nämlich u.a. daß sie neu und erfinderisch sind. Ein Produkt wird nicht dadurch neu, daß es mit Hilfe eines neuen Verfahrens hergestellt wird, vgl. PCT Richtlinien, Anhang zum Abschnitt 5.

Die in den Beispielen 1-3 der D1 erhaltenen Produkte haben einen NTA-Gehalt von weniger als 0.3 Gewichtsprozent.

Der Gegenstand des Anspruchs 5 ist daher nicht neu, Art. 33(2) PCT.

Darüber hinaus ist folgendes zu beachten. Selbst wenn der Anspruch ein Merkmal einer erhöhten Reinheit enthalten würden (was hier nicht der Fall ist), dann könnte eine solche erhöhte Reinheit nicht als technisches Merkmal angesehen werden kann, welches Neuheit und/oder erfinderische Tätigkeit generieren könnte.

In der Abwesenheit eines überraschenden Effekts in der Anwendung eines in Anspruch 5 definierten Produkts über ein aus D1 bekanntes Produkt, erfüllt der Gegenstand des Anspruchs 5, soweit er neu ist, nicht das Kriterium der erfinderischen Tätigkeit, Art. 33(3) PCT.

4.) MGDA-Trinatriumsalz kann als Komplexbildner in Reinigungsmitteln verwendet werden. Der Gegenstand der Ansprüche 1-5 ist daher gewerblich anwendbar.

Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung von nebenproduktarmem, farbhellem Methylglycin-
N,N-diessigsäure-Trialkalimetallsalz durch alkalische Hydrolyse von Methyl-
5 glycinnitrildiacetonitril (MGDN) mit den Schritten in der Reihenfolge (a) bis (f):
- (a) Mischen von MGDN mit wässriger Alkalilauge bei einer Temperatur $\leq$
30°C;
- 10 (b) Reagieren lassen der wässrigen alkalischen MGDN-Suspension bei ei-
ner Temperatur im Bereich von 10 bis 30°C während eines Zeitraums
von 0,1 bis 10 h, wobei eine Lösung gebildet wird;
- (c) Reagieren lassen der Lösung aus Schritt (b) bei einer Temperatur im
15 Bereich von 30 bis 40°C während eines Zeitraums von 0,1 bis 10 h;
- (d) optional Reagieren lassen der Lösung aus Schritt (c) bei einer Tempera-
tur im Bereich von 50 bis 80°C während eines Zeitraums von 0,5 bis 2 h;
- 20 (e) optional Reagieren lassen der Lösung aus Schritt (c) bzw. (d) bei einer
Temperatur im Bereich von 110 bis 200°C während eines Zeitraums von
5 bis 60 min;
- 25 (f) Hydrolyse und Abtrennung von Ammoniak von der in Schritt (c), (d) bzw.
(e) erhaltenen Lösung durch Strippen bei einer Temperatur von 90 bis
105°C.
2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass in Schritt (b) die
Temperatur 25 bis 30°C und in Schritt (c) die Temperatur 35 bis 40°C beträgt.
- 30 3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass als wässrige
Alkalilauge eine 5 bis 50 gew.-%ige Natronlauge eingesetzt wird.
4. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, dass das
35 Verfahren diskontinuierlich, halbkontinuierlich oder kontinuierlich durchgeführt
wird.

B04/1083PC IB/XS/cd

Koppelproduktes der alkalischen Hydrolyse, Ammoniak, kontaminieren.

US 5,849,950 offenbart die Herstellung von Methylglycindiessigsäure durch Umsetzung von alpha-Alaninnitril mit Formaldehyd und Blausäure und alkalische Hydrolyse des als Zwischenprodukt erhaltenen Methylglycinnitrildiacetonitril (MGDN) mit Natronlauge. Zur Hydrolyse wird kristallines MGDN bei 40°C in 20 gew.-%ige wässrige Natronlauge eingetragen, 3 h lang bei 40°C gerührt und anschließend noch 5 h lang bei 95°C weitergerührt. Bei der Hydrolyse werden in nicht unerheblichem Maße Nebenprodukte gebildet, beispielsweise NTA.

10

Aufgabe der Erfindung ist es, ein Verfahren zur Herstellung von nebenproduktarmem, farbhellem Methylglycin-N,N-diacetat bereitzustellen.

15

Gelöst wird die Aufgabe durch ein Verfahren zur Herstellung von nebenproduktarmem, farbhellem Methylglycin-N,N-diessigsäure-Trialkalimetallsalz durch alkalische Hydrolyse von Methylglycinnitrildiacetonitril mit den Schritten in der Reihenfolge (a) bis (f):

20

(a) Mischen von Methylglycinnitrildiacetonitril (MGDN) mit wässriger Alkalilauge bei einer Temperatur $\leq 30^{\circ}\text{C}$;

(b) Reagieren lassen der wässrigen alkalischen MGDN-Suspension bei einer Temperatur im Bereich von 10 bis 30°C während eines Zeitraums von 0,1 bis 10 h, wobei eine Lösung gebildet wird;

25

(c) Reagieren lassen der Lösung aus Schritt (b) bei einer Temperatur im Bereich von 30 bis 40°C während eines Zeitraums von 0,1 bis 10 h;

30

(d) optional Reagieren lassen der Lösung aus Schritt (c) bei einer Temperatur im Bereich von 50 bis 80°C während eines Zeitraums von 0,5 bis 2 h;

(e) optional Reagieren lassen der Lösung aus Schritt (c) bzw. (d) bei einer Temperatur im Bereich von 110 bis 200°C während eines Zeitraums von 5 bis 60 min;

35

(f) Hydrolyse und Abtrennung von Ammoniak von der in Schritt (c), (d) bzw. (e) erhaltenen Lösung durch Strippen bei einer Temperatur von 90 bis 105°C.

B04/1083PC IB/XS/cd

In einem Schritt (a) wird Methylglycinnitrildiäcetonitril (MGDN) mit wässriger Alkalilauge bei einer Mischungstemperatur von $\leq 30^{\circ}\text{C}$ gemischt. Im Allgemeinen beträgt die Mischungstemperatur 10 bis 30°C , bevorzugt 20 bis 25°C . MGDN kann als Feststoff, vorzugsweise als Pulver, als feuchte Maische oder als wässrige Suspension eingesetzt werden. Die wässrige Alkalilauge kann in einem geeigneten Mischbehälter (z. B. einem Rührreaktor) vorgelegt werden und MGDN als Feststoff oder wässrige Suspension zudosiert werden. Alkalilauge und MGDN können auch parallel in einen Mischbehälter oder einen Rohrreaktor dosiert werden. Als wässrige Alkalilauge kommen wässrige NaOH (Natronlauge) oder wässrige KOH (Kalilauge) mit einem Alkalimetallhydroxid-Gehalt von im Allgemeinen 5 bis 50 Gew.-%, vorzugsweise 20 bis 50 Gew.-% in Betracht. Bevorzugt ist Natronlauge. Das Molverhältnis MGDN zu Alkalilauge beträgt im Allgemeinen 1 : 3,0 – 3,5, bevorzugt 1 : 3,05 – 3,1.

Anschließend lässt man die wässrige alkalische MGDN-Lösung in Schritten (b) und (c) reagieren, wobei zwei verschiedene Temperaturstufen durchlaufen werden. Zunächst lässt man die wässrige alkalische MGDN-Lösung in einer ersten Stufe (b) bei einer Temperatur im Bereich von 20 bis 30°C , bevorzugt 25 bis 30°C , während eines Zeitraums von 0,1 bis 10 h, bevorzugt 1 bis 5 h, besonders bevorzugt 2 bis 3 h, und anschließend in einer zweiten Stufe (c) bei einer Temperatur im Bereich von 30 bis 40°C , bevorzugt 35 bis 40°C , während eines Zeitraums von 0,1 bis 10 h, bevorzugt 1 bis 5 h, besonders bevorzugt 3 bis 4 h reagieren.

In einem optionalen Schritt (d) wird die in Schritt (c) erhaltene Lösung noch bei einer Temperatur im Bereich von 50 bis 80°C , bevorzugt 70 bis 80°C während eines Zeitraums von 0,5 bis 2 h, bevorzugt 1 bis 2 h, reagieren gelassen.

An den Schritt (c) bzw. (d) kann sich eine so genannte Druckverseifung als Schritt (e) anschließen. Hierbei wird die erhaltene Lösung bei einer Temperatur im Bereich von 110 bis 200°C , bevorzugt von 140 bis 180°C , während eines Zeitraums von 5 bis 60 min verseift. Hierbei steht die Lösung unter einem der Temperatur entsprechenden („autogenen“) Druck.

Anschließend wird in einem Schritt (f) von der erhaltenen Lösung Ammoniak durch Strippen bei einer Temperatur von 90 bis 105°C , vorzugsweise von 95 bis 105°C abgetrennt. Dabei findet auch eine Rest-Hydrolyse der in Lösung enthaltenen hydrolysierbaren Komponenten unter Bildung von Ammoniak statt. Beispielsweise wird durch Druckerniedrigung auf 700 bis 960 mbar die Lösung weitgehend von Ammoniak frei gestrippt. Vorzugsweise wird zusätzlich noch Luft als Strippgas eingesetzt.

50
50

REIVINDICACIONES MODIFICADAS

PARA REALIZAR EL EXAMEN DE

PATENTABILIDAD

50
51
51Como se incluyó en el IPRPReivindicaciones:

5

1. Un proceso para preparar sal de tri(metal alcalino) de ácido metilglicina-N,N-diacético de color claro, con bajo subproducto mediante hidrólisis alcalina de metilglicinanitrilodiacetonitrilo (MGDN), que comprende las etapas en la secuencia (a) a (f):

10

(a) mezclar el MGDN con alcali acuoso a una temperatura de $\leq 30^{\circ}\text{C}$;

25-2h

X

(b) permitir que la suspensión de MGDN alcalina acuosa reaccione a una temperatura en el rango de 10 a 30°C durante un período de 0.1 a 10 h para formar una solución;

15

30-3h

(c) permitir que la solución de la etapa (b) reaccione a una temperatura en el rango de 30 a 40°C durante un período de 0.1 a 10 h;

40-2h

20

(d) permitir opcionalmente que la solución de la etapa (c) reaccione a una temperatura en el rango de 50 a 80°C durante un período de 0.5 a 2 h;

✓

25

(e) permitir opcionalmente que la solución de la etapa (c) o (d) reaccione a una temperatura en el rango de 110 a 200°C durante un período de 5 a 60 min;

95 5h
170°C 15m

52
52

(f) hidrólisis y remoción de amonio de la solución obtenida en la etapa (c), (d) o (e) al separar a una temperatura de desde 90 a 105°C.

2. El proceso de acuerdo a la reivindicación 1, en donde la temperatura en la etapa (b) es de 25 a 30°C y la temperatura en la etapa (c) es de 35 a 40°C.
3. El proceso de acuerdo a la reivindicación 1 o 2, en donde el alcali acuoso utilizado es de 5 a 50% en peso de solución de hidróxido de sodio.
4. El proceso de acuerdo a cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, que se lleva a cabo en tandas, semicontinuamente o continuamente.
5. Sal de trisodio MGDA grado técnico que tiene un contenido de sal de trisodio NTA de $< 0.3\%$ en peso, preparable mediante el proceso de acuerdo a cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4.

53
53

 Industria y Comercio SUPERINTENDENCIA		SUPERINTENDENCIA DE INDUSTRIA Y COMERCIO DIVISION DE NUEVAS CREACIONES EXTRACTO PARA PUBLICACIÓN SOLICITUD DE PATENTE DE INVENCION PCT	
(21) N° de solicitud: 07-117174 22) Fecha de solicitud: 06-11-2007 (30) Prioridad (31) No. Prioridad (32) Fecha (33) País DE 102005021055.4 06/05/2005		(51) Int Cl: C07C 227/026 (71) Solicitante(s) BASF AKTIENGESELLSCHAFT (72) Inventor(es) ALFRED OFTRING Y OTROS (74) Apoderado: EMILIO FERRERO	
(85) Fecha limite inicio fase nacional: 06/12/2007 (86) Datos relativos a la presentación de la solicitud PCT Fecha de presentación de la solicitud: 02/05/2006 No. de solicitud PCT/EP2006/061968		(87) Publicación internacional Fecha: 16/11/2006 N° publicación: WO 2006/120129 A1	
(54) Título: PROCESO PARA PREPARAR SALES DE TRI(METAL ALCALINO) DE ÁCIDO METILGLICINA-N,N-DIACÉTICO CON BAJO SUBPRODUCTO			

Reivindicación(es):

1. Un proceso para preparar sal de tri(metal alcalino) de ácido metilglicina-N,N-diacético de color claro, con subproducto bajo mediante hidrólisis alcalina de metilglicinadiacetónitrilo (MGDN), que comprende las etapas en la secuencia (a) a (f):

(a) mezclar el MGDN con alcali acuoso a una temperatura de $\leq 30^{\circ}\text{C}$;

(b) permitir que la suspensión MGDN alcalina acuosa reaccione a una temperatura en el rango de 10 a 30°C durante un período de 0.1 a 10 h para formar una solución;

(c) permitir que la solución de la etapa (b) reaccione a una temperatura en el rango de 30 a 40°C durante un período de 0.1 a 10 h;

(d) permitir opcionalmente que la solución de la etapa (c) reaccione a una temperatura en el rango de 50 a 80°C durante un período de 0.5 a 2 h;

(e) permitir opcionalmente que la solución de la etapa (c) o (d) reaccione a una temperatura en el rango de 110 a 200°C durante un período de 5 a 60 min;

(f) hidrólisis y remoción de amonio de la solución obtenida en la etapa (c), (d) o (e) al separar a una temperatura de desde 90 a 105°C

2. El proceso de acuerdo a la reivindicación 1, en donde la temperatura en la etapa (b) es de 25 a 30°C y la temperatura en la etapa (c) es de 35 a 40°C .

3. El proceso de acuerdo a la reivindicación 1 o 2, en donde el alcali acuoso utilizado es de 5 a 50% en peso de solución de hidróxido de sodio.

4. El proceso de acuerdo a cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, que se lleva a cabo en tandas, semicontinuamente o continuamente.

5. Sal de trisodio MGDA grado técnico que tiene un contenido de sal de trisodio NTA de $< 0.3\%$ en peso, preparable mediante el proceso de acuerdo a cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4.

56
56

**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 ☐

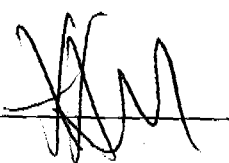
ESQUEMA DE TRAZADO ☐

- ◆ 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. 07-117174- -00000-0000

Fecha: 2007-11-06 16:59:14 Dep. 2020 NUECREACIONE
Tra. 11 PATENTEIYII Eve: 379 FASENACIONALII
Act. 411 PRESENTACION Folios: 55

Carrera 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

5757

REPUBLICA DE COLOMBIA
SUPERINTENDENCIA DE INDUSTRIA Y COMERCIO

Bogotá,
2020

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

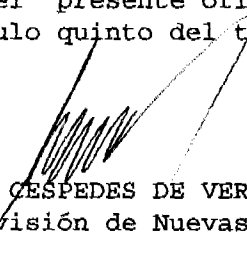
REFERENCIA	Radicación No.	7 117174
	Solicitud internacional	PCT/EP2006/061968
	Fecha inicio fase nacional	06/12/2007
	Trámite	11
	Evento	379
	Actuación	430
	Oficio No.	15887

Como resultado del examen de forma, realizado con fundamento en el artículo 38 de la Decisión 486 de la Comisión de la Comunidad Andina, artículo 27 del Tratado de Cooperación en Materia de Patentes (PCT), regla 51 bis del Reglamento y Circular Única de la Superintendencia de Industria y Comercio, se le comunica que:

1. La solicitud no contiene la copia del documento en que consta la cesión del derecho a la patente del inventor al solicitante o a su causante. (Art. 26-k) Decisión 486.

En cumplimiento de lo dispuesto por el artículo 39 de la Decisión 486, se le requiere para que dentro del término de dos meses siguientes a la fecha de notificación del presente oficio, complete los requisitos anteriormente enunciados. En caso de no dar cumplimiento al presente requerimiento, la solicitud se considerará abandonada y perderá su prelación.

Notifíquese el presente oficio conforme a lo dispuesto en el numeral 5.2, literal e), del capítulo quinto del título primero de la Circular Unica No.10 de 2001.


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

El anterior requerimiento fue notificado por fijación en lista de
fecha _____
adpall