



**ФЕДЕРАЛЬНАЯ СЛУЖБА
ПО ИНТЕЛЛЕКТУАЛЬНОЙ СОБСТВЕННОСТИ**

(12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ПАТЕНТУ

(52) СПК
C07C 227/18 (2019.08); C07C 229/16 (2019.08); C11D 3/33 (2019.08)

(21)(22) Заявка: 2017135968, 01.03.2016

(24) Дата начала отсчета срока действия патента:
01.03.2016

Дата регистрации:
31.01.2020

Приоритет(ы):

(30) Конвенционный приоритет:
11.03.2015 EP 15158581.7

(43) Дата публикации заявки: 11.04.2019 Бюл. № 11

(45) Опубликовано: 31.01.2020 Бюл. № 4

(85) Дата начала рассмотрения заявки РСТ на
национальной фазе: 11.10.2017

(86) Заявка РСТ:
EP 2016/054329 (01.03.2016)

(87) Публикация заявки РСТ:
WO 2016/142220 (15.09.2016)

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

(72) Автор(ы):

**ФРАНЦКЕ Констанце (DE),
ЙЕКЕЛЬ Франк (DE),
ЗЮЛИНГ Карстен (DE)**

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

(56) Список документов, цитированных в отчете
о поиске: JP 2000-26890 A, 25.01.2000. US 2012/
0283473 A1, 08.11.2012. US 6005141 A, 21.12.1999.
RU 2012138455 A, 20.03.2014.

(54) СМЕСИ ХЕЛАТИРУЮЩИХ АГЕНТОВ И СПОСОБ ПОЛУЧЕНИЯ ТАКИХ СМЕСЕЙ

(57) Реферат:

Изобретение относится к смеси для производства композиций моющих средств для стирки или композиций моющих средств для очистителей. Предлагаемая смесь содержит (А) от 90 до 99,9 мас.% смеси L- и D-энантиомеров метилглициндиуксусной кислоты (MGDA) или ее соответствующих моно-, ди- или трищелочных солей или солей моно-, ди- или триаммония, причем указанная смесь содержит преимущественно соответствующий L-энантиомер с энантиомерным избытком (ее) в интервале от 10 до 99%, и (В) в общем от 0,1 до 10 мас.%

производного диуксусной кислоты аминокислоты, представляющей собой валин, в виде свободных кислот или соответствующих моно-, ди- или трищелочных солей или солей моно-, ди- или триаммония. Процентные значения относятся к сумме (А) и (В). Смеси согласно изобретению проявляют улучшенную растворимость в воде по сравнению с рацемической смесью MGDA и почти такую же по сравнению с чистым L-энантиомером MGDA, но их легче изготавливать. Изобретение относится также к водному раствору, содержащему от 43 до 70 мас.%

указанной смеси, способу получения смеси и водного раствора и их применению для производства композиций моющих средств для стирки или композиций моющих средств для

очистителей, в том числе в полностью или частично нейтрализованной форме. 6 н. и 5 з.п. ф-лы, 2 табл., 2 пр.

R U 2 7 1 2 7 6 7 C 2

R U 2 7 1 2 7 6 7 C 2



FEDERAL SERVICE
FOR INTELLECTUAL PROPERTY

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

(12) ABSTRACT OF INVENTION

(52) CPC

C07C 227/18 (2019.08); C07C 229/16 (2019.08); C11D 3/33 (2019.08)(21)(22) Application: **2017135968, 01.03.2016**(24) Effective date for property rights:
01.03.2016Registration date:
31.01.2020

Priority:

(30) Convention priority:
11.03.2015 EP 15158581.7(43) Application published: **11.04.2019** Bull. № 11(45) Date of publication: **31.01.2020** Bull. № 4(85) Commencement of national phase: **11.10.2017**(86) PCT application:
EP 2016/054329 (01.03.2016)(87) PCT publication:
WO 2016/142220 (15.09.2016)

Mail address:

105064, Moskva, a/ya 88, OOO "Patentnye poverennye Kvashnin, Sapelnikov i partnery"

(72) Inventor(s):

**FRANTSKE Konstantse (DE),
JEKEL Frank (DE),
ZYULING Karsten (DE)**

(73) Proprietor(s):

BASF SE (DE)**(54) MIXTURE OF CHELATING AGENTS AND METHOD OF PRODUCING SAID MIXTURES**

(57) Abstract:

FIELD: chemistry.

SUBSTANCE: disclosed mixture contains (A) from 90 to 99.9 wt. % mixture of L- and D-enantiomers of methylglycine diacetic acid (MGDA) or its corresponding mono-, di- or tri-alkali salts or mono-, di- or tri-ammonium salts, wherein said mixture contains predominantly corresponding L-enantiomer with enantiomeric excess(-es) in range of 10 to 99 %, and (B) generally 0.1 to 10 wt. % of a diacetic derivative of amino acid, which is valine, in form of free acids or corresponding mono-, di- or tri-alkali salts or mono-, di- or triammonium salts. Percentage values relate to the sum of (A) and (B). Mixtures of the invention exhibit improved water solubility compared

to the racemic MGDA mixture and almost the same as the pure L-enantiomer MGDA, but are easier to manufacture. Invention also relates to an aqueous solution containing from 43 to 70 wt. % of said mixture, a method of producing a mixture and an aqueous solution and use thereof for producing detergent compositions for washing or detergent compositions for cleaning agents, including in completely or partially neutralized form.

EFFECT: invention relates to a mixture for production of detergent compositions for detergents or detergent compositions for cleaning agents.

11 cl, 2 tbl, 2 ex

C 2
7
9
7
2
1
2
7
R UR U
2
7
1
2
7
6
7
C 2

Настоящее изобретение направлено на смеси, содержащие

(А) от 90 до 99,9 масс. % смеси L- и D-энантиомеров метилглициндиуксусной кислоты (MGDA) или ее соответствующих моно-, ди- или трищелочных солей или солей моно-, ди- или триаммония, причем указанная смесь содержит преимущественно
5 соответствующий L-энантиомер с энантиомерным избытком (ее) в интервале от 10 до 99%, и

(В) в общем от 0,1 до 10 масс. % производного диуксусной кислоты по меньшей мере одной аминокислоты, выбираемой из валина, лейцина, изолейцина и тирозина в виде свободных кислот или соответствующих моно-, ди- или трищелочных солей или солей
10 моно-, ди- или триаммония, причем проценты относятся к сумме из (А) и (В).

Хелатирующие агенты, такие как метилглициндиуксусная кислота (MGDA) и ее соответствующие соли щелочных металлов являются применимыми секвестрантами для ионов щелочноземельных металлов, таких как Ca^{2+} и Mg^{2+} . По этой причине их
15 рекомендуют и применяют для различных целей, таких как моющие средства для стирки и составы для автоматизированного мытья посуды (ADW), в частности для так называемых бесфосфатных моющих средств для стирки и бесфосфатных составов для ADW. Для перевозки таких хелатирующих агентов в большинстве случаев используют или твердые вещества, такие как гранулы, или водные растворы.

Применимы гранулы и порошки, так как количеством перевозимой воды можно
20 пренебречь, но для большинства процессов смешения и образования составов требуется дополнительная стадия растворения.

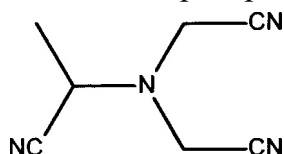
Многие промышленные пользователи желают получать хелатирующие агенты в водных растворах, которые являются настолько высококонцентрированными, насколько
25 возможно. Чем ниже концентрация требуемого хелатирующего агента, тем большее количество воды перевозится. Указанная вода увеличивает затраты на перевозку, и ее следует позже удалять при введении MGDA в твердый продукт. Хотя около 40 масс. % растворов рацемической тринатриевой соли MGDA можно получить и хранить при комнатной температуре, частные или временно более холодные растворы могут привести
30 к осаждению MGDA, а также к образованию зародышей под действием примесей. Указанные осаждения могут привести к плотным отложениям в трубопроводах и контейнерах и/или к примесям или неомогенности во время образования состава.

Можно попытаться увеличить растворимость хелатирующих агентов посредством добавления растворителя, например, усиливающего растворимость полимера или
35 поверхностно-активного вещества. Однако многие пользователи в случае их собственного состава моющего средства желают универсальность применения, и они хотят обойтись без полимерных или поверхностно-активных добавок в хелатирующем агенте.

Можно рассматривать добавки, которые могут улучшить растворимость соответствующих хелатирующих агентов, но подобные добавки не должны отрицательно
40 влиять на свойства соответствующего хелатирующего агента. Однако многие добавки имеют отрицательный эффект или они ограничивают универсальность применения конечных составов.

Дополнительно было обнаружено, что некоторые образцы MGDA содержат множество примесей, которые могут ограничить их применимость в областях, таких
45 как моющие средства для стирки и ADW. Подобные примеси иногда могут вносить вклад в неблагоприятное окрашивание, особенно при значении pH ниже 10 и появление запаха, что иногда связано с MGDA и другими хелатирующими агентами, см., например, сравнительные примеры в US 7671234.

US 7671234 раскрывает улучшенное омыление MGDN,



Хотя US 7671234 показывает улучшения, все еще желательно улучшенное окрашивание и поведение, связанное с запахами.

WO 2012/150155 раскрывает улучшенную растворимость чистой L-MGDA по сравнению с рацемической MGDA. Однако трудно получить MGDA и тщательно избежать рацемизации. Хотя в большой степени возможно синтезировать рацемическую MGDA и отделить D-изомер, подобный способ приведет к потере 50% выхода или более.

Дополнительно было обнаружено, что рацемическая MGDA показывает некоторую неустойчивость по отношению к сильным основаниям, таким как гидроксид натрия. Это ограничивает их применимость в определенных областях применения, таких как промышленные очистители и очистители для учреждений, которые во многих случаях содержат значительные количества сильных оснований, таких как гидроксид калия или гидроксид натрия.

Следовательно, цель настоящего изобретения заключалась в предоставлении высококонцентрированных водных растворов хелатирующих агентов, таких как MGDA, которые являются стабильными при температурах в интервале от нуля до 50°C без добавления поверхностно-активных веществ или органических полимеров.

Дополнительно цель настоящего изобретения заключалась в предоставлении хелатирующих агентов, которые проявляют улучшенную устойчивость по отношению к сильным основаниям, таким как твердый гидроксид калия или твердый гидроксид натрия. Дополнительно цель настоящего изобретения заключалась в предоставлении способа изготовления высококонцентрированных водных растворов хелатирующих агентов, таких как MGDA, которые являются стабильными при температурах в интервале от нуля до 50°C. Ни подобный способ, ни подобный водный раствор не будут требовать применения добавок, которые отрицательно влияют на свойства соответствующего хелатирующего агента. В частности, ни органические полимеры, ни соли органических кислот не будут необходимыми для стабилизации таких растворов.

Соответственно обнаружены смеси, определенные во введении, которые можно преобразовать в водные растворы, которые решают приведенные выше проблемы. Смеси согласно изобретению, определенные во введении, проявляют улучшенную растворимость в воде по сравнению с рацемической смесью MGDA, и почти такую же или такую же или предпочтительно улучшенную растворимость в воде по сравнению с чистым L-энантиомером MGDA, но их легче изготавливать.

Компоненты смесей согласно изобретению будут объяснены более подробно ниже.

Смеси согласно изобретению содержат

(A) от 90 до 99,9 масс. %. предпочтительно от 95 до 99,5 масс. % смеси L- и D-энантиомеров метилглициндиуксусной кислоты (MGDA) или их соответствующих моно-, ди- или трицелочных солей или солей моно-, ди- или триаммония, причем указанная смесь содержит преимущественно соответствующий L-энантиомер с энантиомерным избытком (ee) в интервале от 10 до 99%, далее в этом описании также упоминаемый как “комплексообразователь (A)” или “компонент (A)” или кратко “(A)”,

(B) в общем от 0,1 до 10 масс. %, предпочтительно от 0,5 до 5 масс. % производного диуксусной кислоты по меньшей мере одной аминокислоты, выбираемой из валина, лейцина, изолейцина и тирозина, в виде свободных кислот или соответствующих моно-,

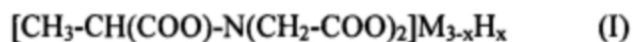
ди- или трищелочных солей или солей моно-, ди- или триаммония, далее в этом документе также упоминаемых как “комплексообразователь (B)” или “компонент (B)” или кратко “(B)”,

причем проценты относятся к сумме (A) и (B).

5 В предпочтительном варианте выполнения смеси согласно изобретению содержат от 90 до 99,9 масс. %, предпочтительно от 95 до 99,5 масс. % смеси L- и D-энантиомеров метилглициндиуксусной кислоты (MGDA) и в общем от 0,1 до 10 масс. %, предпочтительно от 0,5 до 5 масс. % смеси энантиомеров валиндиуксусной кислоты или в каждом случае соответствующих моно-, ди- или трищелочных солей или солей
10 моно-, ди- или триаммония.

Термин соли аммония, который применяется в настоящем изобретении, относится к солям по меньшей мере с одним катионом, который несет атом азота, который является постоянно или временно кватернизованным. Примеры катионов, которые несут по
15 меньшей мере один атом азота, который является постоянно кватернизованным, включают тетраметиламмоний, тетраэтиламмоний, диметилдиэтиламмоний и n-C₁₀-C₂₀-алкилтриметиламмоний. Примеры катионов, которые несут по меньшей мере один атом азота, который является временно кватернизованным, включают
20 протонированные амины и аммиак, такие как монометиламмоний, диметиламмоний, триметиламмоний, моноэтиламмоний, диэтиламмоний, триэтиламмоний, n-C₁₀-C₂₀-алкилдиметиламмоний, 2-гидроксиэтиламмоний, бис(2-гидроксиэтил)аммоний, трис(2-гидроксиэтил)аммоний, N-метил 2-гидроксиэтиламмоний, N,N-диметил-2-гидроксиэтиламмоний и особенно NH₄⁺.

В одном варианте выполнения настоящего изобретения компонентом (A) является
25 смесь L- и D-энантиомеров молекул общей формулы (I)



в которой

x находится в интервале от нуля до 0,5, предпочтительно от нуля до 0,25,

30 M выбирают из аммония, замещенного или незамещенного, и калия и натрия и их смесей, предпочтительно натрия.

Предпочтительными компонентами (A) являются трищелочные соли MGDA, такие как трикалиевые соли, и даже более предпочтительными являются тринатриевые соли.

В одном варианте выполнения настоящего изобретения энантиомерный избыток соответствующего L-энантиомера компонента (A) находится в интервале от 10 до 99%,
35 предпочтительно в интервале от 12,5 до 85% и даже более предпочтительно вплоть до 75%.

В вариантах выполнения, где компонент (A) содержит два или более соединений, ее относится к энантиомерному избытку всех L-энантиомеров, присутствующих в
40 компоненте (A), по сравнению со всеми D-изомерами в компоненте (A). Например, в случаях, в которых присутствует смесь ди- и тринатриевой соли MGDA, ее относится к сумме динатриевой соли и тринатриевой соли L-MGDA по отношению к сумме динатриевой соли и тринатриевой соли D-MGDA.

Энантиомерный избыток определяют измерением поляризации (поляриметрией) или
45 предпочтительно хроматографией, например, посредством ВЭЖХ с хиральной колонной, например, с одним или более циклодекстринами в качестве неподвижной фазы. Предпочтительно определение ее посредством ВЭЖХ с неподвижной оптически активной аммониевой солью, такой как D-пеницилламин.

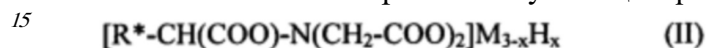
Компонент (B) выбирают из производных диуксусной кислоты по меньшей мере

одной аминокислоты, выбираемой из валина, лейцина, изолейцина и тирозина, в виде свободных кислот или соответствующих моно-, ди- или трищелочных солей или солей моно-, ди- или триаммония. Термин “производные диуксусной кислоты” относится к производным $N(CH_2COO)_2$ соответствующих аминокислот.

5 Компонент (В) может присутствовать в виде рацемической смеси или предпочтительно в форме смеси энантиомеров, в которой доминирует L-энантиомер, например, с энантиомерным избытком в интервале от 5 до 95%, более предпочтительно от 15 до 90%.

10 Компонент (В) может присутствовать в виде свободной соли или соответствующих солей, причем предпочтительны соли щелочных металлов. В предпочтительных вариантах выполнения степень нейтрализации компонента (А) и компонента (В) является одинаковой или приблизительно одинаковой.

В одном варианте выполнения настоящего изобретения компонентом (А) является смесь L- и D-энантимеров молекул общей формулы (II)



в которой

x находится в интервале от нуля до 0,5, предпочтительно от нуля до 0,25,

R* выбирают из $-CH(CH_3)_2$, $-CH_2-CH(CH_3)_2$, $-CH(CH_3)C_2H_5$, $-CH_2-OH$, $-CH_2CH_2-OH$

20 и пара- $-CH_2-C_6H_4-OH$,

M выбирают из аммония, замещенного или незамещенного, и калия и натрия и их смесей, предпочтительно натрия.

В одном варианте выполнения настоящего изобретения компонент (В) выбирают из тринатриевой соли валина.

25 В одном варианте выполнения настоящего изобретения смеси согласно изобретению могут содержать от 0,1 до 10 масс. % одной или более оптически неактивных примесей, причем по меньшей мере одну из примесей выбирают из иминодиуксусной кислоты, муравьиной кислоты, гликолевой кислоты, пропионовой кислоты, уксусной кислоты и их соответствующих солей щелочных металлов или моно-, ди- или триаммония.

30 В одном аспекте настоящего изобретения смеси согласно изобретению могут содержать менее чем 0,2 масс. % нитрилотриуксусной кислоты (НТА), предпочтительно от 0,01 до 0,1 масс. %.

35 В одном варианте выполнения настоящего изобретения смеси согласно изобретению могут дополнительно содержать от 0,1 до 3 масс. % по отношению к сумме (А) и (В), по меньшей мере одного производного диуксусной кислоты глутаминовой кислоты, аспартата, или от 0,1 до 3 масс. % производного тетрауксусной кислоты лизина или от 0,1 до 3 масс. % моноацетата пролина.

40 В одном варианте выполнения настоящего изобретения смеси согласно изобретению могут содержать одну или более оптически активных примесей. Примерами оптически активных примесей являются L-карбоксиметилаланин и его соответствующие соли моно- и дищелочных металлов, и оптически активные моно- и диамиды, которые получают в результате неполного омыления динитрилов, см. ниже. Дополнительным примером оптически активной примеси является соответствующее моно-карбоксиметильное производное (В). Предпочтительно количество оптически активных примесей находится в интервале от 0,01 до 1,5 масс. % относительно раствора смеси согласно изобретению. Даже более предпочтительно количество оптически активных примесей находится в интервале от 0,1 до 0,2 масс. %.

В одном аспекте настоящего изобретения смеси согласно изобретению могут

содержать незначительные количества катионов, отличающихся от щелочного металла или аммония. Также возможно, что незначительные количества, такие как от 0,01 до 5 мол. % всей смеси согласно изобретению на основе аниона, несут катионы щелочно-земельных металлов, такие как Mg^{2+} или Ca^{2+} , или ионы переходных металлов, такие как катионы Fe^{2+} или Fe^{3+} .

Смеси согласно изобретению проявляют очень хорошую растворимость, особенно в воде и водных растворах гидроксидов щелочных металлов. Подобную очень хорошую растворимость можно наблюдать, например, в температурном интервале от нуля до $40^{\circ}C$, в частности при комнатной температуре и/или при нуле и/или $+10^{\circ}C$.

Следовательно, другим объектом настоящего изобретения является водный раствор смеси согласно изобретению, содержащий в интервале от 43 до 70 масс. % указанной смеси согласно изобретению, предпочтительно от 45 до 65 масс. %, даже более предпочтительно от 48 до 60 масс. %. Подобные водные растворы далее в этом описании также упоминаются как растворы согласно изобретению или растворы согласно настоящему изобретению. Растворы согласно изобретению не показывают никакого осаждения или кристаллизации при добавлении затравочных кристаллов или механического напряжения при температуре окружающей среды. Растворы согласно изобретению не проявляют никакого видимого помутнения.

В предпочтительном варианте выполнения настоящего изобретения растворы согласно настоящему изобретению не содержат поверхностно-активные вещества. Не содержат поверхностно-активные вещества должно означать применительно к настоящему изобретению, что общее содержание поверхностно-активных веществ составляет 0,1 масс. % или менее относительно количества смеси согласно изобретению. В предпочтительном варианте выполнения термин "не содержат поверхностно-активные вещества" будет охватывать концентрацию в интервале от 50 частей на млн. до 0,05%, причем как частей на млн., так и % относятся соответственно к масс. частей на млн. или масс. % и относительно всего соответствующего раствора согласно изобретению.

В предпочтительном варианте выполнения настоящего изобретения растворы согласно настоящему изобретению не содержат органические полимеры. Не содержит органические полимеры должно означать применительно к настоящему изобретению, что общее содержание органических полимеров составляет 0,1 масс. % или менее относительно количества смеси согласно изобретению. В предпочтительном варианте выполнения термин "не содержит органические полимеры" будет охватывать концентрацию в интервале от 50 частей на млн. до 0,05%, причем как частей на млн., так и % относятся соответственно к масс. частей на млн. или масс. % и относительно всего соответствующего раствора согласно изобретению. Органические полимеры будут также включать органические сополимеры и будут включать полиакрилаты, полиэтиленимины и поливинилпирролидон. Органические (со)полимеры применительно к настоящему изобретению будут обладать молекулярной массой (M_w), равной 1000 г или более.

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

В одном варианте выполнения настоящего изобретения растворы согласно

изобретению имеют значение рН в интервале от 8 до 14, предпочтительно от 10,0 до 13,5.

В одном варианте выполнения настоящего изобретения растворы согласно изобретению дополнительно содержат по меньшей мере одну неорганическую основную соль, выбираемую из гидроксидов щелочных металлов и карбонатов щелочных металлов. Предпочтительными примерами являются карбонат натрия, карбонат кальция, гидроксид калия и в частности гидроксид натрия, например, от 0,1 до 1,5 масс. %. Гидроксид калия или гидроксид натрия соответственно могут получаться в результате изготовления соответствующего раствора согласно изобретению.

Кроме того, смеси согласно изобретению, а также растворы согласно изобретению, могут содержать одну или более неорганических неосновных солей, таких как, но не ограничиваясь, галогенид щелочного металла или предпочтительно сульфат щелочного металла, особенно сульфат калия или даже более предпочтительно сульфат натрия. Содержание неорганической неосновной соли может быть в интервале от 0,10 до 1,5 масс. % относительно соответствующей смеси согласно изобретению или содержания твердых веществ соответствующего раствора согласно изобретению. Даже более предпочтительно смеси согласно изобретению, а также растворы согласно изобретению, не содержат значительных количеств неорганической неосновной соли, например, в интервале от 50 частей на млн. до 0,05 масс. % относительно соответствующей смеси согласно изобретению или содержания твердых веществ соответствующего раствора согласно изобретению. Наиболее предпочтительно смеси согласно изобретению содержат от 1 до 50 масс. % частей на млн. суммы хлорида и сульфата относительно соответствующей смеси согласно изобретению. Содержание сульфата можно определить, например, гравиметрией или ионообменной хроматографией.

Кроме того, смеси согласно изобретению, а также растворы согласно изобретению проявляют преимущественное поведение, связанное с запахами, а также очень низкую тенденцию к окрашиванию, такому как пожелтение, во время хранения.

Кроме того, смеси согласно изобретению, а также растворы согласно изобретению проявляют преимущественное поведение по отношению к отбеливателям, таким как перкарбонат натрия, и смеси согласно изобретению являются менее гигроскопичными, чем рацемическая смесь MGDA. Смеси согласно изобретению образуют свободнотекучие порошки более легко, чем рацемическая смесь MGDA.

Кроме того, смеси согласно изобретению проявляют улучшенное поведение по отношению к сильным основаниям, таким как твердый гидроксид калия или твердый гидроксид натрия. При хранении в виде смеси с твердым гидроксидом калия или твердым гидроксидом натрия и позже образования смеси с водой их можно получить как прозрачные не мутные растворы с хорошим сроком хранения.

Смеси согласно изобретению можно получить смешиванием соответствующих количеств энантимерно чистых L-MGDA и D-MGDA или их соответствующих солей по меньшей мере с одним дополнительным комплексообразователем, выбранным из компонента (B). Однако изготовление энантимерно чистой D-MGDA является трудоемким, и применительно к настоящему изобретению обнаружены другие способы получения смесей согласно изобретению.

Дополнительным объектом настоящего изобретения является способ получения смесей согласно изобретению, далее в этом описании, также упоминаемом как способ согласно изобретению. Способ согласно изобретению включает стадии

(а) растворения смеси L-аланина и по меньшей мере одной дополнительной аминокислоты, выбираемой из валина, лейцина, изолейцина и тирозина, в воде или

водном растворе гидроксида щелочного металла,

(b) преобразования соответствующих растворенных аминокислот и их соответствующих солей щелочных металлов с помощью формальдегида или синильной кислоты или цианида щелочного металла в соответствующие динитрилы,

5 (c) омыления динитрилов из стадии (b) в две стадии (c1) и (c2), причем стадии (c1) и (c2) проводят при различных температурах, используя стехиометрические количества гидроксида или в избытке от 1,01 до 1,5 молей гидроксида на молярную сумму COOH групп и нитрильных групп динитрила из стадии (b).

Способ согласно изобретению будет описан ниже более подробно.

10 Валин, лейцин, изолейцин или тирозин каждый можно применять в виде рацемических смесей или в виде энантимерно обогащенных смесей или в виде энантимерно чистых L-аминокислот.

На стадии (a) способа согласно изобретению смесь L-аланина и по меньшей мере одной дополнительной аминокислоты, выбранной из валина, лейцина, изолейцина и тирозина, растворяют в воде или водном растворе гидроксида щелочного металла в 15 форме чистых кислот или в виде частично нейтрализованных кислот. L-аланин применительно к настоящему изобретению относится или к чистому L-аланину с неопределяемыми количествами D-аланина или к смесям энантимеров L-аланина и D-аланина, причем энантимерный избыток составляет по меньшей мере 96%, 20 предпочтительно по меньшей мере 98%. Чем чище энантиомер L-аланина, тем лучше проведение рацемизации на стадии (c) способа согласно изобретению.

В одном варианте выполнения настоящего изобретения смеси из L-аланина и по меньшей мере одной L-аминокислоты, выбранной из валина, лейцина, изолейцина и тирозина, можно получить смешиванием таких аминокислот в желательных количествах 25 в отсутствии или присутствии воды.

В альтернативном варианте выполнения настоящего изобретения смеси из L-аланина и по меньшей мере одной L-аминокислоты, выбранной из валина, лейцина, изолейцина и тирозина, можно получить синтезом L-аланина в присутствии по меньшей мере одной или более бактерий с последующим разложением указанных бактерий и гидролизом 30 соответствующего белкового остатка указанных бактерий.

Из гидроксидов щелочных металлов предпочтительным является гидроксид калия и даже более предпочтительным гидроксид натрия. Также допустимы смеси гидроксидов двух или более различных щелочных металлов, например, смеси гидроксида натрия и гидроксида калия.

35 Для осуществления стадии (a) способа согласно изобретения возможны различные способы. Возможно получить твердую смесь L-аланина и соли щелочного металла L-аланина по меньшей мере одной дополнительной аминокислоты, выбранной из валина, лейцина, изолейцина и тирозина, и затем растворить смесь, полученную таким образом, в воде с последующим добавлением валина, лейцина, изолейцина и тирозина. Тем не 40 менее предпочтительно суспендировать L-аланин в воде и затем добавлять требуемое количество гидроксида щелочного металла в виде твердого вещества или в виде водного раствора.

В одном варианте выполнения настоящего изобретения стадию (a) способа согласно изобретению проводят при температуре в интервале от 5 до 70°C, предпочтительно в 45 интервале от 15 до 60°C. Во время осуществления стадии (a) во многих случаях можно наблюдать повышение температуры, особенно при выборе варианта выполнения суспендирования L-аланина и по меньшей мере одной дополнительной аминокислоты, выбранной из валина, лейцина, изолейцина и тирозина, в воде и затем добавлять

требуемое количество гидроксида щелочного металла в виде твердого вещества или в виде водного раствора.

Из стадии (а) будет получен водный раствор смеси L-аланина и по меньшей мере одной дополнительной аминокислоты, выбранной из валина, лейцина, изолейцина и тирозина, и соответствующих солей щелочных металлов.

В одном варианте выполнения стадии (а) получен водный раствор смеси в интервале от 10 до 50 мол. % L-аланина (свободной кислоты) и от 50 до 90 мол. % L-аланина (соли щелочного металла) и соответствующей дозировки по меньшей мере одной дополнительной аминокислоты, выбранной из валина, лейцина, изолейцина и тирозина, и соответствующей соли. Особенно предпочтительными являются смеси от 23 до 27 мол. % L-аланина (свободной кислоты) и от 63 до 67 мол. % соли щелочного металла L-аланина и по меньшей мере одной дополнительной аминокислоты, выбранной из валина, лейцина, изолейцина и тирозина. Раствор, полученный в соответствии со стадией (а), далее в этом описании также упоминается как "раствор аминокислот".

Предпочтительно раствор аминокислот может иметь общее содержание твердых веществ в интервале от 10 до 35%. Предпочтительно подобный водный раствор смеси L-аланина и его соответствующей соли щелочного металла может иметь значение pH в интервале от 6 до 12.

Предпочтительно раствор аминокислот содержит менее чем 0,5 масс. % примесей, отличающихся от D-аланина и его соответствующей соли щелочного металла, причем процент основан на общем содержании твердых веществ водного раствора. Подобные возможные примеси могут представлять собой одну или более солей магния или кальция неорганических кислот. Ничтожно малыми количествами примесей, возникающих от L-аланина или примененной воды, следует пренебречь в дополнительном контексте с настоящим изобретением.

На стадии (b) способа согласно изобретению проводят двойной синтез Штрекера посредством обработки раствора аминокислот формальдегидом и синильной кислотой или цианидом щелочного металла. Двойной синтез Штрекера можно провести добавлением к раствору аминокислот цианида щелочного металла или смеси синильной кислоты и цианида щелочного металла или предпочтительно синильной кислоты и формальдегида. Указанное добавление формальдегида и цианида щелочного металла или предпочтительно синильной кислоты можно осуществлять в одну или более порций. Формальдегид можно добавлять в виде газа или в виде раствора формалина или в виде параформальдегида. Предпочтительно добавление формальдегида в виде от 30 до 35 масс. % водного раствора.

В частном варианте выполнения настоящего изобретения стадию (b) способа согласно изобретению проводят при температуре в интервале от 20 до 80°C, предпочтительно от 35 до 65°C.

В одном варианте выполнения настоящего изобретения стадию (b) способа согласно изобретению проводят при постоянной температуре в приведенном выше интервале. В другом варианте выполнения стадию (b) способа согласно изобретению проводят с применением температурного профиля, например, начиная реакцию при 40°C и затем давая возможность перемешивания реакционной смеси при 50°C.

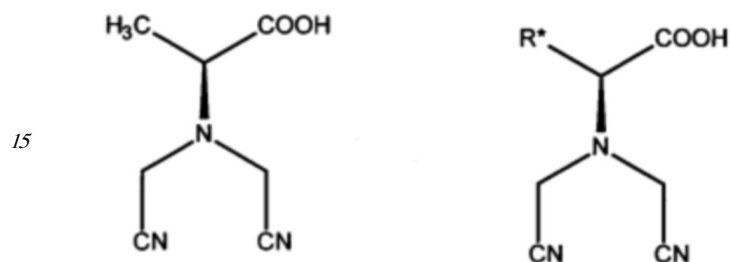
В одном варианте выполнения настоящего изобретения стадию (b) способа согласно изобретению проводят при повышенном давлении, например, от 1,01 до 6 бар. В другом варианте выполнения стадию (b) способа согласно изобретению проводят при нормальном давлении (1 бар).

В одном варианте выполнения настоящего изобретения стадию (b) способа согласно

изобретению проводят при постоянном значении рН, и добавляют основание или кислоту для сохранения постоянным значения рН. Однако предпочтительно, чтобы значение рН во время стадии (b) уменьшалось, и не добавляли ни основание, ни кислоту, необязательно отличающиеся от HCN. В таких вариантах выполнения в конце стадии (b) значение рН может упасть до от 2 до 4.

Стадию (b) можно осуществлять в любом типе реакционного сосуда, который дает возможность оперировать с синильной кислотой. Подходящими являются, например, колбы, корпусные реакторы с мешалкой и каскады двух или более корпусных реакторов с мешалками.

Из стадии (b) будет получен водный раствор смеси L-энантиомеров, динитрилов приведенных ниже формул



и их соответствующие соли щелочных металлов, кратко также упоминаемые соответственно как “динитрилы” или “динитрилы солей щелочных металлов”.

На стадии (c) динитрилы омыляют в две стадии (c1) и (c2) при различных температурах с использованием стехиометрических количеств гидроксида или избытка от 1,01 до 1,5 молей гидроксида на молярную сумму групп COOH и нитрильных групп динитрилов, предпочтительно от 1,01 до 1,2 молей.

Различные температуры означают применительно к стадии (c), что средняя температура стадии (c1) отличается от средней температуры стадии (c2). Предпочтительно стадию (c1) осуществляют при температуре ниже, чем стадию (c2). Даже более предпочтительно, стадию (c1) осуществляют при средней температуре, которая по меньшей мере на 20°C выше, чем средняя температура стадии (c1). В некоторых вариантах выполнения стадию (c2) осуществляют при средней температуре, которая по меньшей мере на 100°C выше, чем средняя температура стадии (c1). Гидроксид применительно к стадии (c) относится к гидроксиду щелочного металла, предпочтительно гидроксиду калия или смесям гидроксида калия и гидроксида натрия и даже более предпочтительно к гидроксиду натрия.

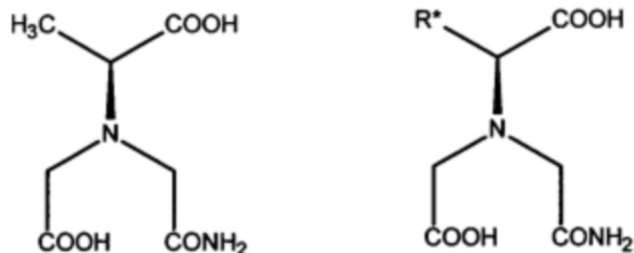
Стадию (c1) можно начать добавлением раствора нитрилов (b) к водному раствору гидроксида щелочного металла или добавлением водного раствора гидроксида щелочного металла к раствору нитрилов (b). В другом варианте выполнения раствор, полученный в результате стадии (b), и водный раствор гидроксида щелочного металла вводят в сосуд одновременно.

При вычислении стехиометрических количеств гидроксида, который добавляют на стадии (c1), сумму групп COOH и нитрильных групп из общего теоретического количества динитрилов умножают на 3 и вычитают количества щелочи, уже присутствующие из стадии (a) и необязательно стадии (b).

Стадию (c1) можно осуществлять при температуре в интервале от 20 до 80°C, предпочтительно от 40 до 70°C. Применительно к стадии (c1) “температура” относится к средней температуре.

В результате стадии (c1) можно получить водный раствор соответствующих диамидов и их соответствующих солей щелочных металлов, причем M является щелочным

металлом. Указанный раствор может также содержать L-MGDA и соответствующий моноамид и/или его соль моно- или дищелочного металла.



Стадию (с2) можно осуществлять при температуре в интервале от 80 до 200°C, предпочтительно от 175 до 195°C. Применительно к стадии (с2) “температура” относится к средней температуре.

В одном варианте выполнения настоящего изобретения стадия (с2) имеет среднее время пребывания в интервале от 5 до 180 минут.

В предпочтительных вариантах выполнения более высокий температурный интервал стадии (с2), такой как от 190 до 200°C, объединяют с коротким временем пребывания, таким как от 15 до 25 минут, или средний интервал температурного интервала стадии (с2), такой как от 175°C до 180°C, объединяют с более длительным временем пребывания, таким как от 25 до 60 минут, или конкретную температуру, такую как 185°C, объединяют со средним временем пребывания, таким как от 20 до 45 минут, или температуру в интервале от 80 до 110°C с временем пребывания в интервале от 4 до 10 часов.

В одном варианте выполнения настоящего изобретения стадию (с1) проводят при температуре в интервале от 20 до 80°C и стадию (с2) проводят при температуре в интервале от 80 до 200°C, причем температура на стадии (с2) выше, чем на стадии (с1). Таким образом, возможно осуществлять стадию (с1) при температуре в интервале от 20 до 60°C и стадию (с2) при температуре в интервале от 80 до 200°C, предпочтительно от 85 до 120°C. Также возможно осуществлять стадию (с1) при температуре в интервале от 60 до 80°C и стадию (с2) при температуре в интервале от 110°C до 200°C, предпочтительно до 190°C.

Стадию (с2) можно осуществлять в том же реакторе, что и стадию (с1), или - в случае непрерывного процесса - в другом реакторе.

В одном варианте выполнения настоящего изобретения стадию (с2) проводят с избытком основания от 1,01 до 1,2 молей гидроксида на моль нитрильной группы.

В зависимости от типа реактора, в котором осуществляют стадию (с2), такого как реактор идеального вытеснения, среднее время пребывания можно заменить на время пребывания.

В одном варианте выполнения настоящего изобретения стадию (с1) проводят в корпусном реакторе с непрерывным перемешиванием и стадию (с2) проводят во втором корпусном реакторе с непрерывным перемешиванием. В предпочтительном варианте выполнения стадию (с1) проводят в корпусном реакторе с непрерывным перемешиванием и стадию (с2) проводят в реакторе идеального вытеснения, таком как трубчатый реактор.

В одном варианте выполнения настоящего изобретения стадию (с1) способа согласно изобретению проводят при повышенном давлении, например, от 1,05 до 6 бар. В другом варианте выполнения стадию (с1) способа согласно изобретению проводят при нормальном давлении.

Особенно в вариантах выполнения, в которых стадию (с2) проводят в реакторе идеального вытеснения, стадию (с2) можно проводить при повышенном давлении, таком как от 1,5 до 40 бар, предпочтительно по меньшей мере 20 бар. Повышенное

давление можно достичь с помощью насоса или посредством повышения автогенного давления.

Предпочтительно условия давления стадий (с1) и (с2) объединяют таким образом, чтобы стадию (с2) проводить при более высоком давлении, чем стадию (с1).

5 Во время стадии (с2) происходит частичная рацемизация. Не желая связи ни с какой теорией предполагают, что рацемизация протекает на стадии приведенного выше L-диамида или L-MGDA, и на стадии диамида или полученного комплексобразователя, выбранного из производных диуксусной кислоты по меньшей мере одной аминокислоты, выбранной из валина, лейцина, изолейцина и тирозина.

10 В одном варианте выполнения настоящего изобретения способ согласно изобретению может включать в себя дополнительные стадии, отличающиеся от стадий (а), (b) и (с), раскрытых выше. Подобными дополнительными стадиями могут быть, например, одна или более стадий обесцвечивания, например, с помощью активированного углерода или с помощью пероксида, такого как H_2O_2 .

15 Дополнительной стадией, отличающейся от стадии (а), (b) или (с), которую предпочтительно проводят после стадии (с2), является очистка с помощью азота или пара для удаления аммиака. Указанную очистку можно проводить при температурах в интервале от 90 до 110°C. Посредством очистки азотом или воздухом из раствора, полученного таким образом можно удалять воду. Очистку предпочтительно проводят при давлении ниже нормального давления, таком как от 650 до 950 мбар.

20 В вариантах выполнения, в которых желателен раствор согласно изобретению, раствор, полученный в результате стадии (с2), сразу же охлаждают и необязательно концентрируют частичным удалением воды. Если требуются сухие образцы смесей согласно изобретению, воду можно удалить высушиванием распылением или грануляцией распылением.

Способ согласно изобретению можно проводить как периодический процесс или как полунепрерывный процесс или непрерывный процесс.

30 Дополнительным объектом настоящего изобретения является применение смеси согласно изобретению или раствора согласно изобретению для изготовления композиций моющих средств для стирки или композиций моющих средств для очистителей. Дополнительным объектом является способ изготовления моющих средств для стирки или композиций моющих средств для очистителей посредством применения смеси согласно изобретению или раствора согласно изобретению. В зависимости от того, желательна ли смешивание в водном составе или в сухом состоянии, и в зависимости от того, желательна ли жидкая или твердая композиция моющего средства, можно применять водный раствор согласно изобретению или смесь изомеров согласно изобретению. Смешивание можно осуществлять известными способами.

35 В частности, когда смешивание проводят с раствором согласно изобретению для получения твердых композиций моющих средств для стирки или твердых композиций моющих средств для очистителей, подобное применение является предпочтительным, так как оно дает возможность добавлять только пониженные количества воды, которую позже удаляют, и оно предоставляет большую универсальность, так как не присутствуют никакие дополнительные ингредиенты, такие как полимер, поверхностно-активные вещества или соли, которые в других случаях понижают универсальность произведенных моющих средств.

40 В одном варианте выполнения настоящего изобретения водные растворы согласно изобретению можно применять как таковые для изготовления композиций моющих средств для стирки или для композиций моющих средств для очистителей. В других

вариантах выполнения водные растворы согласно изобретению можно применять в полностью или предпочтительно частично нейтрализованной форме для изготовления композиций моющих средств для стирки или для композиций моющих средств для очистителей. В одном варианте выполнения водные растворы согласно изобретению можно применять в полностью или предпочтительно частично нейтрализованной форме для изготовления композиций моющих средств для стирки или для композиций моющих средств для очистителей, причем указанную нейтрализацию осуществляют неорганической кислотой (минеральной кислотой). Предпочтительные неорганические кислоты выбирают из H_2SO_4 , HCl и H_3PO_4 . В других вариантах выполнения водные растворы согласно изобретению можно применять в полностью или предпочтительно частично нейтрализованной форме для изготовления композиций моющих средств для стирки или для композиций моющих средств для очистителей, причем указанную нейтрализацию осуществляют органической кислотой. Предпочтительные органические кислоты выбирают из CH_3SO_3H , уксусной кислоты, пропионовой кислоты и лимонной кислоты.

Применительно к настоящему изобретению термин “композиция моющего средства для очистителей” включает очистители для бытового и промышленного применения и для применения в организациях. Термин “композиция моющего средства для очистителей” включает композиции для мытья посуды, особенно ручного мытья посуды и автоматизированного мытья посуды и мытья утвари, и композиции для очистки твердых поверхностей, такие как, но не ограничиваясь ими, композиции для очистки ванных комнат, очистки кухни, очистки полов, удаление накипи из трубопроводов, очистку окон, очистку машин, включая очистку грузовых машин, кроме того, очистку открытого оборудования, безразборную очистку, очистку металлов, дезинфицирующую очистку, очистку сельскохозяйственных объектов, очистку под высоким давлением, а не композиции моющих средств для стирки.

Применительно к настоящему изобретению и до тех пор, пока ясно не указано иначе, проценты применительно к ингредиентам композиций моющих средств для стирки представляют собой массовые проценты и относятся к общему содержанию твердых веществ соответствующей композиции моющего средства для стирки. Применительно к настоящему изобретению и до тех пор, пока ясно не указано иначе, проценты применительно к ингредиентам композиций моющих средств для очистителей представляют собой массовые проценты и относятся к общему содержанию твердых веществ соответствующей композиции моющего средства для очистителя.

В одном варианте выполнения настоящего изобретения композиции моющих средств для стирки согласно настоящему изобретению могут содержать в интервале от 1 до 30 масс. % смеси согласно изобретению. Проценты относятся к общему содержанию твердых веществ соответствующей композиции моющего средства для стирки.

В одном варианте выполнения настоящего изобретения композиции моющих средств для очистителей согласно настоящему изобретению могут содержать в интервале от 1 до 50 масс. % смеси согласно изобретению, предпочтительно от 5 до 40 масс. % и даже более предпочтительно от 10 до 25 масс. %. Проценты относятся к общему содержанию твердых веществ соответствующей композиции моющего средства для бытового применения.

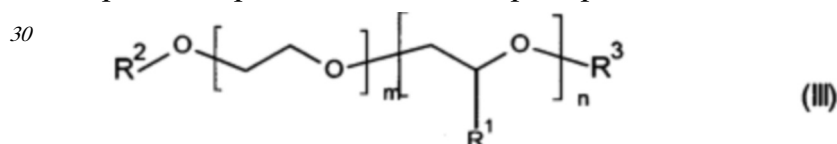
Особенно преимущественные композиции моющих средств для стирки или композиции моющих средств для очистителей, особенно для бытового применения, могут содержать один или более комплексообразователей, отличающихся от MGDA. Преимущественные композиции моющих средств для очистителей и преимущественные композиции моющих

средств для стирки могут содержать один или более комплексообразователей (применительно к настоящему изобретению также упоминаемые как секвестранты), отличающиеся от смеси согласно настоящему изобретению. Примерами секвестрантов, отличающихся от смеси согласно настоящему изобретению, являются GLDA, IDS (иминодисукцинат), IDA (иминодиацетат), цитрат, производные фосфоновой кислоты, например, динатриевая соль гидроксиэтан-1,1-дифосфоновой кислоты ("HEDP"), и полимеры с образующими комплексы группами, такие как, например, полиэтиленимин, в котором от 20 до 90 мол. % атомов N несут по меньшей мере одну группу CH_2COO^- , 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 факту, что наличие фосфатов поднимает экологические проблемы, предпочтительно, чтобы преимущественные композиции моющих средств для очистителей и преимущественные композиции моющих средств для стирки не содержали фосфатов. "Не содержит фосфатов" следует понимать применительно к настоящему изобретению, как означающее, что содержание фосфата и полифосфата, определенное гравиметрией, в сумме составляет в интервале от 10 частей на млн. до 0,2 масс. %.

Преимущественные композиции моющих средств для очистителей и преимущественные композиции моющих средств для стирки могут содержать одно или более поверхностно-активных веществ, предпочтительно одно или более неионогенных поверхностно-активных веществ.

Предпочтительными неионогенными поверхностно-активными веществами являются алкоксилированные спирты, ди- и мультиблочные сополимеры этиленоксида и пропиленоксида и продукты взаимодействия сорбита с этиленоксидом или пропиленоксидом, алкилполигликозиды (APG), смешанные простые гидроксиалкильные эфиры и аминоксиды.

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



в которой переменные определяются следующим образом:

R^1 является одинаковым или различным и выбирается из водорода и линейного C_1 - C_{10} -алкила, предпочтительно в каждом случае одинаково, и этила и особенно предпочтительно водорода или метила,

R^2 выбирают из C_8 - C_{22} -алкила, разветвленного или линейного, например, $\text{n-C}_8\text{H}_{17}$, $\text{n-C}_{10}\text{H}_{21}$, $\text{n-C}_{12}\text{H}_{25}$, $\text{n-C}_{14}\text{H}_{29}$, $\text{n-C}_{16}\text{H}_{33}$ или $\text{n-C}_{18}\text{H}_{37}$,

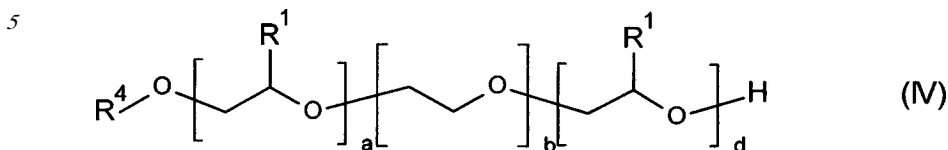
R^3 выбирают из C_1 - C_{10} -алкила, метила, этила, n -пропила, изопропила, n -бутила, изобутила, втор-бутила, трет-бутила, n -пентила, изопентила, втор-пентила, неопентила, 1,2-диметилпропила, изоамила, n -гексила, изогексила, втор-гексила, n -гептила, n -октила, 2-этилгексила, n -нонила, n -децила или изодецила,

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

В одном варианте выполнения соединения общей формулы (III) могут быть блок-

сополимерами или статистическими сополимерами, причем предпочтение отдается блок-сополимерам.

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



в которой переменные определяются следующим образом:

10 R^1 является одинаковым или различным и выбирается из водорода и линейного C_1 - C_{10} -алкила, предпочтительно в каждом случае одинакового, и этила и особенно предпочтительно водорода или метила,

R^4 выбирают из C_6 - C_{20} -алкила, разветвленного или линейного, в частности, $n\text{-C}_8\text{H}_{17}$,
15 $n\text{-C}_{10}\text{H}_{21}$, $n\text{-C}_{12}\text{H}_{25}$, $n\text{-C}_{13}\text{H}_{27}$, $n\text{-C}_{15}\text{H}_{31}$, $n\text{-C}_{14}\text{H}_{29}$, $n\text{-C}_{16}\text{H}_{33}$, $n\text{-C}_{18}\text{H}_{37}$,

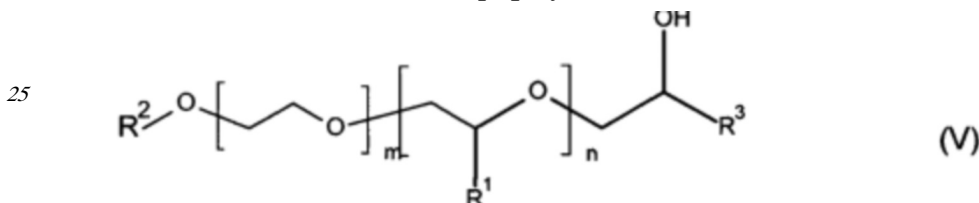
a является числом в интервале от нуля до 10, предпочтительно от 1 до 6,

b является числом в интервале от 1 до 80, предпочтительно от 4 до 20,

d является числом в интервале от нуля до 50, предпочтительно от 4 до 25.

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

Предпочтительными примерами смешанных простых гидроксиалкильных эфиров являются соединения общей формулы (V)



в которой переменные определяются следующим образом:

30 R^1 является одинаковым или различным и выбирается из водорода и линейного C_1 - C_{10} -алкила, предпочтительно в каждом случае одинакового, и этила и особенно предпочтительно водорода или метила,

R^2 выбирают из C_8 - C_{22} -алкила, разветвленного или линейного, например, $\text{изо-}C_{11}\text{H}_{23}$,
35 $\text{изо-}C_{13}\text{H}_{27}$, $n\text{-C}_8\text{H}_{17}$, $n\text{-C}_{10}\text{H}_{21}$, $n\text{-C}_{12}\text{H}_{25}$, $n\text{-C}_{14}\text{H}_{29}$, $n\text{-C}_{16}\text{H}_{33}$ или $n\text{-C}_{18}\text{H}_{37}$,

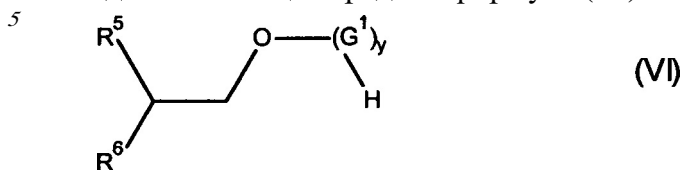
R^3 выбирают из C_1 - C_{18} -алкила, метила, этила, n -пропила, изопропила , n -бутила, изобутила , втор-бутила , трет-бутила , n -пентила, изопентила , втор-пентила , неопентила ,
40 $1,2\text{-диметилпропила}$, изоамила , n -гексила, изогексила , втор-гексила , n -гептила, n -октила, 2-этилгексила , n -нонила, n -децила, изодецила , n -додецила, n -тетрадецила, n -гексадецила и n -октадецила.

Целые числа m и n находятся в интервале от нуля до 300, где сумма n и m составляет по меньшей мере один, предпочтительно в интервале от 5 до 50. Предпочтительно, m находится в интервале от 1 до 100 и n находится в интервале от 0 до 30.

45 Соединения общих формул (IV) и (V) могут быть блок-сополимерами или статистическими сополимерами, причем предпочтение отдается блок-сополимерам.

Дополнительные применимые неионогенные поверхностно-активные вещества выбирают из ди- и мультиблочных сополимеров, состоящих из этиленоксида и пропиленоксида. Дополнительные применимые неионогенные поверхностно-активные

вещества выбирают из этоксилированных или пропоксилированных сложных эфиров сорбита. Также применимы аминоксиды или алкилполигликозиды, особенно линейные C₄C₁₆-алкилполиглюкозиды и разветвленные C₈-C₁₄-алкилполигликозиды, такие как соединения общей средней формуле (VI).



10 в которой:

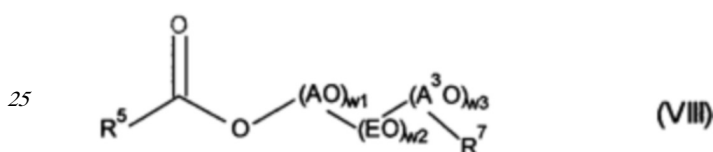
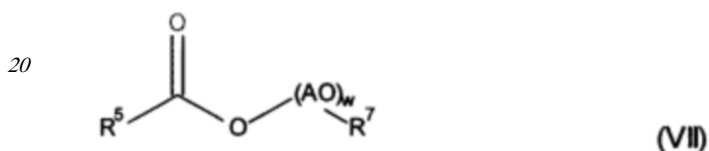
R⁵ представляет собой C₁-C₄-алкил, в частности этил, n-пропил или изопропил,

R⁶ представляет собой -(CH₂)₂-R⁵,

15 G¹ выбирают из моносахаридов с 4-6 атомами углерода, особенно из глюкозы и ксилозы,

у в интервале от 1,1 до 4, причем у является средним числом.

Дополнительными примерами неионогенных поверхностно-активных веществ являются соединения общей формулы (VII) и (VIII)



АО выбирают из этиленоксида, пропиленоксида и бутиленоксида,

ЕО представляет собой этиленоксид, CH₂CH₂-О,

30 R⁷ выбирают из C₈-C₁₈-алкилов, разветвленных или линейных

A³O выбирают из пропиленоксида и бутиленоксида,

w является числом в интервале от 15 до 70, предпочтительно от 30 до 50,

w₁ и w₃ являются числами в интервале от 1 до 5, и

w₂ является числом в интервале от 13 до 35.

35 Обзор применимых дополнительных неионогенных поверхностно-активных веществ можно найти в EP-A 0851023 и в DE-A 19819187.

Также могут присутствовать смеси двух различных неионогенных поверхностно-активных веществ.

40 Другие поверхностно-активные вещества, которые могут присутствовать, выбирают из амфотерных (цвиттерионных) поверхностно-активных веществ и анионных поверхностно-активных веществ и их смесей.

45 Примерами амфотерных поверхностно-активных веществ являются такие, которые несут положительный и отрицательный заряд в одной и той же молекуле в условиях применения. Предпочтительными примерами амфотерных поверхностно-активных веществ являются так называемые поверхностно-активные вещества на основе бетаинов. Многие примеры поверхностно-активных веществ на основе бетаинов несут один кватернизованный атом азота и одну группу карбоновой кислоты на молекулу. Особенно предпочтительным примером амфотерных поверхностно-активных веществ

является кокаמידопропилбетаин (лаураמידопропилбетаин).

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



в которой R^{10} , R^8 и R^9 выбирают независимо друг от друга из алифатических, циклоалифатических или C_2 - C_4 -алкилен C_{10} - C_{20} -алкиламидофрагментов.

Предпочтительно R^{10} выбирают из C_8 - C_{20} -алкила или C_2 - C_4 -алкилен C_{10} - C_{20} -алкиламидо и R^8 и R^9 оба представляют собой метил.

Особенно предпочтительным примером является лаурилдиметиламинооксид, иногда также называемый лаураминоксидом. Дополнительным особенно предпочтительным примером является кокамидилпропилдиметиламинооксид, иногда также называемый кокаמידопропиламинооксидом.

Примерами применимых анионных поверхностно-активных веществ являются соли щелочных металлов и аммония C_8 - C_{18} -алкилсульфатов, сульфатов простых полиэфиров C_8 - C_{18} жирных спиртов, сложных полуэфиров серной кислоты этоксилированных C_4 - C_{12} -алкилфенолов (этоксилирование: от 1 до 50 молей этиленоксида/моль), сложных алкильных эфиров C_{12} - C_{18} сульфо жирных кислот, например, сложных металльных эфиров C_{12} - C_{18} сульфо жирных кислот, кроме того, C_{12} - C_{18} -алкилсульфоновых кислот и C_{10} - C_{18} -алкиларилсульфоновых кислот. Предпочтение отдается солям щелочных металлов упомянутых выше соединений, особенно предпочтительно натриевым солям.

Дополнительными примерами применимых анионных поверхностно-активных веществ являются мыла, например, натриевые или калиевые соли стеариновой кислоты, олеиновой кислоты, пальмитиновой кислоты, карбоксилаты простых эфиров и фосфаты простых алкильных эфиров.

Предпочтительно композиции моющих средств для стирки содержат по меньшей мере одно анионное поверхностно-активное вещество.

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

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

В предпочтительном варианте выполнения композиции моющих средств для очистителей и особенно композиции для автоматизированного мытья посуды не содержат никакого анионного поверхностно-активного вещества.

Композиции моющих средств для очистителей и композиции моющих средств для стирки могут содержать по меньшей мере один отбеливающий агент, также упоминаемый как отбеливатель. Отбеливающие агенты можно выбирать из хлорных отбеливателей и пероксидных отбеливателей, и пероксидный отбеливатель можно выбирать из неорганических пероксидных отбеливателей и органических пероксидных отбеливателей. Предпочтительными являются неорганические пероксидные

отбеливатели, выбираемые из перкарбоната щелочного металла, пербората щелочного металла и персульфата щелочного металла.

В твердых композициях моющих средств согласно изобретению для очистки твердых поверхностей и в твердых композициях моющих средств согласно изобретению для стирки перкарбонаты щелочных металлов, и особенно перкарбонаты натрия, применяют предпочтительно в покрытой форме. Подобные покрытия могут быть органической или неорганической природы. Примерами являются глицерин, сульфат натрия, силикат, карбонат натрия и комбинации по меньшей мере двух вышеперечисленных, например, комбинации карбоната натрия и сульфата натрия.

Примерами органических пероксидных отбеливателей являются органические перкарбонатовые кислоты, особенно органические перкарбонатовые кислоты.

Применимыми содержащими хлор 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.

Композиции моющих средств для очистителей и композиции моющих средств для стирки могут содержать, например, в интервале от 3 до 10 масс. % содержащего хлор отбеливателя.

Композиции моющих средств для очистителей и композиции моющих средств для стирки могут содержать один или более катализаторов отбеливания. Катализаторы отбеливания можно выбирать из повышающих отбеливание солей переходных металлов или комплексов переходных металлов, таких как, например, комплексы марганец-, железо-, кобальт-, рутений- или молибден-сален или карбонильные комплексы. Также в качестве катализаторов отбеливания можно применять комплексы марганца, железа, кобальта, рутения, молибдена, титана, ванадия и меди с содержащими азот триподными лигандами, а также комплексы кобальт-, железо-, медь- и рутений-амин.

Композиции моющих средств для очистителей и композиции моющих средств для стирки могут содержать один или более активаторов отбеливания, например, соли ацетонитрила N-метилморфолиния (соли "ММА"), соли ацетонитрила триметиламмония, N-ацелимиды, такие как, например, N-нонаноилсукцинимид, 1,5-диацетил-2,2-диоксогексагидро-1,3,5-триазин ("DADHT") или четвертичные нитрильные соли аммония (соли ацетонитрила триметиламмония).

Дополнительными примерами применимых активаторов отбеливания являются тетраацетилэтилендиамин (ТАЕД) и тетраацетилгексилендиамин.

Композиции моющих средств для очистителей и композиции моющих средств для стирки могут содержать один или более ингибиторов коррозии. В настоящем случае это следует понимать, как включающие такие соединения, которые ингибируют коррозию металла. Примерами применимых ингибиторов коррозии являются триазолы, в частности бензотриазолы, бисбензотриазолы, аминотриазолы, алкиламинотриазолы, также производные фенолов, такие как, например, гидрохинон, пирокатехин, гидроксигидрохинон, галлиевая кислота, флороглюцин или пирогаллол.

В одном варианте выполнения настоящего изобретения композиции моющих средств для очистителей и композиции моющих средств для стирки содержат в общем в интервале от 0,1 до 1,5 масс. % ингибитора коррозии.

Композиции моющих средств для очистителей и композиции моющих средств для стирки могут содержать один или более моющих компонентов, выбираемых из органических или неорганических моющих компонентов. Примерами применимых неорганических моющих компонентов являются сульфат натрия или карбонат натрия

или силикаты, в частности дисиликат натрия и метасиликат натрия, цеолиты, слоистые силикаты, в частности силикаты формул $\alpha\text{-Na}_2\text{SiO}_2\text{O}_5$, $\beta\text{-Na}_2\text{SiO}_2\text{O}_5$ и $\delta\text{-Na}_2\text{SiO}_2\text{O}_5$, также сульфонаты жирных кислот, α -гидроксипропионовая кислота, малонаты щелочных металлов, сульфонаты жирных кислот, алкил и алкенилдисукцинаты, диацетат винной кислоты, моноацетат винной кислоты, окисленный крахмал, и полимерные моющие компоненты, например, поликарбоксилаты и полиаспартовая кислота.

Примерами органических моющих компонентов являются особенно полимеры и сополимеры. В одном варианте выполнения настоящего изобретения органические моющие компоненты выбирают из поликарбоксилатов, например, солей щелочных металлов гомополимеров (мер)акриловой кислоты или сополимеров (мет)акриловой кислоты.

Применимыми сомономерами являются моноэтиленненасыщенные дикарбоновые кислоты, такие как малеиновая кислота, фумаровая кислота, малеиновый ангидрид, итаконовая кислота и цитраконовая кислота. Применимым полимером является в частности полиакриловая кислота, который предпочтительно обладает средней молекулярной массой M_w в интервале от 2000 до 40000 г/моль, предпочтительно от 2000 до 10000 г/моль, в частности от 3000 до 8000 г/моль. Также применимы сополимерные поликарбоксилаты, в частности поликарбоксилаты акриловой кислоты с метакриловой кислотой и акриловой кислоты или метакриловой кислоты с малеиновой кислотой и/или фумаровой кислотой, и в таком же интервале молекулярной массы.

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, по меньшей мере с одним гидрофильным или гидрофобным мономером, которые перечислены ниже.

Применимыми 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} - α -олефин, смесь C_{20} - C_{24} - α -олефинов и полиизобутена, содержащего в среднем от 12 до 100 атомов углерода на молекулу.

Применимыми гидрофильными мономерами являются мономеры с сульфатными или фосфонатными группами, а также неионогенные мономеры с гидроксильными функциональными группами или алкиленоксидными группами. Посредством 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. Здесь полиалкиленгликоли могут содержать от 3 до 50, в частности от 5 до 40 и особенно от 10 до 30 алкиленоксидных звеньев на молекулу.

Особенно предпочтительными содержащими группу сульфоновой кислоты мономерами 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, метиллоксибензолсульфоновая, 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 предпочтительными содержащими фосфонатную группу мономерами являются винилфосфоновая кислота и ее соли.

Кроме того, также в качестве моющих компонентов можно применять амфотерные полимеры.

Композиции моющих средств для очистителей и композиции моющих средств для стирки согласно изобретению могут содержать, например, в интервале от в общем 10 до 70 масс. %, предпочтительно вплоть до 50 масс. % моющего компонента. Применительно к настоящему изобретению MGDA не рассматривается в качестве моющего компонента.

В одном варианте выполнения настоящего изобретения композиции моющих средств для очистителей и композиции моющих средств для стирки согласно изобретению могут содержать один или более совместных моющих компонентов.

Композиции моющих средств для очистителей и композиции моющих средств для стирки могут содержать один или более противовспенивателей, выбранных, например, из силиконовых масел и парафиновых масел.

В одном варианте выполнения настоящего изобретения композиции моющих средств для очистителей и композиции моющих средств для стирки содержат в общем в интервале от 0,05 до 0,5 масс. % противовспенивателя. Композиции моющих средств для очистителей и композиции моющих средств для стирки согласно изобретению могут содержать один или более ферментов. Примерами ферментов являются липазы, гидролазы, амилазы, протеазы, целлюлазы, эстеразы, пектиназы, лактазы и пероксидазы.

В одном варианте выполнения настоящего изобретения композиции моющих средств для очистителей и композиции моющих средств для стирки согласно настоящему изобретению могут содержать, например, вплоть до 5 масс. % фермента, причем предпочтение отдается от 0,1 до 3 масс. %. Указанный фермент можно стабилизировать, например, натриевой солью по меньшей мере одной C₁-C₃-карбоновой кислоты или C₄-C₁₀-дикарбоновой кислоты. Предпочтительными являются формиаты, ацетаты, адипинаты и сукцинаты.

В одном варианте выполнения настоящего изобретения композиции моющих средств для очистителей и композиции моющих средств для стирки согласно изобретению содержат по меньшей мере одну цинковую соль. Цинковые соли можно выбирать из растворимых в воде или нерастворимых в воде цинковых солей. В связи с этим применительно к настоящему изобретению нерастворимый в воде применяется по отношению к таким цинковым солям, которые в дистиллированной воде при 25°C обладают растворимостью, равной 0,1 г/л или менее. Цинковые соли, которые обладают более высокой растворимостью в воде, соответственно упоминаются применительно к настоящему изобретению как растворимые в воде цинковые соли.

В одном варианте выполнения настоящего изобретения цинковые соли выбирают из бензоата цинка, глюконата цинка, лактата цинка, формиата цинка, ZnCl₂, ZnSO₄, ацетата цинка, цитрата цинка, Zn(NO₃)₂, Zn(CH₃SO₃)₂ и галлата цинка, предпочтительно ZnCl₂, ZnSO₄, ацетата цинка, цитрата цинка, Zn(NO₃)₂, Zn(CH₃SO₃)₂ и галлата цинка.

В другом варианте выполнения настоящего изобретения цинковую соль выбирают из ZnO , ZnO -водн., $Zn(OH)_2$ и $ZnCO_3$. Предпочтение отдается ZnO -водн.

В одном варианте выполнения настоящего изобретения цинковую соль выбирают 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 виде комплекса с аммиачными лигандами или лигандами воды, и в частности присутствовать в гидратированной форме. Для упрощения записи применительно к настоящему изобретению лиганды, как правило, опускаются в случае лигандов воды.

В зависимости от того, как регулируется рН смеси согласно изобретению, можно менять цинковую соль. Таким образом, например, возможно применять ацетат цинка или $ZnCl_2$ для получения состава согласно изобретению, но при рН, равном 8 или 9, в водном окружении он преобразуется до ZnO , $Zn(OH)_2$ или ZnO -водн, который может присутствовать в не комплексной или в комплексной форме.

Цинковая соль может присутствовать в таких композициях моющих средств для очистителей согласно изобретению, которые являются твердыми при комнатной температуре, предпочтительно присутствуют в форме части, которые имеют, например, средний диаметр (среднечисленный) в интервале от 10 нм до 100 мкм, предпочтительно от 100 нм до 5 мкм, определенный, например, рассеянием рентгеновского излучения.

Цинковая соль может присутствовать в таких композициях моющих средств для дома, которые являются жидкими при комнатной температуре в растворенной или в твердой или в коллоидной форме.

В одном варианте выполнения настоящего изобретения композиции моющих средств для очистителей и композиции моющих средств для стирки содержат в общем в интервале от 0,05 до 0,4 масс. % цинковой соли в каждом случае на основе содержания твердых веществ соответствующей композиции.

Здесь фракция цинковой соли дана в виде цинка или ионов цинка. Исходя из этого, возможно вычислить фракцию противоионов.

В одном варианте выполнения настоящего изобретения композиции моющих средств для очистителей и композиции моющих средств для стирки согласно изобретению не содержат тяжелых металлов, за исключением цинковых соединений. Применительно к настоящему изобретению это можно понимать как означающее, что композиции моющих средств для очистителей и композиции моющих средств для стирки согласно изобретению не содержат таких соединений тяжелых металлов, которые не функционируют как катализаторы отбеливания, в частности соединений железа и висмута. Применительно к настоящему изобретению "не содержит" в связи с соединениями тяжелых металлов следует понимать, как означающее, что содержание соединений тяжелых металлов, которые не функционируют как катализаторы отбеливания, составляет в сумме в интервале от 0 до 100 частей на млн., определенное способом выщелачивания и на основе содержания твердых веществ. Предпочтительно состав согласно изобретению имеет, за исключением цинка, содержание тяжелых металлов ниже 0,05 частей на млн. на основе содержания твердых веществ соответствующего состава. Таким образом, не включается фракция цинка.

Применительно к настоящему изобретению считается, что "тяжелыми металлами" являются все металлы с удельной плотностью, равной по меньшей мере 6 г/см^3 , за исключением цинка. В частности, тяжелыми металлами являются металлы, такие как висмут, железо, медь, свинец, олово, никель, кадмий и хром.

Предпочтительно композиции моющих средств для очистителей и композиции моющих средств для стирки согласно изобретению содержат неизмеряемые фракции соединений висмута, т.е., например менее чем 1 частей на млн.

В одном варианте выполнения настоящего изобретения композиции моющих средств согласно изобретению содержат один или более дополнительных ингредиентов, таких как ароматические добавки, красители, органические растворители, буферные растворы, разрыхлители для таблеток и/или кислоты, такие как метилсульфоновая кислота.

Предпочтительный пример композиций моющих средств для автоматизированного мытья посуды можно выбрать согласно таблице 1.

Таблица 1: Примерные композиции моющих средств для автоматизированного мытья посуды

Все количества в г/образец	ADW.1	ADW.2	ADW.3
Смесь согласно изобретению, ее: 30,6%	30	22,5	15
Протеаза	2,5	2,5	2,5
Амилаза	1	1	1
$n\text{-C}_{18}\text{H}_{37}\text{-O}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_9\text{H}$	5	5	5
Полиакриловая кислота M_w 4000 г/моль в виде натриевой соли, полностью нейтрализованной	10	10	10
Перкарбонат натрия	10,5	10,5	10,5
TAED	4	4	4
$\text{Na}_2\text{Si}_2\text{O}_5$	2	2	2
Na_2CO_3	19,5	19,5	19,5
Дигидрат цитрат натрия	15	22,5	30
HEDP	0,5	0,5	0,5
Этоксированный полиэтиленимин, 20 EO/NH группа, M_n : 30000 г/моль	необязательно: 0,1	необязательно: 0,1	необязательно: 0,1

Композиции моющих средств для стирки согласно изобретению применимы для любого типа стирки и любого типа волокон. Волокна могут быть природного или синтетического происхождения, и они могут быть смесями природных и синтетических волокон. Примерами волокон природного происхождения являются хлопок и шерсть. Примерами волокон синтетического происхождения являются полиуретановые волокна, такие как Spandex® или Lycra®, сложнополиэфирные волокна или полиамидные волокна. Волокна могут быть одиночными волокнами или частями тканей, таких как трикотажные, тканые или нетканые.

Далее изобретение иллюстрируется рабочими примерами.

Общие замечания:

Значение ее определяли посредством ВЭЖХ с применением в качестве колонны

Chirex 3126; (D)-пеницилламин, 5 мкм, 250·4,6 мм. Подвижной фазой (элюентом) был 0,5 мМ водный раствор CuSO_4 . Впрыск: 10 мкл, течение: 1,5 мл/мин. Определение УФ излучением при 254 нм. Температура: 20°C. Время работы составляет 20 мин. Значение

ее (A) определяли как разницу % поверхности L- и D-MGDA пика. Получение образца:
5 В мерную колбу емкостью 5 мл загружали 5 мг тестируемого материала и затем заполняли до отметки элюентом и затем гомогенизировали.

В каждом случае растворимость вычисляли относительно чистой MGDA без гидратной воды.

I. Синтез смесей согласно изобретению

10 За исключением значений ее проценты применительно к примерам относятся к массовым процентам, пока иначе точно не указано.

I.1 Синтез раствора частично нейтрализованного L-аланина бис-ацетонитрила (ABAN), содержащего L-валин-бис-ацетонитрил (VBAN), Стадии (a.1) и (b.1)

15 Стадия (a.1): В колбу емкостью 1 литр с мешалкой загружали при комнатной температуре 265 г деионизированной воды. Добавляли L-аланин в количестве 126,8 г (1,42 моля) и L-валин в количестве 8,79 г (0,08 моля). К полученной суспензии добавляли 78,0 г 50 масс. % водного раствора гидроксида натрия (0,98 моля). После полного добавления суспензию перемешивали при 50°C в течение 30 минут. Получили прозрачный раствор.

20 Стадия (b.1): В колбу емкостью 1,5 литра с мешалкой загружали 100 мл воды при комнатной температуре. Затем одновременно добавляли 479 г раствора согласно стадии (a.1), 308,0 г 30 масс. % водного раствора формальдегида (3,08 моля) и 66,4 г цианида водорода (99%, 2,44 моля) при 40°C за 60 минут. Затем полученный раствор добавляли одновременно в колбу емкостью 1,5 литра вместе с дополнительными 16,6 г цианида
25 водорода (99%, 0,61 моля) при 40°C за 60 minutes. После завершения добавления реакционную смесь перемешивали в течение дополнительных 30 минут при 40°C. Получили раствор, который содержал частично нейтрализованный L-аланин бис-ацетонитрил (ABAN) и L-валин бис-ацетонитрил.

30 I.2: Синтез водного раствора MGDA- Na_3 и тринатриевой соли валин-N,N-диуксусной кислоты, VDA- Na_3 , Стадии (c.1) и (c.2)

Стадия (c.1): В колбу емкостью 1,5 литра с мешалкой загружали 100 мл воды и 29,2 г 50 масс. % водного раствора гидроксида натрия и нагревали до 40°C. Затем одновременно по каплям добавляли 1131 г раствора, полученного согласно стадии
35 (b.1), и 260,0 г 50 масс. % водного раствора гидроксида натрия. Можно было наблюдать экзотермическую реакцию. Реакционную смесь перемешивали в течение 2 часов при 60°C.

Стадия (c.2): Реакционную смесь, полученную согласно (c.1), перемешивали при 94-95°C в течение 5 часов. Окраска реакционной смеси становилась светло-желтой. NH_3 ,
40 образованный во время реакции, непрерывно удаляли отгонкой. Объем реакционной смеси сохраняли постоянным посредством повторного добавления воды.

Получили 40 масс. % раствор L-MGDA- Na_3 с 99% ее и VDA- Na_3 . Общий выход составлял 94%, определенный титрованием Fe(III) в форме FeCl_3 в водном растворе. Полученный водный раствор концентрировали до 59 масс. % и затем оставляли в
45 стабильном состоянии при температуре окружающей среды за период, равный по меньшей мере 2 месяцам.

II. Непрерывный способ

Стадию (a.1) осуществляли, как приведено выше.

Непрерывное производство прибл. 40% растворов согласно изобретению проводили в каскаде 6 корпусных реакторов с мешалками, общий объем 8,5 л. Реакционную смесь последовательно пропускали через все 6 корпусных реакторов с мешалками (STR.1-STR.6). Последний для прохождения корпусной реактор с мешалкой, STR.6, был соединен с трубчатым ректором, TR.7. В первых трех корпусных реакторах с мешалками, STR.1-STR.3, синтезировали частично нейтрализованную смесь АВАН и VDN, и STR.1-STR.3 функционировали при 40-45°C. Среднее время пребывания в STR.1-STR.3 составляло от 45 до 90 мин в общем. В трех корпусных реакторах с мешалками STR.4-STR.6 проводили омыление. STR.4-STR.6 функционировали при 60°C. Среднее время пребывания в STR.4-STR.6 составляло от 170 до 400 мин в общем. Затем омыление завершали в трубчатом реакторе TR.7, который функционировал с температурой, равной 180°C. Давление в TR.7 составляло 22 бар, и время пребывания составляло 31 минуту. Конечную отгонку аммиака проводили в колонне при нормальном давлении с применением пара. Формальдегид (30% водный раствор), водный раствор частично нейтрализованного L-аланина и L-валина согласно 1, стадия (а.1), и 80 мол. % требуемого HCN добавляли в STR.1, оставшиеся 20% требуемого HCN добавляли в STR.2, требуемый раствор гидроксида натрия добавляли в STR.4.

Молярные отношения исходных материалов были следующие:

Формальдегид = от 1,95 до 2,07,

HCN = от 1,95 до 2,10 и

Гидроксид натрия = 3,15 (включая гидроксид натрия, добавленный на стадии (а.1))

Таким образом, получали 40 масс. % раствор L-MGDA-Na₃ с ее, равным 39%, и VDA-Na₃. Общий выход составлял 94%, определенный титрованием Fe(III+) в форме FeCl₃ в водном растворе. Полученный водный раствор концентрировали до 59 масс. % и затем оставляли в стабильном состоянии при температуре окружающей среды за период, равный по меньшей мере 2 месяцам.

Кроме того, определяли концентрации насыщенных растворов при температуре окружающей среды в зависимости от значения ее MGDA и в зависимости от концентрации (B). Насыщенными растворами являлись такие, которые не проявляли видимых признаков осаждения при температуре окружающей среды через 2 недели.

Таблица 2: корреляция значения ее по отношению к концентрации насыщенных растворов

Значение ее (%) MGDA-Na ₃	Добавление VDA-Na ₃ [масс.%]			
	Ноль	2,8	5,5	8,3
ноль	≤ 40	н.о.	н.о.	н.о.
11	н.о.	н.о.	49	н.о.
39	н.о.	48	47	43
82	46	58	н.о.	53
96	49	н.о.	57	н.о.

Концентрация насыщенных растворов дана в масс. %.

н.о. не определена.

(57) Формула изобретения

1. Смесь для производства композиций моющих средств для стирки или композиций моющих средств для очистителей, содержащая:

(А) от 90 до 99,9 мас.% смеси L- и D-энантиомеров метилглициндиуксусной кислоты (MGDA) или ее соответствующих моно-, ди- или трищелочных солей или солей моно-, ди- или триаммония, причем указанная смесь содержит преимущественно соответствующий L-энантиомер с энантиомерным избытком (ее) в интервале от 10 до 99%, и

(В) в общем от 0,1 до 10 мас.% производного диуксусной кислоты аминокислоты, представляющей собой валин, в виде свободных кислот или соответствующих моно-, ди- или трищелочных солей или солей моно-, ди- или триаммония, причем процентные значения относятся к сумме (А) и (В).

2. Смесь по п. 1, причем энантиомеры (А) выбирают из тринатриевых солей MGDA.

3. Смесь по п. 1, причем смесь (А) представляет собой преимущественно L-энантиомер с энантиомерным избытком (ее) в интервале от 12,5 до 85%.

4. Смесь по п. 1, дополнительно содержащая в интервале от 0,1 до 10 мас.% одной или более оптически неактивных примесей, причем по меньшей мере одну из примесей выбирают из иминодиуксусной кислоты, муравьиной кислоты, гликолевой кислоты, пропионовой кислоты, уксусной кислоты и их соответствующих солей щелочных металлов или моно-, ди- или триаммония.

5. Водный раствор для производства композиций моющих средств для стирки или композиций моющих средств для очистителей, содержащий в интервале от 43 до 70 мас.% смеси по любому из пп. 1-4.

6. Водный раствор по п. 5, где указанный водный раствор дополнительно содержит по меньшей мере одну неорганическую соль, выбранную из гидроксидов щелочных металлов и карбонатов щелочных металлов.

7. Способ получения смеси по любому из пп. 1-4 или водного раствора по любому из пп. 5 или 6, где указанный способ включает стадии:

(а) растворения смеси L-аланина и дополнительной аминокислоты, представляющей собой валин, в воде или водном растворе гидроксида щелочного металла,

(б) преобразования соответствующих растворенных аминокислот и их соответствующих солей щелочных металлов с помощью формальдегида и синильной кислоты или цианида щелочного металла в соответствующие динитрилы,

(с) омыления динитрилов, полученных из стадии (б), в две стадии (с1) и (с2) при различных температурах, используя стехиометрические количества гидроксида или в избытке от 1,01 до 1,5 молей гидроксида на молярную сумму COOH групп и нитрильных групп динитрила из стадии (б),

где стадию (с1) проводят при температуре в интервале от 20 до 80°C и стадию (с2) проводят при температуре в интервале от 80 до 200°C, причем температура на стадии (с2) выше, чем на стадии (с1).

8. Способ по п. 7, где стадию (с2) проводят с избытком основания от 1,01 до 1,2 молей гидроксида на молярную сумму COOH и нитрильных групп динитрила из стадии (б).

9. Применение водного раствора по п. 5 или 6 для производства композиций моющих средств для стирки или композиций моющих средств для очистителей.

10. Применение водного раствора по п. 5 или 6 в полностью или частично нейтрализованной форме для производства композиций моющих средств для стирки

или композиций моющих средств для очистителей, причем указанную нейтрализацию осуществляют неорганической кислотой.

11. Применение водного раствора по п. 5 или 6 в полностью или частично
5 нейтрализованной форме для производства композиций моющих средств для стирки
или композиций моющих средств для очистителей, причем указанную нейтрализацию
осуществляют органической кислотой.

10

15

20

25

30

35

40

45