

19



Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets

11

Veröffentlichungsnummer: **0 287 885 A1**

12

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

21 Anmeldenummer: **88105376.3**

51 Int. Cl.4: **C07C 101/30 , C07C 121/43 , C11D 3/33**

22 Anmeldetag: **02.04.88**

30 Priorität: **11.04.87 DE 3712329**

43 Veröffentlichungstag der Anmeldung:
26.10.88 Patentblatt 88/43

84 Benannte Vertragsstaaten:
AT BE CH DE ES FR GB IT LI LU NL SE

71 Anmelder: **BASF Aktiengesellschaft
Carl-Bosch-Strasse 38
D-6700 Ludwigshafen(DE)**

72 Erfinder: **Baur, Richard, Dr.
Nelkenstrasse 1
D-6704 Mutterstadt(DE)
Erfinder: Richter, Felix, Dr.
Kaiserstrasse 15
D-6835 Bruehl(DE)
Erfinder: Birnbach, Stefan, Dr.
Budapester Strasse 45
D-6700 Ludwigshafen(DE)
Erfinder: Fikentscher, Rolf, Dr.
Von-Stephan-Strasse 27
D-6700 Ludwigshafen(DE)
Erfinder: Oftring, Alfred, Dr.
Berner Weg 26
D-6700 Ludwigshafen(DE)
Erfinder: Winkler, Ekhard, Dr.
74 Pfalzring
D-6704 Mutterstadt(DE)**

54 **Verfahren zur Herstellung von Serin-N,N-diessigsäure und Derivaten, ihre Verwendung insbesondere als Komplexbildner und diese enthaltende Wasch- und Reinigungsmittel.**

57 Die Erfindung betrifft Verfahren zur Herstellung von Serin-N,N-diessigsäure und Derivaten, ihre Herstellung und die Verwendung insbesondere als Komplexbildner, Bleichmittelstabilisator und Gerüststoff in Wasch- und Reinigungsmitteln sowie diese enthaltende Wasch- und Reinigungsmittel und Zwischenprodukte zu ihrer Herstellung.

EP 0 287 885 A1

Verfahren zur Herstellung von Serin-N,N-diessigsäure und Derivaten, ihre Verwendung insbesondere als Komplexbildner und diese enthaltende Wasch- und Reinigungsmittel

Die Erfindung betrifft Verfahren zur Herstellung von Serin-N,N-diessigsäure und Derivaten, ihre Verwendung insbesondere als Komplexbildner und diese enthaltende Wasch- und Reinigungsmittel und das Zwischenprodukt Serin-N,N-diacetonitril für die Herstellung von Serin-N,N-diessigsäure und ihren Salzen.

Komplexbildner für Erdalkalitionen und Metallionen, beispielsweise des Calciums, Magnesiums, Eisens, Mangans und Kupfers, werden für die verschiedensten technischen Gebiete benötigt.

Als Einsatzgebiete und Verwendungszwecke kommen beispielsweise in Betracht Wasch- und Reinigungsmittel, technische Anwendungen für Industriereiniger, in der Galvanotechnik, in der Wasserbehandlung und bei Polymerisationen, die photographische Industrie, die Textilindustrie und die Papierindustrie sowie verschiedene Anwendungen in Pharmazeutika, in der Kosmetik, bei Nahrungsmitteln und bei der Pflanzenernährung.

Dem Fachmann geläufige und anerkannte Komplexbildner, insbesondere für Waschmittel, sind beispielsweise Nitriotriessigsäure (NTA), Ethylendiamintetraessigsäure (EDTA), Ethylendiamintetramethylenphosphonsäure (EDTMP), Propylendiamintetraessigsäure (PDTA), Hydroxypropylendiamintetraessigsäure (HPDTA), Hydroxyethandiphosphonsäure, Diethylentriamintetraessigsäure, Diethylentriamintetramethylenphosphonsäure, Hydroxyethyliminodiessigsäure, Hydroxyethyl-ethylendiamintriessigsäure, Diethylentriaminpentaessigsäure sowie beispielsweise Diethanolglycin, Ethanolglycin, Citronensäure, Glucoheptonsäure oder Weinsäure, wie sie beispielsweise unter dem Stichwort Waschmittel Ullmanns Encyclopädie der technischen Chemie, 4. Aufl., Band 24, S. 63-160, insbesondere S. 91-96, Verlag Chemie, Weinheim, 1983, entnommen werden können.

Die Wirkung der bekannten und teilweise in großem Maßstab eingesetzten Verbindungen ist im Einzelfall nicht immer optimal. Beispielsweise wirkt NTA sehr gut als Komplexbildner und in Wasch- und Reinigungsmitteln recht gut als Gerüststoff zur Verbesserung der Weißwaschwirkung und zur Verhinderung von Ablagerungen, die Inkrustationen und Vergrauung auf dem Gewebe verursachen. Die Wirkung als Bleichmittelstabilisator ist jedoch nur schwach ausgeprägt. Auch EDTA zeigt trotz seines guten Komplexbildvermögens gegenüber Schwermetallen eine nur mäßige Wirkung als Bleichmittelstabilisator in Wasch- und Reinigungsmitteln.

In manchen Fällen läßt auch die biologische Abbaubarkeit zu wünschen übrig. So erweist sich EDTA in den üblichen Tests als unzureichend biologisch abbaubar, ebenso PDTA oder HPDTA sowie entsprechende Aminomethylenphosphonate, die zudem wegen ihres Phosphorgehaltes oft unerwünscht sind.

In einer Veröffentlichung von L. Erdey et al. in Acta Chim. Hung., Tomus 21, S. 327-332 (1959) werden die komplexbildenden Eigenschaften von 2,3-Dihydroxypropylamin-N,N-diessigsäure, Serin-N,N-diessigsäure, hergestellt aus D,L-Serin und Chloressigsäure, und L-Gutaminsäure-N,N-diessigsäure im Hinblick auf die Stabilität der mit Erdalkalimetallionen gebildeten Komplexe beschrieben. Für die mit Serin-N,N-diessigsäure gebildeten Komplexe mit Erdalkalimetallionen wird dabei festgestellt, daß ihre Stabilität geringer als erwartet ist, da man die Stabilitätswerte der Nitriotriessigsäure glaubte erreichen zu können.

Die Anwendbarkeit dieser Verbindungen als Hilfskomplexbildner wurde untersucht, indem sie zu Zink-, Eisen-III-, Kupfer- und Nickellösungen, jeweils bei einem pH-Wert von 13,5, sowie zu Aluminiumlösungen bei einem pH-Wert von 7, zugegeben wurden. Für Serin-N,N-diessigsäure wird dabei festgestellt, daß diese Zink- und Kupferionen bei einem Molverhältnis Metallion : Komplexbildner von 1:2 in Lösung hält, wobei überschüssige Metallionen ausgeschieden werden. Als zusammenfassendes Ergebnis wird festgestellt, daß man die untersuchten Verbindungen als Maßlösungen, d.h. für die Analytik von Erdalkalilösungen, nur mit sehr begrenzten Möglichkeiten benutzen kann und daß sie eventuell als Hilfskomplexbildner für Schwermetallionen in Betracht kommen können.

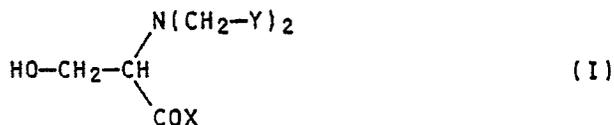
Das aus diesen Ergebnissen hervorgehende mangelnde Komplexbindungsvermögen vermag dem Fachmann keine Anregung dafür zu geben, Serin-N,N-diessigsäure und ihre Derivate herzustellen und als Komplexbildner zu verwenden.

Aufgabe der vorliegenden Erfindung ist es, neue Komplexbildner für Erdalkali- und Schwermetallionen für die verschiedensten technischen Gebiete, insbesondere für Waschmittel, zur Verfügung zu stellen, die neben guten komplexbildenden Eigenschaften ökologisch unbedenklich, möglichst keinen Phosphor enthalten und biologisch gut abbaubar sind. Für diese neuen Komplexbildner sollen auch technisch vorteilhafte Herstellverfahren entwickelt werden.

Es wurde gefunden, daß Serin-N,N-diessigsäure in Form der freien Säure oder insbesondere der Natrium-, Kalium-, Ammonium- oder organischen Aminalsalze hervorragende Komplexbildner für Calcium-, Magnesium- sowie Eisen-, Kupfer-, Nickel- und Manganionen darstellen, während die Säurederivate, insbe-

sondere Amide, Ester und die Nitrile bevorzugt Zwischenprodukte für die Herstellung der Säure und ihren Salzen sind.

Gegenstand der Erfindung ist daher ein Verfahren zur Herstellung von Verbindungen der Formel I



in der Y für den Rest -COOH, der gegebenenfalls in Form eines Alkalimetall-, Ammonium-oder substituierten Ammoniumsalzes vorliegt, oder für den Rest -CN steht und

X eine Hydroxylgruppe, wobei die dadurch vorliegende Carbonsäuregruppe gegebenenfalls in Form eines Alkalimetall-, Ammonium-oder substituierten Ammoniumsalzes vorliegt, oder einen Rest -NR³R⁴, in dem R³ und R⁴ gleich oder verschiedenen sind und für ein Wasserstoffatom oder einen Alkylrest mit 1 bis 4 C-Atomen stehen,

bedeutet, indem man 1 Mol Serin (3-Hydroxy-2-aminopropionsäure) ggfs. in Form eines Alkalisalzes oder des Säureamids, ggfs. am Amidstickstoffatom durch ein oder zwei Alkylreste mit 1 bis 4 C-Atomen substituiert, in Wasser, einem organischen Lösungsmittel oder ihren Mischungen mit 2,0 bis 2,6 Mol Formaldehyd und 2,0 bis 2,3 Mol flüssigen Blausäure bei Temperaturen von 0 bis 45°C oder mit 2,0 bis 2,3 Mol Alkalicyanid bei Temperaturen von 40 bis 100°C umsetzt und ggfs. vorliegende Amid- und die Nitrilgruppen in Gegenwart von einer Säure oder Base hydrolysiert und ggfs. die freie Säure oder ein Salz gemäß Formel I isoliert.

Im einzelnen sind zu nennen die freie Serin-N,N-diessigsäure und die Natrium-, Kalium- und Ammoniumsalze, insbesondere das Trinatrium-, Trikalium- und Triammoniumsalz, sowie organische Triaminsalze mit einem tertiären Stickstoffatom.

Als den organischen Aminalsalzen zugrundeliegende Basen kommen insbesondere tertiäre Amine, wie Trialkylamine mit 1 bis 4 C-Atomen im Alkyl, wie Trimethyl- und Triethylamin, und Trialkanolamine mit 2 oder 3 C-Atomen im Alkanolrest, bevorzugt Triethanolamin und Tripropanolamin, in Betracht.

Die bevorzugte Ausgangsverbindung ist Serin in Form seines racemischen Gemisches und ggfs. in Form des Natrium-, Kalium- oder Ammoniumsalzes.

Die Umsetzung erfolgt in an sich üblicher Weise nach Art einer Strecker'schen Synthese, vgl. Houben-Weyl, Bd. 11/2, S. 408-412 (1958), Thieme-Verlag, Stuttgart.

Als Lösemittel kommen vorzugsweise Wasser zum Einsatz, oder mit Wasser mischbare organische Lösemittel, wie Methanol, Ethanol, n-Propanol, iso-Propanol, tertiär-Butanol, Dioxan oder Tetrahydrofuran. Es können auch Mischungen dieser organischen Lösungsmittel untereinander oder ihre Mischungen mit Wasser verwendet werden. Bei wäßrigen Mischungen wird zweckmäßigerweise zum Gewicht des Wassers 10 bis 70 Gew.% organisches Lösungsmittel gegeben.

Die Konzentration der Ausgangsverbindungen im jeweiligen Lösungsmittel beträgt vorteilhaft 10 bis 80 Gew.%, vorzugsweise 20 bis 70 Gew.%.

Bei einer zweckmäßigen und bevorzugten Reaktionsführung wird das Natrium- oder Kaliumsalz des Serins in einem der o.g. Lösungsmittel oder Lösungsmittelgemische, wobei eine wäßrige Lösung bevorzugt wird, mit dem Formaldehyd in Form seiner wäßrigen, ca. 30 gew.%igen Lösung und der flüssigen Blausäure bei den bevorzugten Temperaturen von 15 bis 25°C umgesetzt.

Die Umsetzung mit Alkalicyanid, insbesondere Natrium- oder Kaliumcyanid, anstelle der flüssigen Blausäure erfolgt bevorzugt bei 70 bis 100°C.

Für die Umsetzung mit flüssiger Blausäure kommen zweckmäßigerweise pH-Bereiche von 0 bis 11, vorzugsweise 3 bis 9, in Betracht, die entsprechend mit einer Säure oder Base eingestellt werden können.

Das entstandene Zwischenprodukt Serin-N,N-diacetonitril ist in der Literatur noch nicht beschrieben.

In der Regel schließt sich für die vorliegenden Nitrilgruppen und ggfs. vorhandenen Ester- oder Amidgruppen eine Hydrolyse oder Verseifung zur Carbonsäure in an sich üblicher Weise in einem wäßrigen Reaktionsgemisch ggfs. nach Zusatz von Wasser in Gegenwart von Alkalien, wie Natrium- oder Kaliumhydroxid, oder von Säure, wie Schwefel- oder Salzsäure, an.

Diese Hydrolyse wird zweckmäßigerweise bei Temperaturen von 20 bis 110°C, vorzugsweise 40 bis 100°C, durchgeführt, bei ggfs. geringem Überschuß an Base oder Säure.

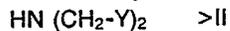
Entsprechend den Reaktionsbedingungen wird bevorzugt die Serin-N,N-diessigsäure oder ein Alkalisalz erhalten. Anschließend können ohne weiteres Salze mit einem anderen Kation hergestellt werden.

Falls erforderlich, kann auch umgekehrt aus der erhaltenen Säure in üblicher Weise ein Säurederivat

hergestellt werden.

Die Verbindungen der Formel I können ohne Schwierigkeiten in reiner Form isoliert werden. Für die freie Säure und die Salze bieten sich insbesondere Sprüh- oder Gefriertrocknung, Kristallisation oder Fällung an. Es kann vorteilhaft sein, die angefallene Lösung direkt einer technischen Verwendung zuzuführen.

5 Weiterhin können die Verbindungen der Formel I, wobei der Rest -COX zusätzlich eine Nitrilgruppe bedeutet, Serin-N,N-diessigsäure und ihre Salze, hergestellt werden, indem man Glykolaldehyd mit einer Verbindung der Formel II



10 in der Y die für Formel I angegebenen Bedeutungen aufweist und zusätzlich für einen Rest -COOR¹, in dem R¹ einen Alkylrest mit 1 bis 4 C-Atomen bedeutet, stehen kann, mit flüssiger Blausäure oder einem Alkalicyanid in Wasser, einem organischen Lösungsmittel oder ihren Mischungen bei Temperaturen von 10 bis 100°C umgesetzt und ggfs. die Nitrilgruppen und vorliegende Amid- oder Estergruppen in Gegenwart von einer Säure oder Base hydrolysiert und ggfs. die freie Säure oder ein Salz gemäß Formel I isoliert.

Bevorzugt werden nach diesem Verfahren die Serin-N,N-diessigsäure und ihre Salze hergestellt.

15 Die Ausgangsverbindungen der Formel II sind bekannt oder können ohne weiteres nach bekannten Verfahren hergestellt werden. Für Ausgangsverbindungen der Formel II stehen vorzugsweise die Iminodiestigsäure, ggfs. in Form des Mono- oder Di-natrium-, -kalium- oder -ammoniumsalzes, das Iminodiacetonitril, der Iminodiessigsäuremethyl- und -ethylester.

20 Im allgemeinen gelten die gleichen Reaktionsbedingungen und Molverhältnisse wie bei dem oben beschriebenen Verfahren, bei dem Formaldehyd als Ausgangsverbindung mit verwendet wird.

Eine Verbindung der Formel II, der Glykolaldehyd, flüssige Blausäure, Natrium- oder Kaliumcyanid werden vorzugsweise in einem Molverhältnis 1:1:1 umgesetzt.

25 Die Umsetzung erfolgt zweckmäßigerweise so, daß aus Glykolaldehyd, flüssiger Blausäure und einer Verbindung der Formel II, bevorzugt in wäßriger Lösung, eine Verbindung der Formel I, mit einer Nitrilgruppe für den Rest -COX als Zwischenprodukt hergestellt wird, daß in der oben angegebenen Weise anschließend hydrolysiert bzw. verseift wird.

Es ist aber möglich, die Umsetzung von Glykolaldehyd mit einem Alkalicyanid und einer Verbindung der Formel II bevorzugt in wäßriger Lösung so zu führen, daß die Nitrilgruppe während der Reaktion verseift wird.

30 Im übrigen können die o.g. Lösungsmittel und Lösungsmittelgemische verwendet werden.

Für die Umsetzungen mit dem Glykolaldehyd sind ein pH-Wert-Bereich von 0 bis 13, bevorzugt 0,5 bis 9, und Temperaturen von 10 bis 100°C, bevorzugt 10 bis 60°C, vorteilhaft.

35 Die Hydrolyse der Nitrilgruppe und ggfs. vorliegender Amid- oder Estergruppen wird zweckmäßigerweise wie oben beschrieben durchgeführt, wobei Temperaturen von 20 bis 110°C, bevorzugt 40 bis 100°C, bei ggfs. geringem Überschuß an Base oder Säure.

40 Gemäß einem dritten Herstellungsverfahren werden die Verbindungen der Formel I mit der Bedeutung Nitril für die Reste Y und -COX, die Serin-N,N-diessigsäure und ihre Salze hergestellt, indem man Nitrilotriacetonitril mit Formaldehyd unter Basenkatalyse in einem pH-Wert-Bereich von 7,5 bis 12 bei Temperaturen von 0 bis 100°C umgesetzt, ggfs. die Nitrilgruppen in Gegenwart von einer Säure oder Base hydrolysiert und ggfs. die freie Säure oder ein Salz der Formel I isoliert.

Bei diesem Verfahren handelt es sich um eine an sich übliche basenkatalysierte Aldol-Addition von Formaldehyd an eine CH-acide Verbindung.

45 Formaldehyd, vorzugsweise in Form der wäßrigen Lösung von ca. 30 Gew.%, und Nitrilotriacetonitril werden in einem Molverhältnis von 1:1 bis 5:1, vorzugsweise 1:1 bis 3:1, in einem einwertigen Alkohol mit 1 bis 4 C-Atomen, Tetrahydrofuran, Dioxan oder Wasser oder einem ihrer Gemische als Lösungsmittel umgesetzt. Die bevorzugten Lösungsmittel sind neben Wasser ein niedriger Alkohol, wie Methanol, Ethanol oder Propanol.

50 Zweckmäßige Basen als Katalysatoren sind tertiäre aliphatische Amine, insbesondere Trialkylamine und Trialkanolamine, wie Triethylamin oder Triethanolamin, Erdalkalihydroxide, insbesondere Calcium- und Magnesiumhydroxid, Alkalihydroxide, wie Natrium- und Kaliumhydroxid, Alkalicarbonat, wie Natrium- und Kaliumcarbonat, sowie stark basische Kunstharz-Anionenaustauscher in der OH-Form.

In Gegenwart von katalytischen Mengen an Base wird die Umsetzung in einem pH-Wert-Bereich von 7,5 bis 12, bevorzugt von 8,5 bis 11, bei Temperaturen von 0 bis 100°C und bevorzugt 25 bis 80°C durchgeführt.

55 Die ggfs. anschließende Hydrolyse der Nitrilgruppen und die Herstellung und Isolierung der Salze wird wie oben beschrieben durchgeführt.

Die erfindungsgemäßen Herstellungsverfahren haben gegenüber bekannten Verfahren insbesondere zur Herstellung von Serin-N,N-diessigsäure und ihren Salzen den Vorteil, daß praktisch keine anorganische

Salzlast anfällt. Aufgrund der leichten Verfügbarkeit der Ausgangsverbindungen werden außerordentlich günstige großtechnische Verfahren zur Verfügung gestellt.

Die durch die Erfindung hergestellte Serin-N,N-diessigsäure und ihre Salze sind in hervorragender Weise geeignet, Erdalkali- und Schwermetallionen, insbesondere Calcium-, Magnesium- sowie Eisen-, Kupfer-, Nickel- und Manganionen, zu komplexieren. Aufgrund dieser Fähigkeit weisen sie eine Vielzahl von technischen Anwendungsmöglichkeiten auf. Da es sich um biologisch sehr gut abbaubare Verbindungen handelt, können sie in großen Mengen überall dort eingesetzt werden, wo die Abwässer geklärt werden müssen und auch phosphorhaltige Verbindungen vermieden werden sollen.

In Wasch- und Reinigungsmitteln können die erfindungsgemäßen Komplexbildner eingesetzt werden, um den Gehalt an freien Schwermetallionen in den Waschmitteln selbst und in den Waschlösungen zu kontrollieren. Die Einsatzmenge als Komplexbildner beträgt zweckmäßigerweise 0,1 bis 2 % bezogen auf das Gesamtgewicht der Waschmittelbestandteile.

Ihre vorteilhafte Wirkung liegt auch in einer Bleichmittelstabilisierung, beispielsweise für Natriumperborat, in Waschmitteln und bei der Bleiche von Textilien, Zellstoff oder Papierrohstoff. Spuren von Schwermetallen wie Eisen, Kupfer und Mangan, kommen im Waschpulver selbst, im Wasser und im Textilgut vor und katalysieren die Zersetzung des Natriumperborates. Die erfindungsgemäßen Komplexbildner binden diese Metallionen und verhindern die unerwünschte Zersetzung des Bleichsystems während der Lagerung und in der Waschflotte. Dadurch erhöht sich die Effizienz des Bleichsystems und Faserschädigungen werden zurückgedrängt.

Zusätzlich werden Enzyme, opt. Aufheller und Duftstoffe vor schwermetallkatalysierter oxidativer Zersetzung geschützt.

In flüssigen Waschmittelformulierungen können die neuen Komplexbildner als sog. Konservierungsmittel, zweckmäßig in einer Menge von 0,05 bis 1 Gew.%, bezogen auf das Gesamtgewicht der Waschmittelformulierung, eingesetzt werden.

In Seifen verhindern die neuen Komplexbildner beispielsweise metallkatalysierte oxidative Zersetzungen.

Weiterhin dienen sie in hervorragender Weise in Wasch- und Reinigungsmitteln als Gerüststoff (Builder), um Ausfällungen und Inkrustationen auf dem Gewebe zu verhindern.

Sie können in vorteilhafter Weise überall dort eingesetzt werden, wo bei technischen Verfahren Ausfällungen von Ca-, Mg- und Schwermetallsalzen stören und verhindert werden sollen. Beispielsweise zur Verhinderung von Ablagerungen und Verkrustungen in Kesseln, Rohrleitungen, an Sprühdüsen oder allgemein an glatten Oberflächen.

Sie können zur Stabilisierung von Phosphaten in alkalischen Entfettungsbädern und Verhinderung der Ausfällung von Kalkseifen dienen und verhindern dadurch das "Anlaufen" von Nichteisenoberflächen und verlängern die Standzeiten von alkalischen Reinigerbädern.

Sie können als Komplexbildner in alkalischen Entrostungs- und Entzunderungsbädern verwendet werden sowie in galvanischen Bädern anstelle von Cyaniden, um Verunreinigungen zu maskieren.

Die Kühlwasserbehandlung mit den neuen Komplexbildnern verhindert Ablagerungen bzw. löst bereits vorhandene wieder auf. Von Vorteil ist die Anwendung in alkalischem Medium und damit die Beseitigung von Korrosionsproblemen.

Bei der Polymerisation von Kautschuk können sie zur Herstellung der dabei verwendeten Redoxkatalysatoren verwendet werden. Sie verhindern zusätzlich das Ausfallen von Eisenhydroxid im alkalischen Polymerisationsmilieu.

In der photographischen Industrie können die neuen Komplexbildner in Entwickler/Fixierbädern, die mit hartem Wasser angesetzt werden, verwendet werden, um die Ausfällung schwerlöslicher Ca- und Mg-salze zu verhindern. Die Ausfällungen führen zur Grauschleiern auf Filmen und Bildern sowie Ablagerungen in den Tanks, die somit vorteilhaft vermieden werden können. Eisen-III-Komplexbildnerlösungen können vorteilhaft in Bleichfixierbädern eingesetzt werden, wo sie die aus ökologischen Gründen bedenklichen Hexacyanoferratlösungen ersetzen können.

In der Textilindustrie können sie zur Entfernung von Schwermetallspuren während des Herstellungs- bzw. Färbeprozesses von natürlichen und synthetischen Fasern dienen. Dadurch werden viele Störungen verhindert: Schmutzflecken und Streifen auf dem Textilgut, Verlust des Glanzes, schlechte Benetzbarkeit, unegale Färbungen und Farbfehler.

In der Papierindustrie können sie zur Eliminierung von Schwermetall/Eisenionen verwendet werden. Die Ablagerung von Eisen auf Papier führt zu "heißen Flecken", an denen die oxidative, katalytische Zerstörung der Zellulose beginnt.

Als verschiedene Anwendungen kommen beispielsweise Anwendungen in Pharmazeutika, Kosmetika und Nahrungsmitteln in Betracht, um die metallkatalysierte Oxidation von olefinischen Doppelbindungen und

damit das Ranzigwerden der Erzeugnisse zu verhindern.

In der Pflanzenernährung werden zur Behebung von Schwermetalldefiziten Cu, Fe, Mn, Zn-Komplexe verwendet. Die Schwermetalle werden als Chelate zugegeben, um die Ausfällung als biologisch inaktive, unlösliche Salze zu verhindern.

5 Weitere Anwendungsgebiete für die neuen Komplexbildner sind die Rauchgaswäsche, und zwar die Entfernung von NO_x aus Rauchgasen, die H₂S-Oxidation, die Metallextraktion, sowie Anwendung als Katalysatoren für org. Synthesen (z.B. Luftoxidation von Paraffinen, Hydroformylierung von Olefinen zu Alkoholen).

10 Die erfindungsgemäßen Komplexbildner für Erdalkali- und Schwermetallionen werden als Komplexbildner allgemein und ganz besonders hervorzuheben in Wasch- und Reinigungsmitteln sowie Spül- und Waschlösungsmitteln, insbesondere als Komplexbildner für Schwermetall- und/oder Erdalkaliionen, als Bleichmittelstabilisatoren sowie als Gerüststoffe (Builder) verwendet.

15 Gegenstand der Erfindung sind demnach auch die entsprechenden Verwendungszwecke und Wasch- und Reinigungsmittel, die diese Verbindungen neben den üblichen, dem Fachmann bekannten Bestandteilen enthalten.

Die erfindungsgemäß zu verwendenden Verbindungen werden in Wasch- und Reinigungsformulierungen im allgemeinen in eine Menge von 0,01 bis 20 Gew.%, bevorzugt 0,05 bis 10 Gew.%, bezogen auf das Gesamtgewicht der Waschmittelformulierung, eingesetzt.

20 Bei einer Verwendung bevorzugt als Gerüststoff sind Mengen von 1 bis 10 Gew.%, bei einer Verwendung bevorzugt als Bleichmittelstabilisator für Perborate sind Mengen von 0,05 bis 1 Gew.% besonders bevorzugt. Bei einer Verwendung insbesondere als Komplexbildner in Waschmitteln sind Mengen von 0,1 bis 2 Gew.% bevorzugt.

25 Wasch- und Reinigungsformulierungen, die, bezogen auf das Gesamtgewicht, 0,01 bis 20, bevorzugt 0,05 bis 10 Gew.%, erfindungsgemäß zu verwendende Verbindung enthalten, enthalten in der Regel als zusätzliche Bestandteile, bezogen auf das Gesamtgewicht, 6 bis 25 Gew.% Tenside, 15 bis 50 Gew.% Builder und gegebenenfalls Co-Builder, 5 bis 35 Gew.% Bleichmittel und gegebenenfalls Bleichmittelaktivatoren, 3 bis 30 Gew.% Hilfsstoffe, wie Enzyme, Schaumregulatoren, Korrosionsinhibitoren, optische Aufheller, Duftstoffe, Farbstoffe, oder Formulierungshilfsmittel, wie z.B. Natriumsulfat.

30 Die erfindungsgemäßen Verbindungen können in ihrer Eigenschaft als Komplexbildner, Gerüststoffe und Bleichmittelstabilisatoren auch verwendet werden in Wasch- und Reinigungsformulierungen zusammen mit anderen Mitteln des Standes der Technik, wobei die allgemeinen Eigenschaften im Hinblick auf Sequestrierung, Inkrustationsinhibierung, Primärwaschwirkung und Bleichwirkung unter Umständen deutlich verbessert werden können.

35 Übliche, dem Fachmann bekannte Bestandteile von Waschmittelformulierungen, bezogen auf die o.a. Rahmenvorschrift, seien im folgenden beispielsweise aufgezählt:

40 Geeignete Tenside sind solche, die im Molekül wenigstens einen hydrophoben organischen Rest und eine wasserlöslich machende anionische, zwitterionische oder nichtionische Gruppe enthalten. Bei dem hydrophoben Rest handelt es sich meist um einen aliphatischen Kohlenwasserstoffrest mit 8 bis 26, vorzugsweise 10 bis 22 und insbesondere 12 bis 18 C-Atomen, oder um einen alkylaromatischen Rest mit 6 bis 18, vorzugsweise 8 bis 16 aliphatischen C-Atomen.

Geeignete synthetische anionische Tenside sind insbesondere solche vom Typ der Sulfonate, Sulfate oder der synthetischen Carboxylate.

45 Als Tenside vom Sulfonattyp kommen Alkylbenzolsulfonate mit 4 bis 15 C-Atomen im Alkyl, Gemische aus Alken- und Hydroxyalkansulfonaten sowie Disulfonaten, wie man sie beispielsweise aus Monoolefinen mit end- oder innenständiger Doppelbindung durch Sulfonieren mit gasförmigem Schwefeltrioxid und anschließende alkalische oder saure Hydrolyse der Sulfonierungsprodukte erhält, in Betracht. Weiter eignen sich Alkansulfonate, die aus Alkanen durch Sulfochlorierung oder Sulfoxydation und anschließende Hydrolyse bzw. Neutralisation bzw. durch Bisulfitaddition an Olefine erhältlich sind. Weitere brauchbare Tenside vom Sulfonattyp sind die Ester von α -Sulfosäuren, z.B. die α -Sulfonsäuren aus hydrierten Methyl- oder Ethylestern der Kokos-, Palmkern- oder Talgfettsäure.

50 Geeignete Tenside vom Sulfattyp sind die Schwefelsäuremonoester primärer Alkohole, z.B. aus Kokosfettalkoholen, Talgfettalkoholen oder Oleylalkohol, und solche von sekundären Alkoholen. Weiterhin eignen sich sulfatierte Fettsäurealkanolamine, Fettsäuremonoglyceride oder Umsetzungsprodukte von 1 bis 4 Mol Ethylenoxid mit primären oder sekundären Fettalkoholen oder Alkylphenolen.

55 Weitere geeignete anionische Tenside sind die Fettsäureester bzw. -amide von Hydroxy- oder Amino-carbonsäuren bzw. -sulfonsäuren, wie z.B. die Fettsäuresarcoside, -glykolate, -lactate, -tauride oder -isothionate.

Die anionischen Tenside können in Form ihrer Natrium-, Kalium- und Ammoniumsalze sowie als lösliche

Salze organischer Basen, wie Mono-, Di- oder Triethanolamin, vorliegen. Die üblichen Seifen, d.h. Salze der natürlichen Fettsäuren, sollen nicht unerwähnt bleiben.

Als nichtionische Tenside (Nonionics) sind z.B. Anlagerungsprodukte von 3 bis 40, vorzugsweise 4 bis 20 Mol Ethylenoxid an 1 Mol Fettalkohol, Alkylphenol, Fettsäure, Fettamin, Fettsäureamid oder Alkansulfonamid verwendbar. Besonders wichtig sind die Anlagerungsprodukte von 5 bis 16 Mol Ethylenoxid an Kokos- oder Talgfettalkohole, an Oleylalkohol oder an synthetische Alkohole mit 8 bis 18, vorzugsweise 12 bis 18 C-Atomen, sowie an Mono- oder Dialkylphenole mit 6 bis 14 C-Atomen in den Alkylresten. Neben diesen wasserlöslichen Nonionics sind aber auch nicht bzw. nicht vollständig wasserlösliche Polyglykolether mit 1 bis 4 Ethylenglykoletherresten im Molekül von Interesse, insbesondere wenn sie zusammen mit wasserlöslichen nichtionischen oder anionischen Tensiden eingesetzt werden.

Weiterhin sind als nichtionische Tenside die wasserlöslichen, 20 bis 250 Ethylenglykolethergruppen und 10 bis 100 Propylenglykolethergruppen enthaltenden Anlagerungsprodukte von Ethylenoxid an Polypropylenglykolether, Alkyldiaminopolypropylenglykol und Alkylpolypropylenglykole mit 1 bis 10 C-Atomen in der Alkylkette brauchbar, in denen die Polypropylenglykoletherkette als hydrophober Rest fungiert.

Auch nichtionische Tenside vom Typ der Aminoxide oder Sulfoxide sind verwendbar.

Das Schaumvermögen der Tenside läßt sich durch Kombination geeigneter Tensidtypen steigern oder verringern. Eine Verringerung läßt sich ebenfalls durch Zusätze von nichttensidartigen organischen Substanzen erreichen.

Als Buildersubstanzen sind beispielsweise geeignet: Waschkalkalien, wie Natriumcarbonat und Natriumsilicat, oder Komplexbildner, wie Phosphate, oder Ionenaustauscher, wie Zeolithe, sowie deren Mischungen. Diese Gerüst- und Aufbaustoffe haben die Aufgabe, die teils aus Wasser, teils aus Schmutz oder dem Textilgut stammenden Härteionen zu eliminieren und die Tensidwirkung zu unterstützen. Neben den o.g. Buildersubstanzen können weiter im Builder sogenannte Co-builder enthalten sein. Die Co-builder haben in modernen Waschmitteln die Aufgabe, einige Eigenschaften der Phosphate zu übernehmen, wie z.B. Sequestrierwirkung, Schmutztragevermögen, Primär- und Sekundärwaschwirkung.

Im Builder können z.B. wasserunlösliche Silicate, wie sie beispielsweise in der DE-OS 24 12 837 beschrieben werden, und/oder Phosphate vorhanden sein. Aus der Gruppe der Phosphate können Pyrophosphat, Triphosphat, höhere Polyphosphate und Metaphosphate verwendet werden. Auch phosphorhaltige organische Komplexbildner, wie Alkanpolyphosphonsäuren, Amino- und Hydroxyalkanpolyphosphonsäuren und Phosphonocarbonsäuren kommen als weitere Waschmittelinhaltsstoffe in Betracht. Beispiele solcher Waschmitteladditive sind z.B. die folgenden Verbindungen: Methandiphosphonsäure, Propan-1,2,3-triphosphonsäure, Butan-1,2,3,4-tetraphosphonsäure, Polyvinylphosphonsäure, 1-Aminoethan-1,1-diphosphonsäure, 1-Amino-1-phenyl-1,1-diphosphonsäure, Aminotris-methylen-triphosphonsäure, Methylamino- oder Ethylaminobismethylen-diphosphonsäure, Ethylendiaminotetramethylentetraphosphonsäure, Diethyltriaminopentamethylenpentaphosphonsäure, 1-Hydroxyethan-1,1-diphosphonsäure, Phosphonoessig- und Phosphonopropionsäure, Mischpolymerisate aus Vinylphosphonsäure und Acryl- und/oder Maleinsäure, sowie deren teil- oder vollneutralisierten Salze.

Weitere organische Verbindungen, die als Komplexmierungsmittel für Calcium wirken und in Waschmittelformulierungen enthalten sein können, sind Polycarbonsäuren, Hydroxycarbonsäuren und Aminocarbonsäuren, die meist in Form ihrer wasserlöslichen Salze eingesetzt werden.

Beispiele für Polycarbonsäuren sind Dicarbonsäuren der allgemeinen Formel $\text{HOOC}-(\text{CH}_2)_m-\text{COOH}$ mit $m = 0-8$, außerdem Maleinsäure, Methylenmalonsäure, Citraconsäure, Mesaconsäure, Itaconsäure, nicht cyclische Polycarbonsäuren mit wenigstens 3 Carboxylgruppen im Molekül, wie z.B. Tricarbalylsäure, Aconitsäure, Ethylentetracarbonsäure, 1,1,3-Propan-tetracarbonsäure, 1,1,3,3,5,5-Pentan-hexacarbonsäure, Hexanhexacarbonsäure, cyclische Di- oder Polycarbonsäuren, wie z.B. Cyclopentan-tetracarbonsäure, Cyclohexan-hexacarbonsäure, Tetrahydrofuran-tetracarbonsäure, Phthalsäure, Terephthalsäure, Benzoltri-, -tetra- oder -pentacarbonsäure sowie Mellithsäure.

Beispiele für Hydroxymono- oder -polycarbonsäuren sind Glykolsäure, Milchsäure, Äpfelsäure, Tartronsäure, Methyltartronsäure, Gluconsäure, Glycerinsäure, Citronensäure, Weinsäure, Salicylsäure.

Beispiele für Aminocarbonsäuren sind Glycin, Glycylglycin, Alanin, Asparagin, Glutaminsäure, Aminobenzoesäure, Iminodi- oder -triessigsäure, Hydroxyethyliminodiessigsäure, Ethylendiaminotetraessigsäure, Hydroxyethyl-ethylendiamin-triessigsäure, Diethyltriamin-pentaessigsäure sowie höhere Homologe, die durch Polymerisation eines N-Aziridylcarbonsäurederivates, z.B. der Essigsäure, Bernsteinsäure, Tricarbalylsäure, und anschließende Verseifung, oder durch Kondensation von Polyaminen mit einem Molekulargewicht von 500 bis 10 000 mit chloressigsäuren oder bromessigsäuren Salzen hergestellt werden können.

Als Co-Buildersubstanzen werden bevorzugt polymere Carbonsäuren verwendet. Zu diesen polymeren Carbonsäuren sind die Carboxymethylether der Zucker, der Stärke und der Cellulose zu zählen.

Unter den polymeren Carbonsäuren spielen z.B. die Polymerisate der Acrylsäure, Maleinsäure, Itacon-

säure, Mesaconsäure, Aconitsäure, Methylenmalonsäure, Citraconsäure und dgl. die Copolymerisate der oben genannten Carbonsäuren untereinander, wie z.B. ein Copolymerisat aus Acrylsäure und Maleinsäure im Verhältnis 70:30 und vom Molgewicht 70.000, oder mit ethylenisch ungesättigten Verbindungen, wie Ethylen, Propylen, Isobutylen, Vinylalkohol, Vinylmethylether, Furan, Acrolein, Vinylacetat, Acrylamid, Acrylnitril, Methacrylsäure, Crotonsäure etc., wie z.B. die 1:1-Mischpolymerisate aus Maleinsäureanhydrid und Methylvinylether vom Molgewicht 70.000 oder die Mischpolymerisate von Maleinsäureanhydrid und Ethylen bzw. Propylen bzw. Furan eine besondere Rolle.

In den Co-Buildern können weiterhin Schmutzträger enthalten sein, die den von der Faser abgelösten Schmutz in der Flotte suspendiert halten und so das Vergrauen inhibieren. Hierzu sind wasserlösliche Kolloide meist organischer Natur geeignet, wie beispielsweise die wasserlöslichen Salze polymerer Carbonsäuren, Leim, Gelatine, Salze von Ethercarbonsäuren oder Ethersulfonsäuren der Stärke oder der Cellulose oder Salze von sauren Schwefelsäureestern der Cellulose oder der Stärke. Auch wasserlösliche, saure Gruppen enthaltende Polyamide sind für diesen Zweck geeignet. Weiterhin lassen sich lösliche Stärkepräparate und andere als die oben genannten Stärkeprodukte verwenden, wie z.B. abgebaute Stärke, Aldehydstärken usw. Auch Polyvinylpyrrolidon ist brauchbar.

Bleichmittel sind insbesondere Wasserstoffperoxid und Derivate oder Aktivchlor-liefernde Verbindungen. Unter den als Bleichmittel dienenden, in Wasser H_2O_2 liefernden Verbindungen haben Natriumperborat-Hydrate, wie $NaBO_2 \cdot H_2O_2 \cdot 3H_2O$ und $NaBO_2 \cdot H_2O_2$, besondere Bedeutung. Es sind aber auch andere H_2O_2 liefernde Borate brauchbar. Diese Verbindungen können teilweise oder vollständig durch andere Aktivsauerstoffträger, insbesondere durch Peroxyhydrate, wie Peroxycarbonate, Peroxyphosphonate, Citratperhydrate, Harnstoff- H_2O_2 -oder Melamin- H_2O_2 -Verbindungen sowie durch H_2O_2 liefernde persaurer Salze, wie z.B. Caroate, Perbenzoate oder Peroxyphthalate, ersetzt werden.

Es können neben den erfindungsgemäßen übliche wasserlösliche und/oder wasserunlösliche Stabilisatoren für die Peroxyverbindungen zusammen mit diesen in Mengen von 0,25 bis 10 Gew.%, bezogen auf die Peroxyverbindung, eingearbeitet werden. Als wasserunlösliche Stabilisatoren eignen sich die meist durch Fällung aus wäßrigen Lösungen erhaltenen Magnesiumsilikate $MgO:SiO_2$ der Zusammensetzung 4:1 bis 1:4, vorzugsweise 2:1 bis 1:2 und insbesondere 1:1. An deren Stelle sind auch andere Erdalkalimetalle entsprechender Zusammensetzung brauchbar.

Um beim Waschen bereits bei Temperaturen unterhalb $80^\circ C$, insbesondere im Bereich von 60 bis $40^\circ C$, eine befriedigende Bleichwirkung zu erreichen, werden zweckmäßigerweise Bleichaktivatoren in die Waschmittel eingearbeitet, vorteilhaft in einer Menge von, bezogen auf die H_2O_2 -liefernde Verbindung, von 5 bis 30 Gew.%.

Als Aktivatoren für in Wasser H_2O_2 liefernde Perverbindungen dienen bestimmte, mit H_2O_2 organische Persäuren bildende N-Acyl, O-Acyl-Verbindungen, insbesondere Acetyl-, Propionyl-oder Benzoylverbindungen, sowie Kohlensäure-bzw. Pyrokohlensäureester. Brauchbare Verbindungen sind unter anderen:

- 35 N-diacylierte und N,N'-tetraacylierte Amine, wie z.B. N,N,N',N'-Tetraacetyl-methylen-diamin oder -ethylen-diamin, N,N-Diacetylanilin und N,N-Diacetyl-p-toluidin bzw. 1,3-diacylierte Hydantoine, Alkyl-N-sulfonyl-carbonamide,
- 40 N-acylierte cyclische Hydrazide, acylierte Triazole oder Urazole, wie z.B. das Monoacetylmaleinsäurehydrazid, O,N,N-trisubstituierte Hydroxylamine, wie z.B. O-Benzoyl-N,N-succinyl-hydroxylamin, O-Acetyl-N,N-succinyl-hydroxylamin,
- 45 O-p-Methoxybenzoyl-N,N-succinylhydroxylamin, O-p-Nitrobenzoyl-N,N-succinylhydroxylamin und O,N,N-Triacetyl-hydroxylamin, Carbonsäureanhydride, z.B. Benzoesäureanhydrid,
- 50 m-Chlorbenzoesäureanhydrid, Phthalsäureanhydrid, 4-Chlorphthalsäureanhydrid, Zuckerester, wie z.B. Glucosepentaacetat, Imidazolidinderivate, wie 1,3-Diformyl-4,5-diacetoxyimidazolidin,
- 55 1,3-Diacetyl-4,5-diacetoxy-imidazolidin, 1,3-Diacetyl-4,5-di-propionyloxy-imidazolidin, acylierte Glykolorile, wie z.B. Tetrapropionylglykoloril oder

Diacetyl-dibenzoylglykoluril,
 dialkylierte 2,5-Diketopiperazine, wie z.B.
 1,4-Diacetyl-2,5-diketopiperazin,
 1,4-Dipropionyl-2,5-diketopiperazin,
 5 1,4-Dipropionyl-3,6-dimethyl-2,5-diketopiperazin,
 Acetylierungs- bzw. Benzoylierungsprodukte von Propylendiharnstoff bzw. 2,2-Dimethyl-propylendiharnstoff,
 das Natriumsalz der p-(Ethoxycarbonyloxy)-benzoesäure und der p-(Propoxycarbonyloxy)-benzolsulfon-
 säure sowie die Natriumsalze von alkylierten oder acylierten Phenolsulfonsäureestern, wie p-Acetoxy-
 benzolsulfonsäure, 2-Acetoxy-5-nonyl-benzolsulfonsäure,
 10 2-Acetoxy-5-propylbenzolsulfonsäure oder der
 Isononanoyloxiphenylsulfonsäure.

Als Bleichmittel können auch Aktivchlorverbindungen anorganischer oder organischer Natur eingesetzt
 werden. Zu den anorganischen Aktivchlorverbindungen gehören Alkalihypochlorite, die insbesondere in
 Form ihrer Mischsalze bzw. Anlagerungsverbindungen an Orthophosphate oder kondensierte Phosphate,
 15 wie beispielsweise an Pyro- und Polyphosphate oder an Alkalisilikate, verwendet werden können. Enthalten
 die Wasch- und Waschlösungsmittel Monopersulfate und Chloride, so bildet sich in wäßriger Lösung Aktivchlor.

Als organische Aktivchlorverbindungen kommen insbesondere die N-Chlorverbindungen in Frage, bei
 denen ein oder zwei Chloratome an ein Stickstoffatom gebunden sind, wobei vorzugsweise die dritte Valenz
 der Stickstoffatome an eine negative Gruppe führt, insbesondere an ein CO- oder SO₂-Gruppe. Zu diesen
 20 Verbindungen gehören Dichlor- und Trichlorcyanursäure bzw. deren Salze, chlorierte Alkylguanide oder
 Alkylbiguanide, chlorierte Hydantoine und chlorierte Melamine.

Als zusätzliche Hilfsstoffe werden beispielsweise aufgeführt:

Als Schaumregulatoren eignen sich, vor allem bei der Verwendung von Tensiden vom Sulfonat- oder
 Sulfattyp, kapillaraktiver Carboxy- oder Sulfobetaine sowie die oben erwähnten Nonionics vom Alkylolamid-
 25 typ. Für diesen Zweck sind auch Fettalkohole oder höhere endständige Diöle geeignet.

Ein verringertes Schäumvermögen, das vor allem beim maschinellen Waschen erwünscht ist, erreicht
 man vielfach durch Kombination verschiedener Tensidtypen, z.B. von Sulfaten und/oder Sulfonaten mit
 Nonionics und/oder mit Seifen. Bei Seifen steigt die Schaumdämpfung mit dem Sättigungsgrad und der C-
 Zahl des Fettsäureesters an; Seifen der gesättigten C₂₀-C₂₄-Fettsäuren eignen sich deshalb besonders als
 30 Schaumdämpfer.

Zu den nichttensidartigen Schauminhibitoren gehören gegebenenfalls Chlor enthaltende N-alkylierte
 Aminotriazine, die man durch Umsetzen von 1 Mol Cyanurchlorid mit 2 bis 3 Mol eines Mono- und/oder
 Dialkylamins mit 6 bis 20, vorzugsweise 8 bis 18 C-Atomen im Alkylrest erhält. Ähnlich wirken propoxylierte
 und/oder butoxylierte Aminotriazine, z.B. Produkte, die man durch Anlagern von 5 bis 10 Mol Propylenoxid
 35 an 1 Mol Melamin und weiteres Anlagern von 10 bis 50 Mol Butylenoxid an dieses Propylenoxidderivat
 erhält.

Ebenfalls geeignet als nichttensidartige Schauminhibitoren sind wasserunlösliche organische Verbindun-
 gen, wie Paraffine oder Halogenparaffine mit Schmelzpunkten unterhalb von 100°C, aliphatische C₁₈-bis
 C₄₀-Ketone sowie aliphatische Carbonsäureester, die im Säure- oder im Alkoholrest, gegebenenfalls auch in
 40 jedem dieser beiden Reste, wenigstens 18 C-Atome enthalten (z.B. Triglyceride oder Fettsäurefettalkohole-
 ster); sie lassen sich vor allem bei Kombinationen von Tensiden des Sulfat- und/oder Sulfonattyps mit Seifen
 zum Dämpfen des Schaumes verwenden.

Die Waschmittel können optische Aufheller für Baumwolle, für Polyamid-, Polyacrylnitril- oder Polyester-
 gewebe enthalten. Als optische Aufheller sind beispielsweise geeignet Derivate der Diaminostilbendisulfon-
 45 säure für Baumwolle, Derivate von 1,3-Diarylpyrazolinen für Polyamid, quartäre Salze von 7-Methoxy-2-
 benzimidazolyl-(2')-benzofuran oder von Derivaten aus der Verbindungsklasse der 7-[1',2',5'-Triazolyl-(1')]-3-
 [1'',2'',4''-triazolyl-(1'')] -cumarine für Polyacrylnitril. Für Polyester geeignete Aufheller sind beispielsweise
 Produkte aus der Verbindungsklasse der substituierten Styriole, Ethylene, Thiophene, Naphthalindicarbon-
 säuren oder Derivate davon, Stilbene, Cumarine und Naphthalimide.

Als weitere Hilfsstoffe oder Formulierungsmittel können die dem Fachmann an sich bekannten Stoffe
 verwendet werden, z.B. Lösungsvermittler, wie Xylol- oder Cumolsulfonate, Stellmittel, wie Natriumsulfat,
 Enzyme oder Parfümöle.

Die erfindungsgemäßen Wasch- und Reinigungsmittel können z.B. pulverförmig oder flüssig sein.

55

Beispiel 1

A. Herstellung von Serin-N,N-diacetonitril

Man legt 100 g (1 mol) 30 gew.%ige wäßrige Formaldehydlösung vor und tropft innerhalb von 1,25
 5 Stunden bei 20 bis 25°C eine Lösung von 52 g (0,5 mol) Serin in 250 g Wasser zu, bei welcher zuvor mit
 37 g 40 %iger NaOH ein pH-Wert von 8,5 eingestellt wurde.

Nach 30-minütigem Weiterrühren bei 25°C werden bei 15 bis 20°C 27 g (1 mol) Blausäure innerhalb
 von 1,5 Stunden zugetropft. Anschließend wird bei 20°C 30 Minuten weitergerührt, bis Ausgangsmaterialien
 nicht mehr nachweisbar sind und vollständige Umsetzung erreicht ist.

10 Es werden 455 g einer ca. 20%igen Lösung von Serin-N,N-diacetonitril ($\hat{=}$ 98 % d.Th.) erhalten. Die
 durch Gefriertrocknung isolierte Verbindung hat keinen scharfen Schmp. und schmilzt unter Zersetzung.

15 Analyse:

$C_7H_9N_3O_3$ (183.16) ber.

C 45,90 % H 4,95 % N 22,94 % O 26,21 %

gef.

C 45,43 % H 5,08 % N 22,72 % O 26,76 %

20

B. Herstellung von Serin-N,N-diessigsäure-trinatriumsalz

Zu 102 g (1,02 mol) 40 gew.%ige wäßrige Natronlauge wird die unter 1 hergestellte wäßrige Lösung
 25 von Serin-N,N-diacetonitril innerhalb von 1 Stunde bei 95 bis 110°C zugetropft. Nach 3-stündigem
 Weiterrühren bei 100°C wird keine Ammoniakentwicklung mehr festgestellt (insgesamt 0,94 mol).

Es resultiert eine klare, gelbe, ca., 30 gew.%ige wäßrige Lösung von Serin-N,N-di-essigsäure-trinatrium-
 salze. (Auswaage: 390 g ($\hat{=}$ 94 % d.Th.). Der Schmp. des isolierten Salzes liegt über 300°C.

30

C. Herstellung von Serin-N,N-diessigsäure

Die unter B hergestellte wäßrige Lösung von Serin-N,N-di-essigsäure-trinatriumsalz wird unter vermin-
 35 dertem Druck (Wasserstrahlpumpe) auf ca. 50 Gew.% aufkonzentriert. Mit konzentrierter Salzsäure wird ein
 pH-Wert von 2 eingestellt. Die Lösung tropft man anschließend auf die 4fache Volumenmenge Methanol.
 Der ausgefallene farblose Niederschlag wird abfiltriert und nochmals mit Methanol gewaschen. Nach dem
 Trocknen verbleiben 98 g ($\hat{=}$ 86 % d.Th.) Serin-N,N-diessigsäure vom Schmp. 171 bis 173°C, vgl. s.
 Korman et al., J. Biol. Chem. 221, S. 116 (1956).

40

Beispiel 2

45 Man legt 30 g (0,5 Mol) Glykolyaldehyd in 100 g Wasser vor und tropft bei 25°C innerhalb von 30
 Minuten eine Lösung aus 66,6 g (0,5 Mol) Iminodiessigsäure in 120 g Wasser zu, die zuvor mit 40
 gew.%iger wäßriger Natronlauge auf einem pH-Wert von 7 eingestellt wurde.

Anschließend werden bei 15 bis 20°C und einem pH-Wert von 7 13,6 g (0,5 Mol) flüssige Blausäure in
 45 Minuten zugetropft. Danach wird 5 Stunden lang bei 30°C weitergerührt.

50 Zur Verseifung wird die erhaltene gelbe Lösung anschließend mit 51 g (0,5 Mol) 40 gew.%iger wäßriger
 Natronlauge versetzt. Bei 90°C wird innerhalb von 4 Stunden der gebildete Ammoniak entfernt.

Man erhält eine orangefarbene Lösung von Serin-N,N-di-essigsäure-trinatriumsalz, aus der die Säure
 gemäß Beispiel 1C freigesetzt wird.

Die Ausbeute beträgt 65 % d.Th.

55

Beispiel 3

Man löst 134 g (1 Mol) Nitrilotriacetonitril in 450 g Ethanol. Mit Triethylamin wird ein pH-Wert von 9,5 eingestellt (gemessen an einer Probe in 10 gew.%iger wäßriger Lösung).

Anschließend tropft man bei 75°C innerhalb von 3 Stunden 150 g (1,5 Mol) 30 gew.%ige wäßrige Formaldehydlösung unter Konstanthalten des pH-Wertes zu.

Nach 4stündigem Weiterrühren bei 75°C wird die erhaltene Lösung von Hydroxymethylnitrilotriacetonitril zu 300 g (3 Mol) einer auf 100°C erhitzten 40 gew.%igen wäßrigen Natronlauge innerhalb von 30 Minuten getropft. Zur Verseifung wird 4 Stunden lang bei 100°C erhitzt, bis kein Ammoniak mehr entweicht.

Aus der erhaltenen Lösung von Serin-N,N-di-essigsäure-trinatriumsalz wird die freie Säure gemäß Beispiel 1C erhalten.

Die Ausbeute beträgt 55 % d.Th.

Die aus der freien Serin-N,N-diessigsäure erhaltenen Trikalium- und Triammoniumsalze weisen Schmp. von jeweils über 300°C auf.

Anwendungstechnische Eigenschaften

20

I. Bestimmung der Eisenkomplexierkapazität

Die inhibierende Wirkung von Komplexbildnern auf die Ausfällung von Eisen(III)-hydroxid wird durch Trübungstitration bestimmt. Es wird die zu untersuchende Wirksubstanz (W.S.) vorgelegt und in alkalischer Lösung mit Eisen(III)-chlorid-Lösung bis zur Trübung titriert.

Die Titration erfolgt automatisch mit Hilfe eines Titroprozessors; es wird dabei die Lichtdurchlässigkeit der Lösung mit einem Lichtleiterphotometer verfolgt. Der Endpunkt der Titration wird durch das Auftreten einer Trübung angezeigt. Er gibt die Menge an gebundenem Eisen an und ist ein Maß für die Stärke des gebildeten Komplexes im Vergleich zu Eisenhydroxid.

Bei Verbindungen mit einer dispergierenden Wirkung gegenüber Eisenhydroxid tritt meist vor dem Erreichen des Endpunktes eine Verfärbung ein.

Das Ausmaß der Verfärbung (hervorgerufen durch kolloidal dispergiertes Eisenhydroxid) gibt einen Hinweis auf die Dissoziationsneigung des gebildeten Komplexes. Ein grobes Maß dafür ist die Steigung der Titrationskurve vor Erreichen des Äquivalenzpunktes. Sie wird gemessen in % Transmission/ml FeCl₃-Lösung. Die reziproken Werte geben somit die Stärke der Komplexe an.

Ausführungsvorschrift:

40

1 mmol der zu untersuchenden Substanz (W.S.) wird in 100 ml dest. H₂O gelöst. Der pH-Wert wird mit 1 n NaOH auf 10 eingestellt und während der Titration konstant gehalten. Man titriert bei Raumtemperatur mit einer Geschwindigkeit von 0,4 ml/min. mit 0,05 m FeCl₃-Lösung.

Die Komplexierkapazität wird ausgedrückt als:

$$\text{mol Fe/mol W.S.} = \frac{\text{ml verbrauchter FeCl}_3\text{-Lsg.}}{20}$$

50

oder

$$\text{mg Fe/g W.S.} = \frac{\text{ml verbrauchter FeCl}_3\text{-Lsg.}}{\text{MG}_{\text{W.S.}}} \times 2790$$

55

II. Prüfung der Natriumperboratstabilisierung in Waschflotten

Prinzip

5

Das für die Bleichwirkung in natriumperborathaltigen Waschmittelformulierungen verantwortliche Wasserstoffperoxid wird durch Schwermetallionen (Fe, Cu, Mn) katalytisch zersetzt. Durch Komplexbildung der Schwermetallionen läßt sich dies verhindern. Die peroxidstabilisierende Wirkung der Komplexbildner wird

10 über den Restperoxidgehalt nach Warmlagerung einer schwermetallhaltigen Waschflotte geprüft.

Der Gehalt an Wasserstoffperoxid wird vor und nach der Lagerung durch eine Titration mit Kaliumpermanganat in saurer Lösung bestimmt.

Zur Prüfung auf Perboratstabilisierung werden zwei Waschmittelformulierungen benutzt, wobei die Zersetzung bei der Warmlagerung durch Zugabe von Schwermetallkatalysatoren (2,5 ppm Mischung aus 2

15 ppm Fe^{3+} , 0,25 ppm Cu^{2+} , 0,25 ppm Mn^{2+}) erfolgt.

1. Phosphathaltige Formulierung

20

Zusammensetzung (in Gew.%):

19,3 % Natrium-C₁₂-Alkylbenzolsulfonat (50 gew.%ige wäßrige Lösung)

25 15,4 % Natriumperborat•4 H₂O

30,8 % Natriumtriphosphat

2,6 % Copolymer aus Maleinsäure und Acrylsäure (50:50, mittleres MG 50.000)

31,0 % Natriumsulfat, wasserfrei

0,9 % erfindungsgemäßer Komplexbildner oder Vergleichsverbindung

30 Die Waschmittelkonzentration beträgt 6,5 g/l unter Verwendung von Wasser mit 25°dH. Die Lagerung erfolgt bei 80°C 2 Stunden lang.

2. Phosphatreduzierte Formulierung

35

Zusammensetzung (in Gew.%):

40 15 % Natrium-C₁₂-Alkylbenzolsulfonat (50 gew.%ige wäßrige Lösung)

5 % Anlagerungsprodukt von 11 Mol Ethylenoxid an 1 Mol Talgfettalkohol

20 % Natriumperborat•4 H₂O

6 % Natrium-metasilikat•5 H₂O

1,25 % Magnesiumsilikat

45 20 % Natriumtriphosphat

31,75 % Natriumsulfat, wasserfrei

1 % erfindungsgemäßer Komplexbildner oder Vergleichsverbindung

Die Waschmittelkonzentration beträgt 8 g/l unter Verwendung von Wasser mit 25°dH. Die Lagerung erfolgt bei 60°C 1 Stunde lang.

50

III Bestimmung des Calcium-Bindevermögens

55

Meßprinzip

Die inhibierende Wirkung von Komplexbildnern oder Dispergiermitteln auf die Ausfällung von Calciumcarbonat wird durch Trübungstiteration bestimmt. Es wird die zu untersuchende Substanz vorgelegt und in Gegenwart von Natriumcarbonat mit Calciumacetatlösung titriert. Der Endpunkt wird durch Bildung des Calciumcarbonat-Niederschlages angezeigt. Durch Verwendung einer ausreichenden Menge an Natriumcarbonat wird sichergestellt, daß die Messung auch dann ein korrektes Ergebnis liefert, wenn die Wirkung nicht nur auf einer Komplexbildung der Calciumionen beruht, sondern auf der Dispergierung von Calciumcarbonat.

10 Werden nämlich zu kleine Natriumcarbonatmengen eingesetzt, besteht die Gefahr, daß das Dispergiervermögen des Produktes nicht ausgeschöpft wird; in diesem Fall wird der Titrationsendpunkt durch die Fällung des Calcium-Salzes der untersuchten Verbindung bestimmt.

Während der Titration wird die Änderung der Lichtdurchlässigkeit mit Hilfe eines Lichtleiterphotometers verfolgt. Bei letzterem wird ein über Glasfaser in die Lösung geleiteter Lichtstrahl an einem Spiegel reflektiert und die Intensität des reflektierten Lichts gemessen.

15

Reagenzien:

20

0,25 m $\text{Ca}(\text{OAc})_2$ -Lösung
 10 %ige Na_2CO_3 -Lösung
 1 n NaOH-Lösung
 1 %ige Salzsäure

25

Durchführung:

30 1 g W.S. in Form des Trinatriumsalzes wird in 100 ml dest. H_2O gelöst. Anschließend werden 10 ml 10 %ige Na_2CO_3 -Lösung zugegeben. Bei Raumtemperatur (RT) und einem während der Titration konstant gehaltenen pH-Wert von 11 und bei 80°C mit einem pH-Wert von 10 wird mit 0,25 m $\text{Ca}(\text{OAc})_2$ -Lösung kontinuierlich mit 0,2 ml/min automatisch titriert.

35

Berechnung:

Menge mg CaCO_3/g W.S. = Verbrauch an $\text{Ca}(\text{OAc})_2$ -Lösung in ml \times 25. Bei der automatischer Titration ist der 1. Knickpunkt der Titrationskurve der Endpunkt.

40 Die erhaltenen Ergebnisse sind in Tabelle 1 zusammengestellt:

45

50

55

Tabelle 1

	Calcium-Bindevermögen mg CaCO ₃ /g W.S.		Eisen-Bindevermögen			Perborat-stabilisierung in Waschmittel- formulierung	
	RT/ pH 11	80°C/ pH 10	3+	3+	%Transmission (am Knickpunkt) ml/FeCl ₃	[%]	
			mol Fe mol W.S.	mgFe g W.S.		1	2
10 Serin- N,N-di- essigsäure- Na ₃	225	195	0,72	142	15	45,2	72,0
Na-tri- phosphat	215	150					
15 NTA-Na ₃	350	250	0,25	54	11	24,5	32,5
EDTA-Na ₄	275	240	0,34	50	1,2	20	34,0

20 Aus den Ergebnissen folgt, daß das Calcium-Bindevermögen vor allem bei 80°C wesentlich besser als das des Natriumtriphosphats ist und geringer ist als das der Natriumsalze von NTA und EDTA, wobei das kleinere Molekulargewicht von NTA berücksichtigt werden sollte. Das Bindevermögen gegenüber Eisen ist gegenüber NTA und EDTA fast dreimal so hoch.

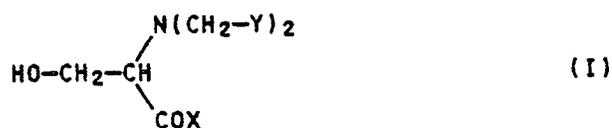
Die Stärke des gebildeten Komplexes, ausgedrückt in % Transmission/ml FeCl₃-Lösung, ist um ein vielfaches größer als beim Komplex der Ethylendiamintetraessigsäure.

25 Der besonders überraschende Effekt liegt in der hervorragenden Perboratstabilisierung für die erfindungsgemäß zu verwendende, N-haltige und relativ niedermolekulare Verbindung.

Bei Verwendung als Gerüstsubstanz werden mit Standardwaschmittelformulierungen gute Waschergebnisse, insbesondere im Hinblick auf die Inkrustationsinhibierung, gemessen am Aschegehalt, erhalten.

Ansprüche

35 1. Verfahren zur Herstellung von Verbindungen der Formel I

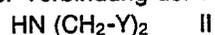


in der Y für den Rest -COOH, der gegebenenfalls in Form eines Alkalimetall-, Ammonium-oder substituierten Ammoniumsalzes vorliegt, oder für den Rest -CN steht und

45 X eine Hydroxylgruppe, wobei die dadurch vorliegende Carbonsäuregruppe gegebenenfalls in Form eines Alkalimetall-, Ammonium-oder substituierten Ammoniumsalzes vorliegt, oder einen Rest -NR³R⁴, in dem R³ und R⁴ gleich oder verschiedenen sind und für ein Wasserstoffatom oder einen Alkylrest mit 1 bis 4 C-Atomen stehen,

bedeutet, dadurch gekennzeichnet, daß man 1 Mol Serin ggfs. in Form eines Alkalisalzes, oder des Säureamids, ggfs. am Amidstickstoffatom durch ein oder zwei Alkylreste mit 1 bis 4 C-Atomen substituiert, in Wasser, einem organischen Lösungsmittel oder ihren Mischungen mit 2 bis 2,6 Mol Formaldehyd und 2 bis 2,3 Mol flüssigen Blausäure bei Temperaturen von 0 bis 45°C oder mit 2 bis 2,3 Mol Alkalicyanid bei Temperaturen von 40 bis 100°C umsetzt und ggfs. vorliegende Amid- und die Nitrilgruppen in Gegenwart von einer Säure oder Base hydrolysiert und ggfs. die freie Säure oder ein Salz gemäß Formel I isoliert.

55 2. Verfahren zur Herstellung von Verbindungen der Formel I, wobei der Rest -COX eine Nitrilgruppe bedeutet, Serin-N,N-diessigsäure und ihren Salzen, dadurch gekennzeichnet, daß man Glykolaldehyd mit einer Verbindung der Formel II



in der Y die für Formel I angegebenen Bedeutungen aufweist sowie zusätzlich für einen Rest -COOR¹, in

dem R¹ einen Alkylrest mit 1 bis 4 C-Atomen bedeutet, stehen kann, und mit flüssiger Blausäure oder einem Alkalicyanid in Wasser, einem organischen Lösungsmittel oder ihren Mischungen bei Temperaturen von 10 bis 100°C umgesetzt und ggfs. die Nitrilgruppen und vorliegende Amid-oder Estergruppen in Gegenwart von einer Säure oder Base hydrolysiert und ggfs. die freie Säure oder ein Salz gemäß Formel I isoliert.

5
3. Verfahren zur Herstellung von Verbindungen der Formel I mit der Bedeutung Nitril für die Reste Y und -COX, die Serin-N,N-diessigsäure und ihren Salzen, dadurch gekennzeichnet, daß man Nitrilotriacetonitril mit Formaldehyd unter Basenkatalyse in einem pH-Wert-Bereich von 7,5 bis 12 bei Temperaturen von 0 bis 100°C umsetzt, ggfs. die Nitrilgruppen in Gegenwart von einer Säure oder Base hydrolysiert und ggfs. die freie Säure oder ein Salz der Formel I isoliert.

10
4. Verwendung von Serin-N,N-diessigsäure, ihren Natrium-, Kalium-, Ammonium-oder organischen Aminsalzen als Komplexbildner für Schwermetall-und/oder Erdalkaliionen.

5. Verwendung von Serin-N,N-diessigsäure, ihren Natrium-, Kalium-, Ammonium-oder organischen Aminsalzen als Gerüststoff in Wasch-und Reinigungsmitteln.

15
6. Verwendung von Serin-N,N-diessigsäure, ihren Natrium-, Kalium-, Ammonium-oder organischen Aminsalzen in Wasch-und Reinigungsmitteln als Bleichmittelstabilisatoren.

7. Wasch-und Reinigungsmittel, enthaltend Serin-N,N-diessigsäure, ihre Natrium-, Kalium-, Ammonium-säure oder organischen Aminsalze in einer Menge von 0,01 bis 20 Gew.%, bezogen auf das Gesamtgewicht.

20
8. Serin-N,N-diacetonitril als Zwischenprodukt zur Herstellung von Serin-N,N-diessigsäure und ihren Salzen.

25

30

35

40

45

50

55



EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			EP 88105376.3
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betrifft Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int. Cl. 4)
A	CHEMICAL ABSTRACTS, Band 54, Nr. 14, 25. Juli 1960, Columbus, Ohio, USA L. ERDEY et al. "Preparation of some new complex forming compounds and determination of their constants" Zusammenfassung-Nr. 14 137g-14 138b	1,4	C 07 C 101/30 C 07 C 121/43 C 11 D 3/33
D,A	& Acta Chim. Acad. Sci. Hung. 21, 327-32 (1959) --		
A	<u>US - A - 3 864 389</u> (B. SUNDBY et al.) * Spalten 5-10 *	1,4-7	
A	<u>DE - A - 2 258 257</u> (HOFFMANN - LA ROCHE) * Ansprüche *	1	
			RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (Int. Cl. 4)
			C 07 C 101/00 C 07 C 121/00
Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt.			
Recherchenort WIEN	Abschlußdatum der Recherche 10-06-1988	Prüfer HOFBAUER	
<p>KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTEN</p> <p>X : von besonderer Bedeutung allein betrachtet Y : von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer anderen Veröffentlichung derselben Kategorie A : technologischer Hintergrund O : nichtschriftliche Offenbarung P : Zwischenliteratur T : der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze</p> <p>E : älteres Patentedokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmeldedatum veröffentlicht worden ist D : in der Anmeldung angeführtes Dokument L : aus andern Gründen angeführtes Dokument</p> <p>& : Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument</p>			