



(51) МПК  
*C07C 227/18* (2006.01)  
*C07C 229/16* (2006.01)  
*C09K 8/035* (2006.01)  
*C11D 3/33* (2006.01)

ФЕДЕРАЛЬНАЯ СЛУЖБА  
 ПО ИНТЕЛЛЕКТУАЛЬНОЙ СОБСТВЕННОСТИ

(12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ПАТЕНТУ

(52) СПК  
*C07C 227/18 (2019.08); C07C 229/16 (2019.08)*

(21)(22) Заявка: 2017143435, 03.05.2016

(24) Дата начала отсчета срока действия патента:  
 03.05.2016

Дата регистрации:  
 18.11.2019

Приоритет(ы):

(30) Конвенционный приоритет:  
 13.05.2015 EP 15167630.1

(43) Дата публикации заявки: 13.06.2019 Бюл. № 17

(45) Опубликовано: 18.11.2019 Бюл. № 32

(85) Дата начала рассмотрения заявки РСТ на  
 национальной фазе: 13.12.2017

(86) Заявка РСТ:  
 EP 2016/059821 (03.05.2016)

(87) Публикация заявки РСТ:  
 WO 2016/180664 (17.11.2016)

Адрес для переписки:  
 105064, Москва, а/я 88, ООО "Патентные  
 поверенные Квашнин, Сапельников и  
 партнеры"

(72) Автор(ы):

**ШТАММ, Армин (DE),  
 ШМИДТ, Томас (DE),  
 ОРР, Кристофер (US),  
 МАННИНГ, Джереми (US)**

(73) Патентообладатель(и):  
**БАСФ СЕ (DE)**

(56) Список документов, цитированных в отчете  
 о поиске: CN 102993034 B, 12.11.2014. JP  
 H1192436 A, 06.04.1999. WO 2015007630 A1,  
 22.01.2015. EP 2774913 A1, 10.09.2014. RU  
 2399611 C2, 20.09.2010. EP 703971 A1, 03.04.1996.  
 EP 287885 A1, 26.10.1988. WO 2009024519 A1,  
 26.02.2009.

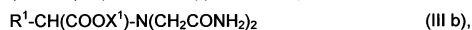
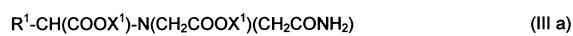
(54) СПОСОБ ПОЛУЧЕНИЯ СМЕСЕЙ ХЕЛАТОБРАЗУЮЩИХ АГЕНТОВ

(57) Реферат:

Изобретение относится к способу получения хелатообразующего агента согласно общей формуле (I)

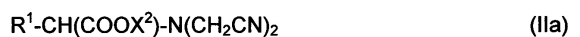


который содержит по меньшей мере одно соединение общих формул (IIIa)-(IIIb)



где  $R^1$  выбирают из  $C_1$ - $C_4$ -алкила,  $X^1$  представляет собой  $(M_xH_{1-x})$ , причем M выбирают из щелочного металла, x находится в интервале

от 0,6 до 1. Способ включает следующие стадии: (a) обеспечение твердого вещества, суспензии или раствора соединения согласно общей формуле (IIa)



где  $X^2$  представляет собой  $(M_yH_{1-y})$ , причем M выбирают из щелочного металла, y находится в интервале от нуля до 1, (b) приведение в контакт указанного твердого вещества, или суспензии, или раствора с водным раствором гидроксида щелочного металла, где молярное отношение

ионов щелочного металла к нитрильным группам находится в интервале от 0,7:1 до 0,9:1, и (с) проведение реакции указанного соединения согласно общей формуле (IIa) с указанным гидроксидом щелочного металла. Предложенный способ обеспечивает хелатообразующие агенты

и может быть выполнен в устройствах, изготовленных из или содержащих части, изготовленные из нержавеющей стали, причем указанные части подвергаются воздействию реакционной смеси стадии омыления. 5 з.п. ф-лы, 1 табл., 1 пр.

R U 2 7 0 6 3 5 8 C 2

R U 2 7 0 6 3 5 8 C 2



FEDERAL SERVICE  
FOR INTELLECTUAL PROPERTY

(51) Int. Cl.  
*C07C 227/18* (2006.01)  
*C07C 229/16* (2006.01)  
*C09K 8/035* (2006.01)  
*C11D 3/33* (2006.01)

(12) **ABSTRACT OF INVENTION**

(52) CPC  
*C07C 227/18* (2019.08); *C07C 229/16* (2019.08)

(21)(22) Application: **2017143435, 03.05.2016**

(24) Effective date for property rights:  
**03.05.2016**

Registration date:  
**18.11.2019**

Priority:

(30) Convention priority:  
**13.05.2015 EP 15167630.1**

(43) Application published: **13.06.2019 Bull. № 17**

(45) Date of publication: **18.11.2019 Bull. № 32**

(85) Commencement of national phase: **13.12.2017**

(86) PCT application:  
**EP 2016/059821 (03.05.2016)**

(87) PCT publication:  
**WO 2016/180664 (17.11.2016)**

Mail address:  
**105064, Moskva, a/ya 88, OOO "Patentnye  
poverennye Kvashnin, Sapelnikov i partnery"**

(72) Inventor(s):

**SHTAMM, Armin (DE),  
SHMIDT, Tomas (DE),  
ORR, Kristofer (US),  
MANNING, Dzheremi (US)**

(73) Proprietor(s):

**BASF SE (DE)**

(54) **METHOD OF PRODUCING MIXTURES OF CHELATING AGENTS**

(57) Abstract:

FIELD: chemistry.

SUBSTANCE: invention relates to a method of producing a chelating agent according to general formula (I)  $R^1-C(COOX^1)-N(CH_2COOX^1)_2$  (I), which contains at least one compound of general formulas (IIIa) - (IIIb)  $R_1-CH(COOX_1)-N(CH_2COOX_1)$  (CH<sub>2</sub>CONH<sub>2</sub>) (III a)  $R-CH(COOX_1)-N(CH_2CONH_2)_2$  (III b), where R<sup>1</sup> is selected from C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-alkyl, X<sup>1</sup> is (M<sub>x</sub>H<sub>1-x</sub>), wherein M is selected from an alkali metal, x is in range from 0.6 to 1. Method comprises the following steps: (a) providing solid substance, suspension or solution of compound according to

general formula (IIa)  $R^1-CH(COOX^2)-N(CH_2CN)_2$  (IIa), where X<sup>2</sup> is (M<sub>y</sub>H<sub>1-y</sub>), wherein M is selected from an alkali metal, y is in range from 0 to 1, (b) contacting said solid substance or suspension or solution with an aqueous solution of an alkali metal hydroxide, wherein molar ratio of alkali metal ions to nitrile groups ranges from 0.7:1 to 0.9:1, and (c) reacting said compound according to general formula (IIa) with said alkali metal hydroxide.

EFFECT: disclosed method provides chelating agents and can be made in devices made from or containing parts made from stainless steel, wherein said parts are exposed to reaction mixture of saponification

step.

6 cl, 1 tbl, 1 ex

R U 2 7 0 6 3 5 8 C 2

R U 2 7 0 6 3 5 8 C 2

Настоящее изобретение относится к способу получения хелатообразующего агента согласно общей формуле (I),



5 где

$R^1$  выбирают из водорода,  $C_1$ - $C_4$ -алкила, фенила, бензила,  $\text{CH}_2\text{OH}$ , и  $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{COOX}^1$ ,

$X^1$  представляет собой ( $M_xH_{1-x}$ ), причем  $M$  выбирают из щелочного металла,

$x$  находится в интервале от 0,6 до 1,

10 причем указанный способ включает следующие стадии:

а) обеспечение твердого вещества, суспензии или раствора соединения согласно общей формуле (II а)



15

где

$X^2$  представляет собой ( $M_yH_{1-y}$ ), причем  $M$  выбирают из щелочного металла,

$y$  находится в интервале от нуля до 1,

б) приведение в контакт указанного твердого вещества или суспензии или раствора  
20 с водным раствором гидроксида щелочного металла, где молярное отношение ионов щелочного металла к нитрильным группам находится в интервале от 0,6:1 до 0,95:1,

с) проведение реакции указанного соединения согласно общей формуле (II а) с указанным гидроксидом щелочного металла.

Кроме того, настоящее изобретение относится к новым смесям хелатообразующих  
25 агентов, и к применениям таких смесей.

Хелатообразующие агенты, такие как метилглициндиуксусная кислота (MGDA) и  
глутаминовая диуксусная кислота (GLDA) и их соответствующие соли щелочных  
металлов, являются полезными секвестрантами для ионов щелочноземельных металлов,  
таких как  $\text{Ca}^{2+}$  и  $\text{Mg}^{2+}$ . По этой причине они могут рекомендоваться и применяться для  
30 различных целей, таких как моющие средства для стирки и составы для автоматического мытья посуды (ADW), в частности для, так называемых, не содержащих фосфат моющих средств для стирки и не содержащих фосфат составов для ADW. Для транспортировки таких хелатообразующих агентов, в большинстве случаев применяются либо твердые вещества, такие как гранулы, либо водные растворы.

35 MGDA и другие хелатообразующие агенты могут быть получены путем алкилирования аминокислот с формальдегидом и цианистоводородной кислотой или цианидом щелочного металла с последующим омылением гидроксидом щелочного металла. Для обеспечения полного омыления применяют стехиометрическое количество гидроксида щелочного металла или избыток гидроксида щелочного металла, смотрите,  
40 например, US 7,671,234. В других способах MGDA получают добавлением  $\text{NH}(\text{CH}_2\text{CN})_2$  и цианистоводородной кислоты к ацетальдегиду при образовании тринитрила с последующим гидролизом, смотрите, например, US S 7,754,911.

Однако нержавеющие стали, такие как, но без ограничения к этому, типы стали 316,  
45 типы 321 и типы 317, подвергаются заметной коррозии из-за условий реакции, если они применяются в реакционных устройствах для омыления. Хотя можно использовать специальные стали, отличные от нержавеющих сталей, желательнее найти способ, который обеспечивает хелатообразующие агенты, и который может быть выполнен в устройствах, изготовленных из или содержащих части, изготовленные из нержавеющей

стали, причем указанные части подвергаются воздействию реакционной смеси стадии омыления.

Соответственно, был найден способ, описанный выше, далее также упоминаемый как способ по настоящему изобретению или как способ согласно (настоящему) изобретению. Способ согласно настоящему изобретению относится к получению хелатообразующего агента согласно общей формуле (I),



где

$R^1$  выбирают из водорода,

$C_1$ - $C_4$ -алкила, линейного или разветвленного, например, метила, этила, н-пропила, изопропила, н-бутила, втор.-бутила, изобутила и трет.-бутила, предпочтительными являются метил и изопропил, и даже более предпочтительным является метил, фенила, бензила,  $CH_2OH$  и  $CH_2CH_2COOX^1$ ,

$X^1$  представляет собой ( $M_xH_{1-x}$ ), причем  $M$  выбирают из щелочного металла, например, лития, натрия, калия и смесей по меньшей мере двух из указанных, предпочтительными являются натрий и калий, и смеси натрия и калия, и даже более предпочтительным является натрий,

$x$  находится в интервале от 0,6 до 1, предпочтительно от 0,65 до 0,9, даже более предпочтительно от 0,7 до 0,9.

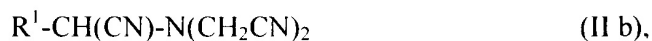
В предпочтительном варианте выполнения настоящего изобретения,  $R^1$  выбирают из  $C_1$ - $C_4$ -алкила и  $CH_2CH_2COOX^1$ , и  $M$  представляет собой натрий или калий или их комбинации. В даже более предпочтительном варианте выполнения настоящего изобретения,  $R^1$  представляет собой метил, и  $M$  представляет собой натрий.

Способ согласно настоящему изобретению включает стадии (a)-(c), как указано выше. Стадии (a)-(c) более подробно поясняются далее.

Стадия (a) относится к обеспечению твердого вещества или суспензии или раствора соединения согласно общей формуле (II a)



включая смеси из каждого по меньшей мере одного соединения согласно формуле (IIa) и одного соединения согласно формуле (II b)



предпочтительно соединение общей формулы (II a).

Обеспечение твердого вещества означает в контексте стадии (a) способа согласно настоящему изобретению, что соединение согласно общей формуле (II a) обеспечивает в виде твердой массы.

Указанная суспензия или раствор предпочтительно представляет собой водную суспензию или водный раствор, предпочтительно водный раствор. Такая суспензия или раствор, соответственно, может иметь общее содержание твердых веществ в интервале от 5 до 60 мас. %. предпочтительно от 30 до 50 мас. %. Термин "водный" относится к непрерывной фазе или растворителю, содержащим в интервале от 50 до 100 об. % воды, предпочтительно от 70 до 100 об. % воды, относительно всей

непрерывной фазы или растворителя, соответственно. Примерами подходящих растворителей, отличных от воды, являются спирты, такие как метанол, этанол и изопропанол, кроме того, диолы, такие как этиленгликоль, и триолы, такие как глицерин.

В формулах (II a) и (II b), переменные определяются следующим образом.  $R^1$  имеет значения, определенные выше.

$X^2$  представляет собой ( $M_yH_{1-y}$ ), причем M выбирают из щелочного металла, например, лития, натрия, калия и смесей по меньшей мере двух из указанных, предпочтительными являются натрий и калий, и смеси натрия и калия, и даже более предпочтительным является натрий,

у находится в интервале от нуля до 1, предпочтительно от 0,7 до 0,9,

Соединение согласно общей формуле (II a) может быть выбрано из соответствующих L- и D-энантиомеров и их комбинаций, например, рацемической смеси и из смесей, в которых L-энантиомер преобладает, например, с от 50 до 99,5% L-энантиомера.

Предпочтительными являются рацемические смеси и смеси, которые содержат от 95 до 99,5% L-энантиомера.

В предпочтительном варианте выполнения настоящего изобретения,  $R^1$  в общей формуле (II a) представляет собой метил, и соединение (II a) преимущественно представляет собой L-энантиомер, причем соотношение L и D находится в интервале от 95:1 до 100:1.

Соединение согласно общей формуле (II b) предпочтительно представляет собой рацемическую смесь.

Стадия (b) способа согласно настоящему изобретению относится к контакту указанной суспензии или раствора с водным раствором гидроксида щелочного металла, где молярное отношение ионов щелочного металла к нитрильным группам находится в интервале от 0,6:1 до 0,95:1, предпочтительно от 0,7 до 0,9.

В одном варианте выполнения настоящего изобретения гидроксид щелочного металла выбирают из гидроксидов лития, натрия, калия и комбинаций по меньшей мере двух из указанных. Предпочтительными являются гидроксид натрия, гидроксид калия, смеси гидроксида натрия и гидроксида калия, и даже более предпочтительным является гидроксид натрия.

Водные растворы гидроксида щелочного металла могут иметь концентрацию в интервале от 1 мас. % до 65 мас. %, предпочтительно от 10 до 55 мас. %.

Водные растворы гидроксида щелочного металла могут содержать одну или более примесей, таких как, но без ограничения к этому, карбонат щелочного металла. Например, водные растворы гидроксида натрия могут содержать от 0,01 до 1% карбоната натрия.

Указанный контакт может осуществляться путем загрузки в реакционный сосуд водного раствора гидроксида щелочного металла и затем добавления суспензии или раствора соединения согласно общей формуле (II a), соответственно, в виде одной или более частей. В альтернативном варианте выполнения настоящего изобретения, указанный контакт может осуществляться путем загрузки в реакционный сосуд части водного раствора гидроксида щелочного металла и затем добавления суспензии или раствора соединения согласно общей формуле (II a), соответственно, в виде одной или более частей, и удаления раствора гидроксида щелочного металла, последовательно или предпочтительно параллельно. В альтернативном варианте выполнения настоящего изобретения, указанный контакт может осуществляться путем непрерывного объединения раствора или суспензии соединения согласно общей формуле (II a) и

водного раствора гидроксида щелочного металла.

В вариантах выполнения настоящего изобретения, в которых водные растворы гидроксида щелочного металла в виде двух частей на стадии (b), первая часть может содержать от 10 до 50 мол. % от требуемого количества гидроксида щелочного металла, и вторая часть может содержать оставшиеся от 50 до 90 мол. %.

В вариантах выполнения настоящего изобретения, в которых соединение согласно общей формуле (II a) добавляется в виде двух частей на стадии (b), первая часть может содержать от 10 до 50 мол. % от требуемого количества соединения согласно общей формуле (II a), и вторая часть может содержать оставшиеся от 50 до 90 мол. %.

Стадия (b) способа согласно настоящему изобретению может осуществляться при температуре в интервале от нуля до 80°C, предпочтительно от 5 до 75°C и иногда до 50°C и даже более предпочтительно от 25 до 40°C. Конкретный температурный диапазон составляет от 35 до 70°C. В вариантах выполнения настоящего изобретения, в которых водный раствор гидроксида щелочного металла или суспензия или раствор соединения согласно общей формуле (II a) объединяются в виде двух или более частей, указанные части могут быть объединены при одной и той же или при разных температурах.

Стадия (b) способа согласно настоящему изобретению может иметь продолжительность от 30 минут до 24 часов, предпочтительно от 1 до 12 часов, даже более предпочтительно от 2 до 6 часов.

Стадия (b) способа согласно настоящему изобретению может осуществляться при давлении в интервале от 0,5 до 10 бар, предпочтительно при нормальном давлении.

В одном варианте выполнения настоящего изобретения, реакционный сосуд, в котором стадия (b) осуществляется, содержит по меньшей мере одну часть, изготовленную из нержавеющей стали или нержавеющей стали, которая подвержена смеси, образованной на стадии (b).

Стадия (c) способа согласно настоящему изобретению относится к реакции указанного соединения согласно общей формуле (II a) с указанным гидроксидом щелочного металла.

Стадия (c) способа согласно настоящему изобретению может осуществляться при температуре в интервале от 30 до 200°C, предпочтительно от 70 до 190°C.

Стадия (c) способа согласно настоящему изобретению может осуществляться при одной температуре. В предпочтительных вариантах выполнения настоящего изобретения, однако, стадия (c) осуществляется в форме двух или более подстадий (c1), (c2) и необязательно более, подстадий которой осуществляются при различных температурах. Предпочтительно, каждая подстадия может осуществляться при температуре, которая выше, чем температура, при которой осуществлялась предшествующая подстадия. В контексте настоящего изобретения, подстадий различаются по температуре на по меньшей мере 10°C, причем указанная температура относится к средней температуре. В предпочтительном варианте выполнения настоящего изобретения, стадия (c) содержит по меньшей мере две подстадий (c1) и (c2), причем подстадия (c2) осуществляется при температуре на по меньшей мере 20°C выше, чем подстадия (c1), предпочтительно на по меньшей мере 25°C. В предпочтительном варианте выполнения настоящего изобретения, стадия (c) содержит по меньшей мере две подстадий (c1) и (c2), причем подстадия (c2) осуществляется при температуре на от 20°C до 150°C выше, чем подстадия (c1).

Предпочтительно, подстадия осуществляется за период времени, равный по меньшей мере 30 минут. Даже более предпочтительно, подстадия осуществляется за период времени от 30 минут до 5 часов, предпочтительно до 2 часов.

В одном варианте выполнения настоящего изобретения, стадия (c) имеет общую



продолжительность в интервале от 30 минут до 24 часов, предпочтительно от 2 до 16 часов.

5 В одном варианте выполнения настоящего изобретения, по меньшей мере одна подстадия стадии (с) осуществляется при температуре в интервале от 50 до 90°C, предпочтительно от 70 до 80°C.

В одном варианте выполнения настоящего изобретения, по меньшей мере одна подстадия стадии (с) осуществляется при температуре в интервале от 90 до 200°C, предпочтительно от 150 до 190°C.

10 В одном варианте выполнения настоящего изобретения, по меньшей мере одна подстадия стадии (с) осуществляется при температуре в интервале от 40 до 60°C, другая подстадия стадии (с) осуществляется при температуре в интервале от 50 до 80°C, и по меньшей мере другая подстадия стадии (с) осуществляется при температуре в интервале от 100 до 200°C.

15 В одном варианте выполнения настоящего изобретения, аммиак, образованный в ходе реакции, удаляют, непрерывно или прерывисто, например, путем его отгонки или дистилляции, например, при температуре по меньшей мере 90°C, предпочтительно от 90 до 105°C.

В одном варианте выполнения настоящего изобретения, вода добавляется в ходе стадии (с), например, чтобы компенсировать потерю воды из-за удаления аммиака.

20 В одном варианте выполнения настоящего изобретения, стадия (с) осуществляется при нормальном давлении или при давлении выше 1 бар, например, от 1,1 до 40 бар, предпочтительно от 5 до 25 бар. В вариантах выполнения настоящего изобретения с двумя или более подстадиями стадии (с), последующие подстадий предпочтительно выполняются при давлении по меньшей мере вплоть до как предыдущая подстадия.

25 Стадия (с) может осуществляться в реакторе с мешалкой, или в реакторе идеального вытеснения, или в каскаде из по меньшей мере двух реакторов с мешалкой, например, от 2 до 6 реакторов с мешалкой, или в комбинации каскада из от 2 до 6 реакторов с мешалкой с реактором идеального вытеснения.

30 Особенно в вариантах выполнения настоящего изобретения, в которых конечная подстадия стадии (с) осуществляется в реакторе идеального вытеснения, указанная конечная подстадия может осуществляться при повышенном давлении, таком как от 1,5 до 40 бар, предпочтительно по меньшей мере 20 бар. Повышенное давление может быть достигнуто с помощью насоса или автогенного повышения давления.

35 В одном варианте выполнения настоящего изобретения, реакционный сосуд, в котором стадия (с) осуществляется в реактор, который содержит по меньшей мере одну часть, изготовленную из нержавеющей стали, которая подвергается реакционной смеси согласно стадии (с).

40 В одном варианте выполнения настоящего изобретения, по меньшей мере один реакционный сосуд, в котором подстадия стадии (с) осуществляется, содержит по меньшей мере одну часть, изготовленную из нержавеющей стали, которая подвергается реакционной смеси согласно стадии (с).

45 В ходе стадии (с) частичная или полная рацемизация может иметь место, если соединение согласно общей формуле (IIa) является оптически активным, и если стадия (с) или по меньшей мере одна подстадия стадии (с) осуществляется при достаточно высокой температуре. Не желая связывать себя какой-либо теорией, вполне вероятно, что рацемизация происходит на стадии вышеуказанного L-моноамида или L-диамида или L-изомера соединения согласно формуле (I).

В одном варианте выполнения настоящего изобретения, способ согласно настоящему

изобретению может включать дополнительные стадии, отличные от стадий (а), (b) и (с), описанных выше. Такими дополнительными стадиями могут быть, например, одна или более стадий обесцвечивания, например, обработка активированным углем или пероксидом, таким как  $H_2O_2$ , или путем облучения УФ-светом в отсутствии или

5 присутствии  $H_2O_2$ .

Еще одна стадия, отличная от стадии (а), (b) или (с), которая осуществляется после стадии (с), представляет собой отгонку воздухом, азотом или паром, чтобы удалить аммиак. Указанную отгонку можно проводить при температурах в интервале от 90 до 110°C. При отгонке азотом или воздухом вода может быть удалена из полученного

10 таким образом раствора. Отгонка предпочтительно осуществляется при давлении ниже нормального давления, например от 650 до 950 мбар.

В вариантах выполнения настоящего изобретения, в которых желателен раствор согласно настоящему изобретению, раствор, полученный на стадии (с), охлаждается и, необязательно, концентрируется посредством частичного удаления воды. Если

15 требуются сухие образцы смесей согласно настоящему изобретению, вода может быть удалена путем распылительной сушки или гранулирования распылением.

Способ согласно настоящему изобретению может осуществляться в виде периодического способа, или в виде полунепрерывного или непрерывного способа.

Выполняя способ согласно настоящему изобретению получают хелатообразующий

20 агент общей формулы (I). Указанный хелатообразующий агент не получают в чистом виде, но он содержит определенные количества по меньшей мере одного моно- или диамида согласно общей формуле (IIIa) и (III b):



где переменные  $R^1$  и  $X^1$  имеют значения, как определено выше. Способность к хелатообразованию смесей, полученных в соответствии со способом согласно

30 настоящему изобретению, является превосходной. При выполнении способа согласно настоящему изобретению, реакционные сосуды из нержавеющей стали и особенно части из нержавеющей стали реакционных сосудов, подвергнутые воздействию реакционной смеси, подвергаются меньшему износу или коррозии, чем в способе, в котором используется избыток гидроксида щелочного металла.

Предпочтительно такой хелатообразующий агент согласно общей формуле (I) содержит только очень низкие количества неорганических основных солей, например,

35 в общем от 1 части на миллион до 1,5 мас. % неорганической неосновной соли на основе соответствующей смеси соединений согласно общим формулам (I) и (IIIa) и (III b). В контексте настоящего изобретения основные неорганические соли также можно называть щелочными неорганическими солями.

Способность к хелатообразованию, далее также называемая хелатообразующей способностью, таких смесей может быть определена путем титрования водными

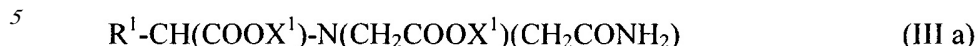
40 растворами соли Fe(+III), например водными растворами  $FeCl_3 \cdot \text{вод}$ . Значения хелатообразующей способности в отношении щелочноземельных металлов также являются отличными.

Другим объектом настоящего изобретения являются смеси соединений, которые содержат

(A) по меньшей мере одно соединение согласно общей формуле (I)



(B) по меньшей мере одно соединение, выбранное из соединений согласно общей формуле (III a) и (III b):



где

$R^1$  выбирают из водорода,

$C_1-C_4$ -алкила, линейного или разветвленного, например, метила, этила, н-пропила, изопропила, н-бутила, втор.-бутила, изобутила и трет.-бутила, предпочтительными являются метил и изобутил, и даже более предпочтительным является метил,

фенила, бензила,  $CH_2OH$  и  $CH_2CH_2COOX^1$ ,

$X^1$  представляет собой  $(Na_xH_{1-x})$ ,

$x$  находится в интервале от 0,6 до 1,

причем компонент (A) и компонент (B) находятся в молярном соотношении в интервале от 2,5:1 до 0,1:1, предпочтительно от 2,0:1 до 0,25 до 1,

и в общем 1 частей на миллион до 1,5 мас. % неорганической неосновной соли, на основе соответствующей смеси согласно настоящему изобретению.

В предпочтительном варианте выполнения настоящего изобретения,  $R^1$  представляет собой метил.

В контексте настоящего изобретения, вышеуказанные смеси также могут упоминаться как смеси по изобретению или смеси согласно настоящему изобретению.

Компоненты смесей согласно настоящему изобретению более подробно описаны далее.

Компонент (A) может представлять собой рацемическую смесь или чистый энантиомер, например, L-энантиомер или смесь L- и D-энантиомеров, в которой преобладает один из энантиомеров, предпочтительно преобладает L-энантиомер. В предпочтительном варианте выполнения настоящего изобретения компонент (A) представляет собой смесь энантиомеров, содержащих преимущественно соответствующий L-энантиомер при энантиомерном избытке (ee) в интервале от 10 до 98%.

В даже более предпочтительном варианте выполнения настоящего изобретения компонент (A) представляет собой смесь энантиомеров, содержащую преимущественно соответствующий L-энантиомер при энантиомерном избытке (ee) в интервале от 10 до 98%, и  $R^1$  представляет собой метил.

В одном варианте выполнения настоящего изобретения, энантиомерный избыток соответствующего L-изомера компонента (A) находится в интервале от 10 до 98%, предпочтительно в интервале от 12,5 до 85% и даже более предпочтительно до 75%. В других вариантах выполнения настоящего изобретения, все компоненты смесей согласно настоящему изобретению составляют соответствующие рацемические смеси.

В вариантах выполнения настоящего изобретения, в которых компонент (A) содержит два или более соединений, энантиомерный избыток относится к энантиомерному избытку всех L-изомеров, присутствующих в компоненте (A), по сравнению со всеми

D-изомерами в компоненте (А). Например, в случаях, когда смесь ди- и тринатриевой соли MGDA присутствует, энантиомерный избыток относится к сумме динатриевой соли и тринатриевой соли L-MGDA относительно суммы динатриевой соли и тринатриевой соли D-MGDA.

5 Энантиомерный избыток можно определить, измеряя поляризацию (поляриметрию) или предпочтительно посредством хроматографии, например, с помощью ВЭЖХ с хиральной колонкой, например, с одним или более циклодекстринами в качестве иммобилизованной фазы. Предпочтительным является определение энантиомерного избытка с помощью ВЭЖХ с иммобилизованной оптически активной аммониевой  
10 солью, такой как D-пеницилламин.

Компонент (В) представляет собой моно- или диамид или их смесь. Компонент (В) содержит смесь соединений согласно общей формуле (III а) и (III б).

В вариантах выполнения настоящего изобретения, в которых некоторое соединение (II б) применялось в качестве исходного вещества, смесь согласно настоящему  
15 изобретению может содержать некоторое соединение, которое имеет общую формулу



Компонент (В) может присутствовать в виде рацемической смеси или в виде смеси энантиомеров, в которой преобладает L-энантиомер, например, при энантиомерном  
20 избытке в интервале от 5 до 95%, более предпочтительно от 15 до 90%. Соединение согласно общей формуле (III с) - если применимо - обычно присутствует в виде рацемической смеси.

В одном варианте выполнения настоящего изобретения, смеси согласно настоящему изобретению могут содержать в интервале от 0,1 до 10 мас. % одной или более оптически  
25 неактивных примесей, причем по меньшей мере одна из примесей выбирается из иминодиуксусной кислоты, рацемического N-карбоксиметилаланина, муравьиной кислоты, гликолевой кислоты, пропионовой кислоты, уксусной кислоты и их соответствующих солей щелочных металлов или моно-, ди- или триаммония.

В одном варианте выполнения настоящего изобретения, смеси согласно настоящему изобретению могут содержать менее 0,2 мас. % нитрилтриуксусной кислоты (NTA),  
30 предпочтительно от 0,01 до 0,1 мас. %.

В одном варианте выполнения настоящего изобретения, смеси согласно настоящему изобретению, в которых R<sup>1</sup> представляет собой метил, может дополнительно содержать  
35 от 0,1 до 3 мас. %, относительно суммы (А) и (В), по меньшей мере одного производного диуксусой кислоты глутаминовой кислоты, аспартата или валина, или от 0,1 до 3 мас. % производного тетрауксусной кислоты лизина, или от 0,1 до 3 мас. % моноацетата пролина.

В одном варианте выполнения настоящего изобретения, смеси согласно настоящему изобретению, которые содержат оптически активное соединение согласно общей  
40 формуле (I), могут содержать одну или более оптически активных примесей. Примерами оптически активных примесей являются L-карбоксиметилаланин и его соответствующие моно- или дисоли щелочного металла, а также оптически активные моно- или диамиды, которые являются результатом неполного омыления динитрилов, смотрите далее.

Другим примером оптически активной примеси является соответствующее  
45 монокарбоксиметильное производное компонента (В). Предпочтительно, количество оптически активных примесей находится в интервале от 0,01 до 2 мас. %, относительно раствора смеси согласно настоящему изобретению. Даже более предпочтительно, количество оптически активных примесей находится в интервале от 0,1 до 0,2 мас. %.

В одном варианте выполнения настоящего изобретения смеси согласно настоящему изобретению могут содержать незначительные количества катионов, отличных от щелочного металла. Таким образом, возможно, что незначительные количества, например 0,01-5 мол. % от всей смеси согласно настоящему изобретению, на основе аниона, содержат катионы аммония или катионы щелочноземельных металлов, такие как  $Mg^{2+}$  или  $Ca^{2+}$ , или ионы переходных металлов, такие как катионы  $Fe^{2+}$  или  $Fe^{3+}$ .

Смеси согласно настоящему изобретению показывают очень хорошую растворимость, особенно в воде и водных растворах гидроксида щелочного металла. Такая очень хорошая растворимость может быть видна, например, в интервале температур от 0°C до 40°C, в частности при комнатной температуре и/или при нулевой и/или +10°C.

Смеси согласно настоящему изобретению также показывают очень хорошую способность к хелатообразованию. Способность к хелатообразованию смеси согласно настоящему изобретению можно определить путем титрования водными растворами соли  $Fe(+III)$ , например водными растворами  $FeCl_3 \cdot \text{вод}$ .

Другим объектом настоящего изобретения является водный раствор смеси согласно настоящему изобретению, далее также упоминаемый как раствор согласно настоящему изобретению или как водный раствор согласно настоящему изобретению.

Предпочтительно, водные растворы согласно настоящему изобретению содержат в интервале от 30 до 70 мас. % указанной смеси согласно настоящему изобретению, предпочтительно от 40 до 65 мас. %, даже более предпочтительно от 48 до 60 мас. %. Такие водные растворы далее также упоминаются как растворы по изобретению или растворы согласно настоящему изобретению. Растворы согласно настоящему изобретению не показывают количества осаждения или кристаллизации при добавлении затравочных кристаллов или механическом напряжении при температуре окружающей среды. Растворы согласно настоящему изобретению не проявляют какой-либо видимой мутности.

В предпочтительном варианте выполнения настоящего изобретения, растворы согласно настоящему изобретению не содержат значительных количеств солей щелочных металлов и моно- и дикарбоновых кислот, таких как уксусная кислота, пропионовая кислота, малеиновая кислота, акриловая кислота, адипиновая кислота, янтарная кислота и тому подобное. Значительные количества в этом контексте относятся к количествам более 0,5 мас. %.

В одном варианте выполнения настоящего изобретения, растворы согласно настоящему изобретению имеют значение рН в интервале от 8 до 14, предпочтительно 10,0 до 13,5, даже более предпочтительно 10 до 12.

Смеси согласно настоящему изобретению, а также растворы согласно настоящему изобретению могут содержать одну или более неорганических неосновных солей, таких как - но без ограничения к этому - галогенид щелочного металла или предпочтительно сульфат щелочного металла, особенно сульфат калия даже более предпочтительно сульфат натрия. Содержание неорганической неосновной соли может находиться в интервале от 1 части на миллион или более до 1,5 мас. %, относительно соответствующей смеси согласно настоящему изобретению или содержания твердых веществ в соответствующем растворе согласно настоящему изобретению. Даже более предпочтительно, смеси согласно настоящему изобретению, а также растворы согласно настоящему изобретению не содержат значительные количества неорганической неосновной соли, например, в интервале от 50 частей на миллион до 0,05 мас. %, относительно соответствующей смеси согласно настоящему изобретению или содержания твердых веществ в соответствующем растворе согласно настоящему

изобретению. Даже более предпочтительно смеси согласно настоящему изобретению содержат от 1 до 50 мас. частей на миллион суммы хлорида и сульфата, относительно соответствующей смеси согласно настоящему изобретению. Содержания сульфата могут быть определены, например, посредством гравиметрического анализа или  
5 посредством ионной хроматографии.

Кроме того, смеси согласно настоящему изобретению, а также растворы согласно настоящему изобретению, проявляют благоприятное обонятельное поведение, а также очень низкую склонность к окрашиванию, как например, пожелтение при хранении.

Другим объектом настоящего изобретения является применение смесей согласно  
10 настоящему изобретению для удаления катионов щелочноземельных металлов и/или катионов железа из воды. Термин удаление, используемый в этом контексте, относится к хелатированию или хелатообразованию катионов щелочноземельных металлов и/или катионов железа, так чтобы они не образовывали осадки с анионами, которые присутствуют в определенных применениях и которые могут привести к нежелательным  
15 осадкам. Например, в применениях моющего средства для стирки или в применениях автоматического мытья посуды, карбонатные ионы могут привести к осаждению карбоната кальция и карбоната магния, которые приводят к нежелательному истощению моющего средства для стирки или моющего средства для автоматического мытья посуды, в зависимости от обстоятельств, в частиц в отношении загрязнения пятнами.

Другим объектом настоящего изобретения является применение смеси согласно  
20 настоящему изобретению или раствора согласно настоящему изобретению для получения моющих композиций для стирки и моющих композиций для чистки. Другим объектом является способ получения моющих средств для стирки и моющих композиций для чистки, применяя смесь согласно настоящему изобретению или раствор согласно  
25 настоящему изобретению. В зависимости от того, желательна ли смешивание в водной композиции или в сухом веществе, и в зависимости от того, желательна ли жидкая или твердая композиция моющего средства, может быть использован водный раствор согласно настоящему изобретению или смесь изомеров согласно настоящему изобретению. Смешивание может быть осуществлено с помощью рецептурных стадий,  
30 известных по существу.

В частности, когда смешивание осуществляется с раствором согласно настоящему изобретению для получения твердых моющих композиций для стирки или твердой моющей композиции для чистки, такое использование выгодно, поскольку оно позволяет добавлять только уменьшенные количества воды, подлежащей удалению позже, и это  
35 обеспечивает большую гибкость, поскольку нет никаких дополнительных ингредиентов, таких как полимер, поверхностно-активные вещества или соли, которые в противном случае уменьшают гибкость производителя моющего средства.

В одном варианте выполнения настоящего изобретения, водные растворы согласно настоящему изобретению могут как таковые применяться для получения моющих  
40 композиций для стирки или моющих композиций для чистки. В других вариантах выполнения настоящего изобретения, водные растворы согласно настоящему изобретению могут применяться в полностью или предпочтительно частично нейтрализованной форме для получения моющих композиций для стирки или моющих композиций для чистки. В одном варианте выполнения настоящего изобретения, водные  
45 растворы согласно настоящему изобретению могут применяться в полностью или предпочтительно частично нейтрализованной форме для получения моющих композиций для стирки или моющих композиций для чистки, причем указанная нейтрализация осуществляется с помощью неорганической кислоты (минеральная кислота).

Предпочтительные неорганические кислоты выбираются из  $H_2SO_4$ ,  $HCl$ , и  $H_3PO_4$ . В других вариантах выполнения настоящего изобретения, водные растворы согласно настоящему изобретению могут применяться в полностью или предпочтительно частично нейтрализованной форме для получения моющих композиций для стирки или моющих композиций для чистки, причем указанная нейтрализация осуществляется с помощью органической кислоты. Предпочтительные органические кислоты выбираются из  $CH_3SO_3H$ , уксусной кислоты, пропионовой кислоты и лимонной кислоты.

В контексте настоящего изобретения, термин "моющая композиция для чистки" включает чистящие средства для ухода за домом и для промышленных или институциональных применений. Термин "моющая композиция для чистки" включает композиции для мытья посуды, особенно ручного мытья посуды и автоматического мытья посуды и для мытья изделий, и композиции для очистки твердых поверхностей, таких как, но без ограничения к этому, композиции для очистки ванной комнаты, очистки кухни, очистки пола, удаления накипи с труб, очистки окон, очистки транспорта, включая очистку грузовых транспортных средств, кроме того, для очистки открытых цехов, мойки без разборки, очистки металлов, дезинфицирующей очистки, очистки ферм, очистки под высоким давлением, но не моющие композиции для стирки.

В контексте настоящего изобретения и если иного не указано, проценты в контексте ингредиентов моющих композиций для стирки представляют собой проценты по массе и относятся к общему содержанию твердых веществ в соответствующей моющей композиции для стирки. В контексте настоящего изобретения и если иного не указано, проценты в контексте ингредиентов моющих композиций для чистки представляют собой проценты по массе и относятся к общему содержанию твердых веществ в моющей композиции для чистки.

В одном варианте выполнения настоящего изобретения, моющие композиции для стирки согласно настоящему изобретению могут содержать в интервале от 1 до 30 мас. % смеси согласно настоящему изобретению. Проценты относятся к общему содержанию твердых веществ соответствующей моющей композиции для стирки.

В одном варианте выполнения настоящего изобретения, моющие композиции для чистки согласно настоящему изобретению могут содержать в интервале от 1 до 50 мас. % смеси согласно настоящему изобретению, предпочтительно от 5 до 40 мас. % и даже более предпочтительно от 10 до 25 мас. %. Проценты относятся к общему содержанию твердых веществ соответствующей моющей композиции для ухода за домом.

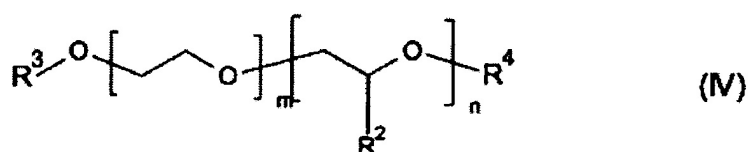
Особенно предпочтительные моющие композиции для стирки и моющие композиции для чистки, особенно для ухода за домом, могут содержать один или более хелатообразующих агентов, отличных от смесей согласно настоящему изобретению. Предпочтительные моющие композиции для чистки и предпочтительные моющие композиции для стирки могут содержать одну или более смесь (в контексте настоящего изобретения также упоминается как секвестрант), отличную от смеси согласно настоящему изобретению. Примерами секвестрантов, отличных от смеси согласно настоящему изобретению, являются GLDA, IDS (иминодисукцинат), цитрат, производные фосфоновой кислоты, например, динатриевая соль гид-роксиэтан-1,1-дифосфоновой кислоты ("HEDP"), и полимеры с хелатообразующими группами, как например, полиэтиленмин, в котором от 20 до 90 мол. % N-атомов несут по меньшей мере одну  $CH_2COO^-$  группу, и их соответствующие соли щелочных металлов, особенно их натриевые соли, например GLDA- $Na_4$ , IDS- $Na_4$ , и цитрат тринатрия, и фосфаты, такие как STPP (триполифосфат натрия). Благодаря тому, что фосфаты отрицательно

воздействуют на окружающую среду, предпочтительно, что предпочтительные моющие композиции для чистки и предпочтительные моющие композиции для стирки свободны от фосфата. Термин "свободны от фосфата", как должно пониматься в контексте настоящего изобретения, означает, что содержание фосфата и полифосфата в сумме находится в интервале от 10 частей на миллион до 0,2 мас. %, как определено посредством гравиметрии.

Предпочтительные моющие композиции для чистки и предпочтительные моющие композиции для стирки могут содержать одно или более поверхностно-активных веществ, предпочтительно одно или более неионных поверхностно-активных веществ.

Предпочтительными неионными поверхностно-активными веществами являются алкоксилированные спирты, ди- и многоблочные сополимеры этиленоксида и пропиленоксида и продуктов реакции сорбитана с этиленоксидом или пропиленоксидом, алкилполигликозиды (APG), гидроксиалкиловые смешанные эфиры и аминоксиды.

Предпочтительными примерами алкоксилированных спиртов и алкоксилированных жирных спиртов являются, например, соединения общей формулы (IV)



в которой переменные определены следующим образом:

$R^2$  являются одинаковыми или различными и выбираются из водорода и линейного  $C_1$ - $C_{10}$ -алкила, предпочтительно в каждом случае являются идентичными и представляют собой этил, и особенно предпочтительно водород или метил,

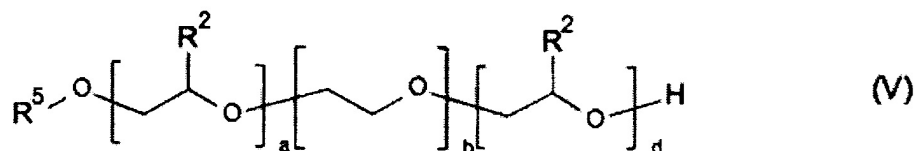
$R^3$  выбирают из  $C_8$ - $C_{22}$ -алкила, разветвленного или линейного, например  $n$ - $C_8H_{17}$ ,  $n$ - $C_{10}H_{21}$ ,  $n$ - $C_{12}H_{25}$ ,  $n$ - $C_{14}H_{29}$ ,  $n$ - $C_{16}H_{33}$  или  $n$ - $C_{18}H_{37}$ ,

$R^4$  выбирают из  $C_1$ - $C_{10}$ -алкила, метила, этила,  $n$ -пропила, изопропила,  $n$ -бутила, изобутила, втор-бутила, трет-бутила,  $n$ -пентила, изопентила, втор-пентила, неопентила, 1,2-лиметилпропила, изоамила,  $n$ -гексила, изогексила, втор-гексила,  $n$ -гептила,  $n$ -октила, 2-этилгексил,  $n$ -нонила,  $n$ -децила или изодецила,

$m$  и  $n$  находятся в интервале от нуля до 300, где сумма  $n$  и  $m$  равна по меньшей мере одному, предпочтительно находится в интервале от 3 до 50. Предпочтительно,  $m$  находится в интервале от 1 до 100,  $n$  находится в интервале от 0 до 30.

В одном варианте выполнения настоящего изобретения, соединения общей формулы (III) могут представлять собой блок-сополимеры или статистические сополимеры, причем предпочтительными являются блок-сополимеры.

Другими предпочтительными примерами алкоксилированных спиртов являются, например, соединения общей формулы (V)



где

$R^2$  являются одинаковыми или различными и выбираются из водорода и линейного  $C_1$ - $C_{10}$ -алкила, предпочтительно в каждом случае являются идентичными и представляют



собой этил, и особенно предпочтительно водород или метил,

$R^5$  выбирают из  $C_6$ - $C_{20}$ -алкила, разветвленного или линейного, в частности  $n$ - $C_8H_{17}$ ,  $n$ - $C_{10}H_{21}$ ,  $n$ - $C_{12}H_{25}$ ,  $n$ - $C_{14}H_{29}$ ,  $n$ - $C_{16}H_{33}$ ,  $n$ - $C_{18}H_{37}$ ,

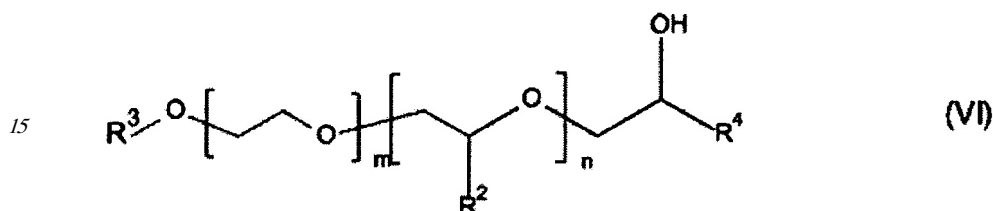
5 а равно числу в интервале от нуля до 10, предпочтительно от 1 до 6,

b равно числу в интервале от 1 до 80, предпочтительно от 4 до 20,

d равно числу в интервале от нуля до 50, предпочтительно от 4 до 25.

Сумма  $a+b+d$  предпочтительно находится в интервале от 5 до 100, даже более предпочтительно в интервале от 9 до 50.

10 Предпочтительными примерами гидроксикарбиловых смешанных простых эфиров являются соединения общей формулы (VI)



в которой переменные определены следующим образом:

20  $R^2$  являются одинаковыми или различными и выбираются из водорода и линейного  $C_1$ - $C_{10}$ -алкила, предпочтительно в каждом случае являются идентичными и представляют собой этил, и особенно предпочтительно водород или метил,

$R^3$  выбирают из  $C_8$ - $C_{22}$ -алкила, разветвленного или линейного, например изо- $C_{11}H_{23}$ , изо- $C_{13}H_{27}$ ,  $n$ - $C_8H_{17}$ ,  $n$ - $C_{10}H_{21}$ ,  $n$ - $C_{12}H_{25}$ ,  $n$ - $C_{14}H_{29}$ ,  $n$ - $C_{16}H_{33}$  или  $n$ - $C_{18}H_{37}$ ,

25  $R^4$  выбирают из  $C_1$ - $C_{18}$ -алкила, метила, этила,  $n$ -пропила, изопропила,  $n$ -бутила, изобутила, втор-бутила, трет-бутила,  $n$ -пентила, изопентила, втор-пентила, неопентила, 1,2-диметилпропила, изоамила,  $n$ -гексила, изогексила, втор-гексила,  $n$ -гептила,  $n$ -октила, 2-этилгексила,  $n$ -нонила,  $n$ -децила, изодецила,  $n$ -додецила,  $n$ -тетрадецила,  $n$ -гексадецила  
30 и  $n$ -октадецила.

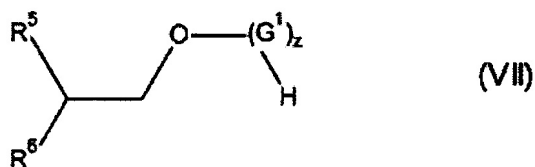
Переменные  $m$  и  $n$  находятся в интервале от нуля до 300, где сумма  $n$  и  $m$  равна по меньшей мере одному, предпочтительно находится в интервале от 5 до 50.

Предпочтительно,  $m$  находится в интервале от 1 до 100, и  $n$  находится в интервале от 0 до 30.

35 Соединения общих формул (IV), (V) и (VI) могут представлять собой блок-сополимеры или статистические сополимеры, предпочтительными являются блок-сополимеры.

Другие подходящие неионные поверхностно-активные вещества выбираются из ди- и мультимодуль-сополимеров, состоящих из этиленоксида и пропиленоксида. Другие подходящие неионные поверхностно-активные вещества выбираются из  
40 этоксилированных или пропоксилированных сложных эфиров сорбитана. Аминоксиды или алкилполигликозиды, особенно линейные  $C_4$ - $C_{16}$ -алкилполигликозиды и разветвленные  $C_8$ - $C_{14}$ -алкилполигликозиды, такие как соединения общей формулы (VII), подобным образом, являются подходящими

45



где:

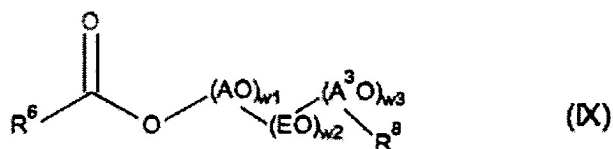
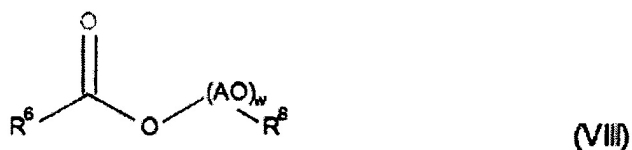
$\text{R}^6$  представляет собой  $\text{C}_1$ - $\text{C}_4$ -алкил, в частности этил, н-пропил или изопропил,

$\text{R}^7$  представляет собой  $-(\text{CH}_2)_2\text{-R}^6$ ,

$\text{G}^1$  выбирается из моносахаридов с 4-6 атомами углерода, особенно из глюкозы и ксилозы,

x в интервале от 1,1 до 4, причем x представляет собой среднее число.

Другими примерами неионных поверхностно-активных веществ являются соединения общей формулы (VIII) и (IX)



АО выбирают из этиленоксида, пропиленоксида и бутиленоксида,

ЕО представляет собой этиленоксид,  $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{-O}$ ,

$\text{R}^8$  выбирают из  $\text{C}_8$ - $\text{C}_{18}$ -алкила, разветвленного или линейного, и  $\text{R}^6$  имеет значения, определенные выше

$\text{A}^3\text{O}$  выбирают из пропиленоксида и бутиленоксида,

w представляет собой число в интервале от 15 до 70, предпочтительно от 30 до 50,

w1 и w3 представляют собой числа в интервале от 1 до 5, и

w2 представляет собой число в интервале от 13 до 35.

Обзор других подходящих неионных поверхностно-активных веществ можно найти в EP-A 0851023 и в DE-A 19819187.

Смеси двух или более различных неионных поверхностно-активных веществ могут также присутствовать.

Другие поверхностно-активные вещества, которые могут присутствовать, выбираются из амфотерных (цвиттер-ионных) поверхностно-активных веществ и анионных поверхностно-активных веществ и их смесей.

Примерами амфотерных поверхностно-активных веществ являются те, которые несут положительный или отрицательный заряд в одной и той же молекуле в условиях применения. Предпочтительными примерами амфотерных поверхностно-активных веществ являются, так называемые, бетаин-поверхностно-активные вещества. Многие примеры бетаин-поверхностно-активных веществ несут один кватернизированный атом азота и одну группу карбоновой кислоты на молекулу. Особенно предпочтительным примером амфотерных поверхностно-активных веществ является кокамидопропил бетаин (лаурамидопропилбетаин).

Примерами аминоксидных поверхностно-активных веществ являются соединения общей формулы (X)



5 где  $R^9$ ,  $R^{10}$  и  $R^{11}$  независимо друг от друга выбираются из алифатических, циклоалифатических или  $C_2$ - $C_4$ -алкилен  $C_{10}$ - $C_{20}$ -алкиламидо составляющих.

Предпочтительно,  $R^{10}$  выбирают из  $C_8$ - $C_{20}$ -алкила или  $C_2$ - $C_4$ -алкилен

10  $C_{10}$ - $C_{20}$ -алкиламидо, и  $R^{11}$  и  $R^9$  оба представляют собой метил.

Особенно предпочтительным примером является лаурилдиметиламиноксид, иногда также называемый лаураминоксидом. Другим особенно предпочтительным примером является кокамидилпропилдиметиламиноксид, иногда также называемый кокамидопропилпропиламиноксидом.

15 Примерами подходящих анионных поверхностно-активных веществ являются соли щелочных металлов и аммониевые соли  $C_8$ - $C_{18}$ -алкилсульфатов, сульфатов простых полиэфиров  $C_8$ - $C_{18}$ -жирного спирта, сложных полуэфиров сульфоновой кислоты и этоксилированных  $C_4$ - $C_{12}$ -алкилфенолов (этоксилирование: 1-50 моль этиленоксида/  
20 моль), алкиловых сложных эфиров жирных  $C_{12}$ - $C_{18}$  сульфокислот, например метиловых сложных эфиров жирных  $C_{12}$ - $C_{18}$  сульфокислот, кроме того,  $C_{12}$ - $C_{18}$ -алкилсульфоновых кислот и  $C_{10}$ - $C_{18}$ -алкиларилсульфоновых кислот. Предпочтительными являются соли щелочных металлов вышеуказанных соединений, особенно предпочтительно натриевые соли.

25 Другими примерами подходящих анионных поверхностно-активных веществ являются мыла, например натриевые или калиевые соли стеариновой кислоты, олеиновой кислоты, пальмитиновой кислоты, простоэфирные карбоксилаты, и алкилэфирные фосфаты.

30 Предпочтительно, моющие композиции для стирки содержат по меньшей мере одно анионное поверхностно-активное вещество.

В одном варианте выполнения настоящего изобретения, моющие композиции для стирки могут содержать от 0,1 до 60 мас. % по меньшей мере одного поверхностно-активного вещества, выбранного из анионных поверхностно-активных веществ, амфотерных поверхностно-активных веществ и аминоксидных поверхностно-активных  
35 веществ.

В одном варианте выполнения настоящего изобретения, моющие композиции для чистки могут содержать от 0,1 до 60 мас. % по меньшей мере одного поверхностно-активного вещества, выбранного из анионных поверхностно-активных веществ, амфотерных поверхностно-активных веществ и аминоксидных поверхностно-активных  
40 веществ.

В предпочтительном варианте выполнения настоящего изобретения, моющие композиции для чистки и особенно для автоматического мытья посуды не содержат какое-либо анионное поверхностно-активное вещество.

45 Моющие композиции для чистки и моющие композиции для стирки могут содержать по меньшей мере один отбеливающий агент, также упоминаемый как отбеливатель. Отбеливающие агенты могут быть выбраны из отбеливателя на основе хлора и отбеливателя на основе пероксида, и отбеливатель на основе пероксида могут быть выбраны из неорганического отбеливателя на основе пероксида и органического

отбеливателя на основе пероксида. Предпочтительными являются неорганические отбеливатели на основе пероксида, выбранные из перкарбоната щелочного металла, пербората щелочного металла и персульфата щелочного металла.

5 Примерами отбеливателей на основе органических пероксидов являются органические перкарбоновые кислоты, особенно органические перкарбоновые кислоты.

Подходящими хлорсодержащими отбеливателями являются, например, 1,3-дихлор-5,5-диметилгидантоин, N-хлорсульфамид, хлорамин Т, хлорамин В, гипохлорит натрия, гипохлорит кальция, гипохлорит магния, гипохлорит калия, дихлоризоцианурат калия и дихлоризоцианурат натрия.

10 Моющие композиции для чистки и моющие композиции для стирки могут содержать, например, в интервале от 3 до 10 мас. % хлорсодержащего отбеливателя.

Чистящие средства согласно настоящему изобретению могут содержать один или более катализаторов отбеливания. Катализаторы отбеливания могут выбираться из усиливающих отбеливание солей переходных металлов или комплексов переходных  
15 металлов, таких как, например, комплексы марганец-, железо-, кобальт-, рутений- или молибден-селен или карбонильные комплексы. Комплексы марганца, железа, кобальта, рутения, молибдена, титана, ванадия и меди с азотсодержащими триподными лигандами, а также комплексы кобальта, железа, меди и рутения также могут применяться в качестве катализаторов отбеливания.

20 Чистящие средства согласно настоящему изобретению могут содержать один или более активаторов отбеливания, например N-метилморфолия-ацетонитрильные соли ("ММА соли"), триметиламмония ацетонитрильные соли, N-ацилимиды, такие как, например, N-нонаноилсукцинимид, 1,5-диацетил-2,2-диоксогексагидро-1,3,5-триазин ("DADHT") или нитрильные четвертичные соли (триметиламмония ацетонитрильные  
25 соли).

Другими примерами подходящих активаторов отбеливания являются тетраацетилэтилендиамин (ТАЕД) и тетраацетилгексилендиамин.

Чистящие средства согласно настоящему изобретению могут содержать один или более ингибиторов коррозии. В контексте настоящего изобретения под этим понимают  
30 включение тех соединений, которые ингибируют коррозию металла. Примерами подходящих ингибиторов коррозии являются триазолы, в частности бензотриазолы, бисбензотриазолы, аминотриазолы, алкиламинотриазолы, а также фенольные производные, такие как, например, гидрохинон, пирокатехол, гидроксигидрохинон, галлиевая кислота, флюороглуцин или пирогаллол.

35 В одном варианте выполнения настоящего изобретения, чистящие средства согласно настоящему изобретению содержат в общем в интервале от 0,1 до 1,5 мас. % ингибитора коррозии.

Чистящие средства согласно настоящему изобретению могут содержать один или более структурообразователей, выбранных из органических и неорганических  
40 структурообразователей. Примерами подходящих неорганических структурообразователей являются сульфат натрия или карбонат натрия или силикаты, в частности дисиликат натрия и метасиликат натрия, цеолиты, слоистые силикаты, в частности формулы  $\alpha$ - $\text{Na}_2\text{Si}_2\text{O}_5$ ,  $\beta$ - $\text{Na}_2\text{Si}_2\text{O}_5$ , и  $\delta$ - $\text{Na}_2\text{Si}_2\text{O}_5$ , а также сульфонаты жирных кислот,  $\alpha$ -гидроксипропионовая кислота, малонаты щелочных металлов, сульфонаты  
45 жирных кислот, алкил и алкенил дисукцинаты, диацетат винной кислоты, моноацетат винной кислоты, окисленный крахмал, и полимерные структурообразователи, например поликарбоксилаты и полиаспарагиновая кислота.

Примерами органических структурообразователей являются в частности полимеры

и сополимеры. В одном варианте выполнения настоящего изобретения, органические структурообразователи выбираются из поликарбоксилатов, например, соли щелочных металлов гомополимеров (мет)акриловой кислоты или сополимеров (мет)акриловой кислоты.

5 Подходящими сомономерами являются моноэтиленненасыщенные дикарбоновые кислоты, такие как малеиновая кислота, фумаровая кислота, малеиновый ангидрид, итаконовая кислота и цитраконовая кислота. Подходящим полимером является, в частности, полиакриловая кислота, которая предпочтительно имеет среднюю молекулярную массу  $M_w$  в диапазоне от 2000 до 40000 г/моль, предпочтительно от 10 2000 до 10000 г/моль, в частности от 3000 до 8000 г/моль. Также подходящими являются сополимерные поликарбоксилаты, в частности, акриловой кислоты с метакриловой кислотой и акриловой кислоты или метакриловой кислоты с малеиновой кислотой и/или фумаровой кислотой, и в том же диапазоне молекулярной массы.

15 Также возможно применять сополимеры по меньшей мере одного мономера из группы, состоящей из моноэтиленненасыщенных  $C_3$ - $C_{10}$ -моно- или  $C_4$ - $C_{10}$ -дикарбоновых кислот или их ангидридов, таких как малеиновая кислота, малеиновый ангидрид, акриловая кислота, метакриловая кислота, фумаровая кислота, итаконовая кислота и цитраконовая кислота, с по меньшей мере одним гидрофильным или гидрофобным мономером, как перечислено далее.

20 Подходящими гидрофобными мономерами являются, например, изобутен, диизобутен, бутен, пентен, гексен и стирол, олефины с 10 или более атомами углерода или их смеси, такие как, например, 1-децен, 1-додецен, 1-тетрадецен, 1-гексадецен, 1-октадецен, 1-эйкозен, 1-докозен, 1-тетракозен и 1-гексакозен,  $C_{22}$ - $\alpha$ -олефин, смесь  $C_{20}$ - $C_{24}$ - $\alpha$ -олефинов и полиизобутен, имеющий в среднем от 12 до 100 атомов углерода на молекулу.

Подходящими гидрофильными мономерами являются мономеры с сульфонатными или фосфонатными группами, а также неионные мономеры с гидроксильной функцией или алкиленоксидными группами. В качестве примера можно упомянуть: аллиловый спирт, изопренол, метоксиполиэтиленгликоль (мет)акрилат, метоксиполипропиленгликоль (мет)акрилат, метоксиполибутиленгликоль (мет)акрилат, метоксиполи(пропиленоксид-со-этиленоксид) (мет)акрилат, этоксиполиэтиленгликоль (мет)акрилат, этоксиполипропиленгликоль (мет)акрилат, этоксиполибутиленгликоль (мет)акрилат и этоксиполи(пропиленоксид-со-этиленоксид) (мет)акрилат.

35 Полиалкиленгликоли согласно настоящему изобретению могут содержать от 3 до 50, в частности от 5 до 40 и в частности от 10 до 30 алкиленоксидных единиц на молекулу.

Особенно предпочтительными мономерами, содержащими группу сульфоновой кислоты, согласно настоящему изобретению являются 1-акриламидо-1-пропансульфоновая кислота, 2-акриламидо-2-пропансульфоновая кислота, 2-акриламидо-2-метилпропансульфоновая кислота, 2-метакриламидо-2-метилпропансульфоновая кислота, 3-метакриламидо-2-гидроксипропансульфоновая кислота, аллилсульфоновая кислота, металлилсульфоновая кислота, аллилоксибензолсульфоновая кислота, металлилоксибензолсульфоновая кислота, 2-гидрокси-3-(2-пропенилокси)пропансульфоновая кислота, 2-метил-2-пропен-1-сульфоновая кислота, стиролсульфоновая кислота, винилсульфоновая кислота, 3-сульфопропилакрилат, 2-сульфоэтилметакрилат, 3-сульфопропилметакрилат, сульфометакриламид, сульфометилметакриламид, и соли указанных кислот, такие как их натриевые, калиевые или аммониевые соли.

Особенно предпочтительные содержащие фосфонатную группу мономеры представляют собой винилфосфоновую кислоту и ее соли.

Более того, амфотерные полимеры могут также применяться в качестве структурообразователей.

5 Моющие композиции для чистки и моющие композиции для стирки согласно настоящему изобретению могут содержать, например, в общем в интервале от 10 до 70 мас. %, предпочтительно до 50 мас. % структурообразователя. В контексте настоящего изобретения, MGDA не рассматривается в качестве структурообразователя.

10 В одном варианте выполнения настоящего изобретения, моющие композиции для чистки и моющие композиции для стирки согласно настоящему изобретению могут содержать один или более соструктурообразователей.

Моющие композиции для чистки и моющие композиции для стирки могут содержать один или более противовспенивателей, выбранных, например, из силиконовых масел и парафиновых масел.

15 В одном варианте выполнения настоящего изобретения, моющие композиции для чистки и моющие композиции для стирки содержат в общем в интервале от 0,05 до 0,5 мас. % противовспенивателя.

Моющие композиции для чистки и моющее средство для стирки согласно настоящему изобретению могут содержать один или более ферментов. Примерами ферментов 20 являются липазы, гидролазы, амилазы, протеазы, целлюлазы, эстеразы, пектиназы, лактазы и пероксидазы.

В одном варианте выполнения настоящего изобретения, моющие композиции для чистки и моющие композиции для стирки согласно настоящему изобретению могут 25 содержать, например, до 5 мас. % фермента, причем предпочтительно от 0,1 до 3 мас. %. Указанный фермент может быть стабилизирован, например, натриевой солью по меньшей мере одной C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub>-карбоновой кислоты или C<sub>4</sub>-C<sub>10</sub>-дикарбоновой кислоты. Предпочтительными являются формиаты, ацетаты, адипаты и сукцинаты.

В одном варианте выполнения настоящего изобретения, моющие композиции для чистки и моющие композиции для стирки согласно настоящему изобретению могут 30 содержать по меньшей мере одну цинковую соль. Цинковые соли могут выбираться из растворимых в воде и нерастворимых в воде цинковых солей. В этом отношении, в контексте настоящего изобретения, термин «нерастворимые в воде» относится к тем цинковым солям, которые, в дистиллированной воде при 25°C, имеют растворимость 0,1 г/л или менее. Цинковые соли, которые имеют более высокую растворимость в воде 35 соответственно, в контексте настоящего изобретения, обозначаются как растворимые в воде цинковые соли.

В одном варианте выполнения настоящего изобретения, цинковую соль выбирают из бензоата цинка, глюконата цинка, лактата цинка, формиата цинка, ZnCl<sub>2</sub>, ZnSO<sub>4</sub>, 40 ацетата цинка, цитрата цинка, Zn(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, Zn(CH<sub>3</sub>SO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> и галлата цинка, предпочтительно ZnCl<sub>2</sub>, ZnSO<sub>4</sub>, ацетата цинка, цитрата цинка, Zn(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, Zn(CH<sub>3</sub>SO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> и галлата цинка.

В другом варианте выполнения настоящего изобретения, цинковая соль выбирается из ZnO, ZnO·вод, Zn(OH)<sub>2</sub> и ZnCO<sub>3</sub>. Предпочтительным является ZnO·вод.

45 В одном варианте выполнения настоящего изобретения, цинковая соль выбирается из оксидов цинка со средним диаметром частиц (среднемассовым) в интервале от 10 нм до 100 мкм.

Катион в цинковой соли может присутствовать в комплексной форме, например в комплексе с лигандами аммиака или лигандами воды, и в частности присутствуют в

гидратированной форме. Для облегчения обозначения, в контексте настоящего изобретения, лиганды в общем пропускаются, если они представляют собой лиганды воды.

5 В зависимости от того каким образом устанавливается значение pH смеси согласно настоящему изобретению, цинковая соль может изменяться. Таким образом, например, возможно применять ацетат цинка или  $ZnCl_2$  для получения композиции согласно настоящему изобретению, но при значении pH 8 или 9 в водной среде она превращается в  $ZnO$ ,  $Zn(OH)_2$  или  $ZnO$ -вод, которая может присутствовать в некомплексной или в

10 комплексной форме. Цинковая соль может присутствовать в тех чистящих средствах согласно настоящему изобретению, которые находятся в твердой форме при комнатной температуре. В таких чистящих средствах согласно настоящему изобретению цинковые соли предпочтительно присутствуют в форме частиц, которые имеют, например, средний диаметр (среднечисловой) в интервале от 10 нм до 100 мкм, предпочтительно от 100 нм до 5

15 мкм, как определено, например, посредством рассеяния рентгеновских лучей. Цинковая соль может присутствовать в тех моющих композициях для дома, которые находятся в жидкой форме при комнатной температуре, в растворенной или в твердой или в коллоидной форме.

20 В одном варианте выполнения настоящего изобретения, моющие композиции для чистки и моющие композиции для стирки содержат в общем в интервале от 0,05 до 0,4 мас. % цинковой соли, в каждом случае на основе содержания твердых веществ в рассматриваемой композиции.

Согласно настоящему изобретению фракция цинковой соли приводится в виде цинка или ионов цинка. На основе этого возможно вычислить противоионную фракцию.

25 В одном варианте выполнения настоящего изобретения, моющие композиции для чистки и моющие композиции для стирки согласно настоящему изобретению свободны от тяжелых металлов, в отличие от цинковых соединений. В контексте настоящего изобретения, это можно понимать как означающее, что моющие композиции для чистки и моющие композиции для стирки согласно настоящему изобретению свободны от тех

30 соединений тяжелых металлов, которые не действуют в качестве катализаторов отбеливания, в частности соединений железа и висмута. В контексте настоящего изобретения, выражение «свободный от» в отношении соединений тяжелых металлов необходимо понимать как означающее, что содержание соединений тяжелых металлов, которые не действуют в качестве катализаторов отбеливания, находится в сумме в

35 интервале от 0 до 100 частей на миллион, как определено посредством способа выщелачивания и на основе содержания твердых веществ. Предпочтительно, чистящие средства согласно настоящему изобретению имеют, за исключением цинка, содержание тяжелого металла менее 0,05 частей на миллион, на основе содержания твердых веществ рассматриваемого состава. Фракция цинка, таким образом, не учитывается.

40 В контексте настоящего изобретения, под «тяжелыми металлами» понимаются все металлы со специфической плотностью, равной по меньшей мере  $6 \text{ г/см}^3$ , за исключением цинка. В частности, тяжелые металлы представляют собой такие металлы как висмут, железо, медь, свинец, олово, никель, кадмий и хром.

45 Предпочтительно, моющие композиции для чистки и моющие композиции для стирки согласно настоящему изобретению содержат неизмеряемые фракции соединений висмута, т.е., например, менее 1 части на миллион.

В одном варианте выполнения настоящего изобретения, моющие композиции

согласно настоящему изобретению содержат один или более дополнительных ингредиентов, таких как ароматизаторы, красители, органические растворители, буферы, разрыхлители для таблеток и/или кислоты, такие как метансульфоновая кислота.

Предпочтительные примеры моющих композиций для автоматического мытья посуды могут быть выбраны согласно Таблице 1.

Таблица 1: Примеры моющих композиций для автоматического мытья посуды

все количества в г/образец	ADW.1	ADW.2	ADW.3
рацемическая MGDA-Na <sub>2,5</sub> H <sub>0,5</sub> , с 4 частями на миллион Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> и 16 частями на миллион NaCl	30	22,5	15
протеаза	2,5	2,5	2,5
амилаза	1	1	1
n-C <sub>18</sub> H <sub>37</sub> -O(CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> O) <sub>9</sub> H	5	5	5
Полиакриловая кислота M <sub>w</sub> 4000 г/моль в качестве натриевой соли, полностью нейтрализованная	10	10	10
Перкарбонат натрия	10,5	10,5	10,5
ТАЕД	4	4	4
Na <sub>2</sub> Si <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	2	2	2
Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	19,5	19,5	19,5
Натрия цитрат дигидрат	15	22,5	30
НEDP	0,5	0,5	0,5
этоксированный полиэтиленмин, 20 ЕО/НН группа, M <sub>n</sub> : 30,000 г/моль	необязательно: 0,1	необязательно: но: 0,1	необязательно: но: 0,1

Моющие композиции для стирки согласно настоящему изобретению полезны для стирки любого типа белья для стирки и любого типа волокон. Волокна могут быть природного или синтетического происхождения, или могут представлять собой смеси волокон природного и синтетического происхождения. Примерами волокон природного происхождения могут быть хлопок и шерсть. Примерами волокон синтетического происхождения могут быть полиуретановые волокна, такие как Spandex® или Lycra®, сложнополиэфирные волокна или полиамидные волокна. Волокнами могут быть



отдельные волокна или части тканей, как например трикотаж, тканые полотна или нетканые полотна.

В других вариантах выполнения настоящего изобретения, смеси согласно настоящему изобретению могут применяться в применениях на нефтяных месторождениях, например, в процессах добычи сырой нефти и/или газа из подземных пластов. Конкретными примерами являются процессы контроля железа, процессы кислотной обработки, ингибирование образования накипи, удаление уже образованной накипи и удаление лепешек нефтяных фильтров.

Термин «добыча сырой нефти и/или газа» должен включать любые процессы, которые могут применяться в ходе добычи сырой нефти из подземных пластов, начиная с бурения стволов скважин в подземных пластах для обработки сырой нефти и/или газа на месторождении после ее получения из ствола скважины. В частности, термин «добыча сырой нефти и/или газа» включает, но без ограничения к этому, такие действия, как бурение скважин, закрытие скважин, например цементирование, стимуляция, такая как разрыхление и/или обработка кислотой, повышение нефтеотдачи, выравнивание профиля приемистости, разделение эмульсий сырая нефть - вода, ингибирование накипи и/или удаление накипи из нефтяного оборудования и/или подземных пластов, контроль железа или защита от коррозии нефтепромыслового оборудования.

В частности, смеси согласно настоящему изобретению могут применяться в качестве добавок в жидких средах, в частности, водных жидких средах, подлежащих применению в вышеуказанных действиях в нефтепромысле. В зависимости от предполагаемого применения такие жидкие среды могут содержать дополнительные компоненты, включая но без ограничения к этому, поверхностно-активные вещества, полимеры, такие как загущающие полимеры, основания, кислоты или другие добавки, в частности кислоты. Концентрация смесей согласно настоящему изобретению может быть в диапазоне от 0,01 мас. % до 30 мас. % относительно суммы всех компонентов такой водной жидкой среды. В одном варианте выполнения настоящего изобретения от 0,05% до 2 мас. %, предпочтительно от 0,1 до 1 мас. % смеси согласно настоящему изобретению применяется, тогда как в других вариантах выполнения настоящего изобретения более высокие количества могут применяться, такие как, но без ограничения к этому, от 5 мас. % до 30 мас. %.

Для получения таких водных жидких сред смесь согласно настоящему изобретению или водный раствор, содержащий указанную смесь, могут быть использованы и смешаны с жидкой средой, предпочтительно водным и другими компонентами.

Примеры жидких сред, подлежащих применению в нефтедобывающих операциях, включают буровые растворы, жидкости для закрытия скважин, вытеснительные жидкости, жидкости для гидроразрыва, жидкости для кислотной обработки, жидкости для повышения нефтеотдачи, жидкости для выравнивания профиля приемистости, жидкости для контроля железа или жидкости для удаления накипи.

Некоторые предпочтительные нефтепромысловые применения описаны далее.

В одном предпочтительном варианте выполнения настоящего изобретения смеси согласно настоящему изобретению применяются в процессе кислотной обработки подземных пластов, далее также называемом способ кислотной обработки согласно настоящему изобретению.

В ходе кислотной обработки подземных нефтяных и/или газоносных пластов кислоты растворяют породу, образуя новые поры, каналы и тому подобное в пласте, и/или удаляют чешуйки, присутствующие в пласте, и тем самым увеличивают проницаемость пласта.

В ходе кислотной обработки железосодержащие загрязнения могут вызывать проблемы, поскольку используемые кислотные композиции могут растворять железо и/или соединения железа, которые находятся в контакте с кислотными композициями. Примеры включают стальное оборудование, такое как ствол скважины или железосодержащие минералы в пласте, которые контактируют с кислотной композицией. Такое растворенное железо может позднее, в частности, с повышением значения рН из-за потребления используемой кислоты, образовывать осадки с органическими или неорганическими компонентами - например, в виде гидроксидов железа. Такие осадки могут закрыть пласт или по меньшей мере препятствовать потоку жидкостей в пласте. Добавление хелатообразующего агента, способного к образованию комплекса ионов железа (II) и железа (III), решает указанную проблему. Методики предотвращения осаждения соединений железа также известны как «контроль железа».

В одном варианте выполнения настоящего изобретения подземные пласты выбраны из пластов, содержащих карбонаты. Такой подземный пласт может быть подземным пластом, который преимущественно содержит карбонаты, в частности  $\text{CaCO}_3$  и/или  $\text{MgCO}_3$ , например, в форме магнезита, доломита, известняка, мела или арагонита. Дополнительные карбонаты, такие как, например,  $\text{SrCO}_3$  или  $\text{BaCO}_3$ , могут присутствовать дополнительно. Подземные пласты также могут содержать примеси или могут быть смешаны с другими пластами, например силикатными пластами. В других вариантах выполнения настоящего изобретения карбонаты, в частности  $\text{CaCO}_3$  и/или  $\text{MgCO}_3$ , могут присутствовать в соответствующем пласте только в незначительных количествах, предпочтительно в аморфных или слабокристаллизованных формах. Примеры включают силикатные пластов или сланцевые пластов, содержащие некоторые количества карбоната, например, силикатные пласты, в которых силикатные и/или кварцевые частицы могут быть агломерированы карбонатом.

Температура подземных пластов может составлять от  $20^\circ\text{C}$  до  $250^\circ\text{C}$ .

Метансульфоновая кислота может предпочтительно применяться для обработки горных пород на основе карбонатов, имеющих температуру по меньшей мере  $60^\circ\text{C}$ , в частности от  $60$  до  $250^\circ\text{C}$ .

Для осуществления способа кислотной обработки согласно настоящему изобретению кислотная водная композиция вводится в подземный пласт через по меньшей мере один ствол скважины при давлении, достаточном для проникновения в подземный пласт.

Когда кислотная водная композиция контактирует с растворимыми кислотой компонентами подземного пласта, например, горные породы на основе карбоната и/или карбонатные примеси в пласте, такой компонент реагирует с кислотой и тем самым увеличивает проницаемость подземного пласта. В качестве примера, повышенная проницаемость может быть вызвана растворением карбонатных примесей, забивающих поры, полости и тому подобное в пласте, увеличивая существующие каналы, поры и тому подобное, и/или образуя новые каналы, поры и тому подобное. Повышенная проницаемость может привести к увеличению добычи нефти при возобновлении добычи нефти после обработки кислотой.

Глубина проникновения кислотной обработки может зависеть от таких параметров, как скорость впрыска, время обработки, а также природа самой водной композиции. Когда вводимая кислота расходуется, она более не будет влиять на пласт, даже если кислота вынуждена проникать далее в пласт.

Кислотную водную композицию можно вводить в эксплуатационную скважину или в нагнетательную скважину. Эксплуатационная скважина - это скважина, через которую

также извлекается минеральное масло или природный газ. Нагнетательная скважина служит для вдавливания в вытесняющих средах для поддержания давления в осадке. Обработка нагнетательной скважины уменьшает падения давления, когда вытесняющая среда усилена и, таким образом, также предпочтительно способствует повышению

5 производительности.

Кислотная обработка согласно настоящему изобретению может также называться как процесс "структурной кислотной обработки". В случае кислотной структурной обработки давление впрыска ограничено до давлений, не достаточных для гидравлического создания трещин и/или разрывов в пласте.

10 Кислотная обработка согласно настоящему изобретению может быть объединена с процессом образования разрыва (так называемая «нагнетание кислоты под давлением в пласт до его разрыва»). В случае нагнетания кислоты под давлением в пласт до его разрыва давление впрыска является достаточным для гидравлического создания трещин и/или разрывов в пласте.

15 В первом варианте выполнения способа кислотной обработки водная композиция, содержащая по меньшей мере воду, смесь согласно настоящему изобретению и кислоту, применяется. Необязательно, водная композиция может содержать дополнительные компоненты, включая, но без ограничения к этому, поверхностно-активные вещества, закупоривающие агенты и/или ингибиторы коррозии.

20 Примерами подходящих кислот являются HCl, HF, органические кислоты, такие как, например, муравьиная кислота, уксусная кислота, п-толуолсульфоновая кислота, амидосульфоновая кислота или алкансульфоновые кислоты. Предпочтительные алкансульфоновые кислоты имеют общую формулу  $R^{12}-SO_3H$ , где  $R^{12}$  представляет

25 собой линейный, разветвленный или циклический алкиловый радикал. Например,  $R^{12}$  выбирают из линейного или разветвленного  $C_1-C_6$ -алкила, предпочтительно

$C_1-C_4$ -алкила. Наиболее предпочтительно,  $R^{12}$  представляет собой метил, то есть алкансульфоновая кислота представляет собой метансульфоновую кислоту.

30 В особых вариантах выполнения настоящего изобретения может быть использована смесь двух или более кислот. Примеры подходящих кислотных смесей могут быть выбраны из смесей метансульфоновой кислоты и HF, метансульфоновой кислоты и HCl, муравьиной кислоты и уксусной кислоты, уксусной кислоты и HCl, муравьиной кислоты и HCl, HF и HCl. Смеси HF и HCl также известны как грязевая кислота, которую

35 можно использовать, например, при массовом соотношении 9:1 или 12:3. Подходящие кислоты могут быть выбраны, в частности, в зависимости от природы пласта, подлежащего кислотной обработке. В качестве примера, если пласт содержит силикаты и желательно также растворить такие силикаты, следует использовать HF или кислотные смеси, содержащие HF.

40 Особенно предпочтительно применяется метансульфоновая кислота (сокращенно MSA). Метансульфоновая кислота является очень сильной кислотой (pKa: -2), но имеет значительно более низкое давление паров, чем HCl или муравьиная кислота. Поэтому она особенно подходит для использования при относительно высоких температурах. Поэтому метансульфоновая кислота может предпочтительно применяться для обработки

45 подземных пластов, имеющих температуру по меньшей мере 60°C, в частности от 60 до 250°C. Концентрация кислоты в водных растворах может быть выбрана в широких диапазонах.

Для примера, концентрация метансульфоновой кислоты может составлять от 1% до

50 мас. % по отношению ко всем компонентам водного раствора, предпочтительно от 5% до 50 мас. %, более предпочтительно от 10% до 30 мас. %, и даже более предпочтительно от 15% до 25 мас. %.

Концентрация применяемой HCl может составлять от 2% до 28 мас. %, предпочтительно от 2 до 20 мас. % и даже более предпочтительно от 5% до 15 мас. %.

В дополнение к воде и кислоте, применяемая водная композиция может содержать небольшие количества органических смешивающихся с водой растворителей. Ими могут быть, в частности, спирты, например, метанол, этанол или пропанол, однако, как правило, доля воды составляет по меньшей мере 80 мас. %, предпочтительно 90 мас. % и особенно предпочтительно по меньшей мере 95 мас. %, в каждом случае на основе общего количества всех применяемых растворителей.

Концентрация хелатообразующего агента в водной композиции может быть в интервале от 0,05% до 2 мас. %, предпочтительно от 0,1 до 1 мас. %, относительно общего количества всех компонентов соответствующей водной композиции, или от 2,5% до 30 мас. % относительно всей композиции, предпочтительно от 5% до 25 мас. % и, например, от 10% до 20 мас. %.

Значение pH водной композиции в частности зависит от природы и количества применяемой кислоты. Оно может составлять от нуля до 5, например, от 0 до 2, или от 3 до 6.

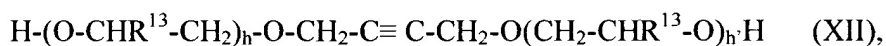
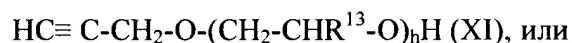
Водные композиции смеси согласно настоящему изобретению могут дополнительно содержать одну или более добавок. Примеры таких добавок могут быть выбраны из полимеров для увеличения вязкости, пенообразователей или противовспенивателей, окислителей, ферментов, вспомогательных агентов для снижения трения или для контроля осаждения парафинов, и биоцидов или поверхностно-активных веществ и, в частности, замедляющих поверхностно-активных веществ.

В дополнение к смесям согласно настоящему изобретению, один или более дополнительных хелатообразующих агентов и/или их соответствующие соли могут применяться, включая, но без ограничения к этому, глутаминовую N,N-диуксусную кислоту (GLDA), нитрилотриуксусную кислоту (NTA), этилендиаминтетрауксусную кислоту (EDTA), диэтилентриаминпентауксусную кислоту (DTPA), или гидроксипропантриуксусную кислоту (HEDTA). Содержание дополнительных добавок выбирается специалистом в данной области техники в соответствии с желаемым применением.

В одном варианте выполнения настоящего изобретения применяемые водные композиции содержат по меньшей мере воду, кислоту, смесь согласно настоящему изобретению и ингибитор коррозии, который является растворимым в кислотной водной композиции.

Примеры подходящих растворимых в воде ингибиторов коррозии содержат алкиновые производные, например, пропаргиловый спирт или 1,4-бутиндиол.

В предпочтительном варианте выполнения настоящего изобретения указанными производными являются алкоксилированные алкиновые производные общих формул (XI) и (XII)



где радикалы R<sup>13</sup>, в каждом случае, независимо друг от друга, представляют собой

Н или метил, и индексы h и h', независимо друг от друга, равны от 1 до 10.

Указанные значения для h, таким образом, представляют собой средние длины цепей, и среднее значение не обязательно должно быть натуральным числом, но также может быть любым рациональным числом. Переменные h и h' предпочтительно представляют собой числа от 1 до 3. Алкиленокси группы могут представлять собой исключительно этиленоксидные единицы или исключительно пропиленоксидные единицы. Однако, они могут быть группами, которые имеют как этиленоксидные единицы, так и пропиленоксидные единицы. Пропиленоксидные единицы являются предпочтительными.

В другом варианте выполнения настоящего изобретения водные композиции согласно настоящему изобретению содержат воду, кислоту, смесь согласно настоящему изобретению и поверхностно-активное вещество. В предпочтительном варианте выполнения настоящего изобретения, композиция дополнительно содержит ингибитор коррозии, растворимый в кислотных водных композициях согласно настоящему изобретению.

Подходящие поверхностно-активные вещества могут быть выбраны из группы анионных поверхностно-активных веществ, катионных поверхностно-активных веществ, неионных поверхностно-активных веществ, амфотерных поверхностно-активных веществ или цвиттер-ионных поверхностно-активных веществ. Смеси двух или более поверхностно-активных веществ также могут быть выбраны. Примеры подходящих поверхностно-активных веществ содержат алк(ен)илполигликозиды, алкилполиалкоксилаты, алкилфенолалкоксилаты, сложные эфиры сорбитана, которые могут быть алкоксилированы, алканоламидами, аминоксиды, алкоксилированные жирные кислоты, алкоксилированные жирные амины, алкоксилированные алкиламины или четвертичные аммониевые соединения.

Поверхностно-активные вещества могут иметь несколько функций в композициях для кислотной обработки. В одном варианте выполнения настоящего изобретения, пенообразующие поверхностно-активные вещества могут применяться. Композиции для кислотной обработки, содержащие такие пенообразующие поверхностно-активные вещества могут быть вспенены до или в ходе ввода в подземный пласт. Пены композиций для кислотной обработки имеют более высокую вязкость, чем жидкие композиции, и поэтому поступают в подземные пласты более равномерно. Примеры подходящего вспенивающего поверхностно-активного вещества включают алкилсульфаты, такие как натрия лаурилсульфат, бетаины, такие как алкиламидобетаины, аминоксиды или четвертичные аммониевые соединения, такие как триметилталловые соли аммония.

В другом варианте выполнения настоящего изобретения поверхностно-активные вещества представляют собой так называемые замедляющие поверхностно-активные вещества. Если для кислотной обработки применяются очень реакционноспособные кислоты, такие как HCl, такая кислота быстро реагирует с пластом, как только она соприкасается с пластом, и поэтому кислота может быстро израсходоваться в близлежащих участках ствола скважины соответствующего подземного пласта.

Замедляющие поверхностно-активные вещества замедляют реакцию между кислотой и пластом, тем самым позволяя кислоте проникать глубже в пласт. В одном варианте выполнения настоящего изобретения могут быть образованы так называемые «свищи».

Примеры подходящих замедляющих поверхностно-активных веществ включают сульфонаты общей формулы  $R^{14}SO_3M^3$ , где  $R^{14}$  представляет собой  $C_8 - C_{25}$  углеводородную составляющую, а  $M^3$  представляет собой ион щелочного металла или ион аммония.

В другом варианте выполнения настоящего изобретения эмульсия водной кислотной композиции согласно настоящему изобретению в неполярном органическом растворителе может применяться. Примерами подходящих неполярных органических растворителей являются углеводороды, такие как ксилол или толуол или высококипящие (например, имеющие точку кипения по меньшей мере 160°C при нормальном давлении) ароматические и/или алифатические углеводородные фракции. Предпочтительно, поверхностно-активное вещество для стабилизации эмульсии должно применяться. Такие эмульсии также могут применяться для замедления действия кислоты на пласт, таким образом, позволяя кислоте проникать глубже в пласт.

В одном варианте выполнения настоящего изобретения кислотная водная композиция специально адаптирована для нагнетания кислоты под давлением в пласт до его разрыва и содержит по меньшей мере воду, описанную выше смесь MGDA, расклинивающий агент и загущающие компоненты, такие как загущающие поверхностно-активные вещества и/или загущающие полимеры. Расклинивающие агенты предпочтительно выбирают из небольших твердых неорганических или органических частиц, например частиц песка. Расклинивающие агенты могут транспортироваться кислотной водной композицией во вновь образованные трещины или расколы, чтобы держать их открытыми после того, как давление было высвобождено. Примеры загущающих полимеров включают полиакриламид или сополимеры акриламида и других водорастворимых мономеров, таких как, например, акриловая кислота.

#### Контроль железа

В другом предпочтительном варианте выполнения настоящего изобретения способ, в котором смеси согласно настоящему изобретению могут применяться, представляет собой способ контроля железа.

В ходе использования кислотных композиций в способах добычи сырой нефти и/или газа из подземных пластов композиции могут контактировать со стальным оборудованием, таким как труба для ствола скважины, и железо и/или соединения железа, которые находятся в контакте с кислотной композицией, и/или соединения железа в пласте или на поверхностях оборудования, такие как ржавчина и кислотная композиция, могут быть растворены. Кроме того, используемые компоненты водных композиций, такие как, например, кислоты, могут содержать примеси железа. Такое растворенное железо может позднее, в частности, с повышением значения pH из-за потребления кислоты, образовывать осадки с органическими или неорганическими компонентами, как например гидроксиды железа, тем самым закупоривая пласт или по меньшей мере препятствуя потоку жидкостей в пласт и/или оборудования.

Добавление смеси согласно настоящему изобретению связано с указанной проблемой. Смеси согласно настоящему изобретению способны к хелатообразованию с ионами железа (+II) и ионами железа (+III). Методики предотвращения осаждения соединений железа также известны как «контроль железа».

Для контроля железа одна или более смесей согласно настоящему изобретению могут быть добавлены в водные композиции для использования в нефтепромысле.

Количество смесей согласно настоящему изобретению в таких водных композициях может составлять от 0,05% до 2 мас. %, предпочтительно от 0,1 до 1 мас. %, относительно в общем всех компонентов водной композиции.

#### Ингибирование накипи и/или растворение накипи

В другом предпочтительном варианте выполнения настоящего изобретения способ, в котором смеси согласно настоящему изобретению могут применяться, относится к способу ингибирования и/или растворения накипи. Компоненты для ингибирования и/

или растворения накипи часто просто называются "ингибиторы накипи".

В процессе добычи минерального масла и/или природного газа твердые отложения неорганических или органических веществ могут образовываться в минеральном масле и/или природном газе, содержащиеся в самом подземном пласте, в подземных  
5 монтажных частях, например, в скважине, облицованной металлическими трубами, и в надземных монтажных частях, например, сепараторах. Образование таких твердых отложений крайне нежелательно, поскольку они могут по меньшей мере мешать  
получению минерального масла или природного газа и в крайних случаях приводят к  
10 полной блокировке поврежденных деталей установки. Такие осажденные чешуйки  
обычно включают карбонаты, такие как карбонат кальция или карбонат магния, но также сульфаты, такие как сульфат кальция, сульфат стронция или сульфат бария.

Такие накипи могут быть растворены с использованием подходящих водных композиций, содержащих воду и смесь согласно настоящему изобретению. В одном варианте выполнения настоящего изобретения могут быть использованы водные  
15 композиции, содержащие воду и смесь согласно настоящему изобретению.

Концентрация смеси согласно настоящему изобретению в подходящих водных композициях может находиться в интервале от 0,5% до 10 мас. %, предпочтительно от 1 до 3 мас. %, относительно всей соответствующей водной композиции.

Водные композиции для ингибирования накипи могут необязательно содержать  
20 дополнительные компоненты, в частности кислоты и/или дополнительные ингибиторы  
накипи, так называемые соингибиторы.

Примерами кислот являются HCl и, в частности, метансульфоновая кислота.

Примерами соингибиторов являются хелатообразующие агенты, отличные от MGDA и GLDA и/или и их соответствующие соли, включая, но без ограничения к этому,  
25 этилендиаминтетрауксусную кислоту (EDTA), диэтилентриаминпентауксусную кислоту (DTPA), и гидроксипентауксусную кислоту (HEDTA). Другими  
примерами соингибиторов являются полиакриловая кислота или сополимеры,  
содержащие акриловую кислоту или ее соли, соединения, содержащие фосфатные или  
30 фосфонатные группы, такие как алкилфенолфосфатные эфиры, сложные эфиры  
гидрокси-аминофосфатов, полимеры, содержащие фосфатные или фосфонатные группы.

В качестве примера, массовое соотношение смеси согласно настоящему изобретению и соингибитора может находиться в интервале от 10:1 до 1:10.

Для осуществления способа ингибирования накипи поверхность с осажденной  
накипью приводится в контакт с водной композицией, описанной выше, например, с  
35 помощью промывочных установок с водной композицией.

Применение смесей согласно настоящему изобретению для удаления фильтровальных лепешек

В другом предпочтительном варианте выполнения настоящего изобретения, смеси  
согласно настоящему изобретению применяются в способе удаления фильтровальных  
40 лепешек.

В операциях с нефтяными скважинами в подземном пласте могут образовываться фильтровальные лепешки путем введения материала, способного образовывать непроницаемый слой на стенках ствола скважины, в частности во время бурения.

Такая фильтровальная лепешка предотвращает поток бурового раствора в пласт.  
45 Не принимая во внимание потерю бурового раствора, буровая жидкость в пласте может повредить ближнюю область ствола скважины и тем самым препятствовать потоку нефти или газа из пласта в ствол скважины. По этой причине такая фильтровальная лепешка должна быть удалена.

Для способа удаления фильтровальных лепешек согласно настоящему изобретению подходящие водные композиции, содержащие по меньшей мере воду и смесь согласно настоящему изобретению, применяются. В одном варианте выполнения настоящего изобретения водные композиции, содержащие по меньшей мере воду и смесь согласно  
5 настоящему изобретению, описанные выше, могут применяться.

Концентрация смеси согласно настоящему изобретению может составлять от 0,1% до 40 мас. %, предпочтительно от 5 до 20 мас. %, относительно всей водной композиции.

Подходящие композиции для удаления фильтровальных лепешек необязательно содержат один или более дополнительных компонентов, таких как описанные в US  
10 6,494,263 B2.

Для удаления фильтровальных лепешек соответствующая фильтровальная лепешка приводится в водный контакт с описанной водной композицией посредством введения водной композиции в ствол скважины.

Применение смесей согласно настоящему изобретению для увеличения добычи нефти  
15 В другом предпочтительном варианте выполнения настоящего изобретения способ, в котором смеси согласно настоящему изобретению могут применяться, представляет собой способ увеличения добычи нефти, предпочтительно способ заводнения с применением щелочи-поверхностно-активного вещества или заводнения с применением щелочи-поверхностно-активного вещества-полимера, последний также известен как  
20 "ASP заводнение".

В процессах увеличения добычи нефти водная композиция, содержащая основание и по меньшей мере одно поверхностно-активное вещество и/или загущающий агент, причем указанный загущающий агент выбирается из растворимых в воде полимеров, вводится в месторождение минерального масла через по меньшей мере одну  
25 нагнетательную скважину. Затем сырую нефть извлекают из месторождения через по меньшей мере одну эксплуатационную скважину. Растворимые в воде полимеры и/или поверхностно-активные вещества мобилизуют нефть, которая в противном случае осталась бы в подземном пласте.

Сырая нефть обычно содержит одну или более кислот природного происхождения, таких как нафтеновая кислота (кислоты). Добавление оснований к водным композициям для увеличения добычи нефти, то есть с использованием водных жидких сред, имеющих значение pH более 7, предпочтительно от 9 до 13, приводит к - после введения в пласт - к превращению указанных кислот природного происхождения в соответствующие соли. Такие соли нафтеновых кислот обладают поверхностно-активными свойствами  
35 и поддерживают процесс мобилизации нефти.

Помимо подземной сырой нефти нефтеносные пласты содержат подземную воду, которая обычно содержит соли, включая, но без ограничения к этому, соли двухвалентных ионов, таких как  $\text{Ca}^{2+}$  или  $\text{Mg}^{2+}$ . Часто подземная вода также  
40 используется в качестве жидкой среды для получения водных композиций для повышения добычи нефти. Если указанные ионы  $\text{Ca}^{2+}$  и/или  $\text{Mg}^{2+}$  вступают в контакт с основаниями, гидроксиды могут осаждаться и закупоривать пласт.

Для способа увеличения добычи нефти согласно настоящему изобретению применяется водный раствор, который содержит воду, основание, поверхностно-активное вещество и смесь согласно настоящему изобретению. Концентрация смеси согласно настоящему изобретению в таких водных растворах может составлять от 0,1% до 40 мас. %, предпочтительно от 0,2 до 20 мас. %, например, от 0,5 до 2 мас. % относительно соответствующего водного раствора.

Водой, применяемой для такого водного раствора, может быть свежая вода, морская



вода, соляной раствор или подземная вода или их смеси.

В принципе, можно использовать любое основание, с помощью которого можно достичь желаемого значения рН. Примеры особенно подходящих оснований включают гидроксид щелочного металла, например, NaOH или KOH, или карбонаты щелочных металлов, например Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>.

Значение рН указанных водных растворов может составлять по меньшей мере 8, предпочтительно по меньшей мере 9, особенно от 9 до 13, даже более предпочтительно от 10 до 12 и, например, от 10 до 11.

Примеры подходящих поверхностно-активных веществ для заводнения с применением щелочи-поверхностно-активного вещества и для ASP заводнения включают поверхностно-активные вещества, содержащие сульфатные группы, сульфонатные группы, полиоксиалкиленовые группы, анионно-модифицированные полиоксиалкиленовые группы, бетаиновые группы, гликозидные группы или аминоксидные группы, например, алкилбензолсульфонаты, олефинсульфонаты, амидопропилбетаины, алкилполигликозиды, алкилполиалкоксилаты или алкилполиалкокисульфаты, -сульфонаты или -карбоксилаты. Предпочтительно возможно применять анионные поверхностно-активные вещества, необязательно в комбинации с неионными поверхностно-активными веществами. Общая концентрация поверхностно-активных веществ в общем составляет от 0,01 мас. % до 2 мас. %, предпочтительно от 0,05 до 1 мас. % и, например, от 0,1 до 0,8 мас. %, на основе всего соответствующего водного раствора.

Необязательно, применяемый раствор может содержать по меньшей мере один растворимый в воде полимер, который может применяться в качестве загустителя. Загустители могут быть выбраны из высокомолекулярных полиакриламидов или сополимеров акриламида, такие как сополимеры акриламид-акриловая кислота. Как правило, такие загустители имеют средневесовую молекулярную массу M<sub>w</sub> по меньшей мере 500,000 г/моль, предпочтительно от 1 до 30 миллионов г/моль.

Необязательно, водные композиции могут конечно содержать один или более дополнительных компонентов. Примеры дополнительных компонентов включают биоциды, стабилизаторы, улавливатели свободных радикалов, ингибиторы или соразтворители.

Для осуществления способа повышенной добычи нефти описанный выше раствор впрыскивается в месторождение минерального масла через по меньшей мере одну нагнетательную скважину, а сырая нефть выводится из месторождения через по меньшей мере одну эксплуатационную скважину.

Настоящее изобретение далее проиллюстрировано посредством рабочих примеров. Общие заметки:

Проценты относятся к мол. %, если специально не указано иное. Проценты компоненты (А) определены посредством ВЭЖХ анализа, и суммы компонентов (А) и (В) путем определения железосвязывающей способности.

Пример 1:

Соединение (I a): L-CH<sub>3</sub>-CH(COOX<sup>2</sup>)-N(CH<sub>2</sub>CN)<sub>2</sub>, где X<sup>2</sup> представляет собой (Na<sub>y</sub>H<sub>1-y</sub>), у равно 0,65. Соединение (I a) было получено согласно WO 2015/036324.

Стадия (a.1): количество 293,3 г (31,6 мас. %, 0,51 моль) соединения (I a) применяли в виде водного раствора.

Стадия (b.1): в трехгорлую колбу объемом 1 л загрузили 100 г 10 мас. % водного раствора NaOH (соответствует до 0,25 моль NaOH). При перемешивании раствор со

стадии (а.1) и 59,6 г 50 мас. % водного NaOH (0,745 моль) добавляли одновременно в течение периода времени 120 минут при охлаждении. Температура не превышала 40°C. Реакционную смесь перемешивали еще 60 минут при 40°C.

Стадия (с.1): реакционную смесь, полученную на стадии (b.1), перемешивали при 70°C в течение 60 минут, подстадия (с2.1).

Затем, реакционную смесь нагревали с возвратом флегмы в течение 240 минут при пониженном давлении от 900 до 950 мбар, температура поднялась до от 90 до 100°C, подстадия (с3.1). Так как значительные количества аммиака выпарились вместе с водой, потерю воды частично компенсировали посредством добавления деионизированной воды. Наблюдали падение температуры до более низких температур.

После завершения подстадий (с3.1), 362,2 г оранжево-коричневой смеси согласно настоящему изобретению (ИМ.1) получили. (ИМ.1) проявляла способность связывать железо, равную 1,513 ммоль/г. Это соответствует выходу 97% (вычислено как MGDA-H<sub>3</sub>). Содержание НТА (вычислено как НТА-Н<sub>3</sub>) составляло <0,1 мас. % согласно анализу ВЭЖХ.

Соотношение компонентов (А)-(В) составляло от 1,4 до 1. Значение рН составляло 10,2.

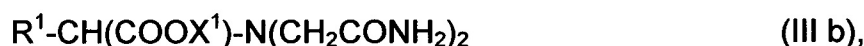
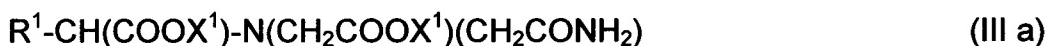
Содержание NaCl составляло 16,6 мг/кг, и содержание Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> составляло около 4,4 мг/кг, оба определены посредством ICP измерений.

#### (57) Формула изобретения

1. Способ получения хелатообразующего агента согласно общей формуле (I)



который содержит по меньшей мере одно соединение общих формул (IIIa)-(IIIb)



где

R<sup>1</sup> выбирают из C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-алкила,

X<sup>1</sup> представляет собой (M<sub>x</sub>H<sub>1-x</sub>), причем M выбирают из щелочного металла,

x находится в интервале от 0,6 до 1,

причем указанный способ включает следующие стадии:

(а) обеспечение твердого вещества, суспензии или раствора соединения согласно общей формуле (IIa)



где

X<sup>2</sup> представляет собой (M<sub>y</sub>H<sub>1-y</sub>), причем M выбирают из щелочного металла,

y находится в интервале от нуля до 1,

(b) приведение в контакт указанного твердого вещества, или суспензии, или раствора с водным раствором гидроксида щелочного металла, где молярное отношение ионов щелочного металла к нитрильным группам находится в интервале от 0,7:1 до 0,9:1,

(с) проведение реакции указанного соединения согласно общей формуле (IIa) с указанным гидроксидом щелочного металла.

2. Способ по п. 1, где стадию (с) осуществляют при температуре в интервале от 30 до 200°C.

3. Способ по п. 1, где М выбирают из натрия и калия и их смесей.

4. Способ по п. 1, где х находится в интервале от 0,7 до 0,85.

5. Способ по п. 1, где R<sup>1</sup> в формуле (IIa) представляет собой метил, а соединение (IIa) преимущественно представляет собой L-энантиомер, причем соотношение L и D находится в интервале от 95:1 до 100:1.

6. Способ по п. 1, где стадия (с) содержит по меньшей мере две подстадии (с1) и (с2), причем подстадию (с2) осуществляют при температуре по меньшей мере на 20°C выше, чем подстадию (с1).

10

15

20

25

30

35

40

45