

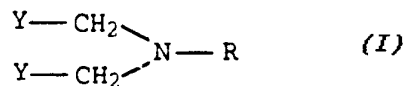
PCT

WELTORGANISATION FÜR GEISTIGES EIGENTUM
Internationales Büro



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

<p>(51) Internationale Patentklassifikation ⁵ : C11D 3/32, 7/32, C23G 1/14, 1/19, C11D 3/33</p>	<p>A1</p>	<p>(11) Internationale Veröffentlichungsnummer: WO 94/12606 (43) Internationales Veröffentlichungsdatum: 9. Juni 1994 (09.06.94)</p>
<p>(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP93/03311 (22) Internationales Anmeldedatum: 26. November 1993 (26.11.93) (30) Prioritätsdaten: P 42 40 695.1 3. December 1992 (03.12.92) DE P 42 40 697.8 3. December 1992 (03.12.92) DE (71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten ausser US): BASF AKTIENGESELLSCHAFT [DE/DE]; D-67056 Ludwigshafen (DE). (72) Erfinder; und (75) Erfinder/Anmelder (nur für US): POTTHOFF-KARL, Birgit [DE/DE]; Gruenerstrasse 7, D-67061 Ludwigshafen (DE). NEUMANN, Hans-Werner [DE/DE]; Kantstrasse 3, D-68799 Reilingen (DE). GUEMBEL, Helmut [DE/DE]; Hohlstrasse 1, D-67814 Dannenfels (DE). SCHNEIDER, Juergen [DE/DE]; Burgstrasse 19, D-67251 Freinsheim (DE). KNEIP, Michael [DE/DE]; Erzbergerstrasse 30, D-67227 Frankenthal (DE). OFTRING, Alfred [DE/DE]; Im Roerlich 49, D-67098 Bad Duerkheim (DE). (74) Gemeinsamer Vertreter: BASF AKTIENGESELLSCHAFT; D-67056 Ludwigshafen (DE).</p>	<p>(81) Bestimmungsstaaten: CA, JP, US, europäisches Patent (AT, BE, CH, DE, DK, ES, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE). Veröffentlicht <i>Mit internationalem Recherchenbericht. Vor Ablauf der für Änderungen der Ansprüche zugelassenen Frist. Veröffentlichung wird wiederholt falls Änderungen eintreffen.</i></p>	
<p>(54) Title: IMINODIACETIC ACID DERIVATES USED IN CLEANING COMPOSITIONS FOR THE BEVERAGE AND FOOD INDUSTRY, AND FOR HARD METALLIC, PLASTIC, LACQUERED OR GLASS SURFACES</p>		
<p>(54) Bezeichnung: IMINODIESSIGSÄURE-DERIVATE IN REINIGUNGSMITTELFORMULIERUNGEN FÜR DIE GETRÄNKE- UND NAHRUNGSMITTELINDUSTRIE, SOWIE FÜR HARTE OBERFLÄCHEN AUS METALL, KUNSTSTOFF, LACK ODER GLAS</p>		
<p>(57) Abstract Iminodiacetic acid derivates having the formula (I), in which R stands for hydrogen, C₁ to C₄-alkyl or carboxyl- or carboxylic acid amide group-containing residue, and Y stands for a carboxyl group, are used as complexing agents or builders in alkaline cleaning compositions for the beverage and food industry or in industrial cleaning compositions for hard metallic, plastic, lacquered or glass surfaces.</p>		
<p>(57) Zusammenfassung Verwendung von Iminodiessigsäure-Derivaten (I) wobei R für Wasserstoff, C₁- bis C₄-Alkyl oder einen carboxyl- oder carboxsäureamidgruppenhaltigen Rest steht und Y eine Carboxylgruppe bedeutet, als Komplexbildner oder Gerüststoffe in alkalischen Reinigungsmittelformulierungen für die Getränke- und Nahrungsmittel industrie und in technischen Reinigungsmittelformulierungen für harte Oberflächen aus Metall, Kunststoff, Lack oder Glas.</p>		



LEDIGLICH ZUR INFORMATION

Codes zur Identifizierung von PCT-Vertragsstaaten auf den Kopfbögen der Schriften, die internationale Anmeldungen gemäss dem PCT veröffentlichen.

AT	Österreich	GA	Gabon	MR	Mauretanien
AU	Australien	GB	Vereinigtes Königreich	MW	Malawi
BB	Barbados	GE	Georgien	NE	Niger
BE	Belgien	GN	Guinea	NL	Niederlande
BF	Burkina Faso	GR	Griechenland	NO	Norwegen
BG	Bulgarien	HU	Ungarn	NZ	Neuseeland
BJ	Benin	IE	Irland	PL	Polen
BR	Brasilien	IT	Italien	PT	Portugal
BY	Belarus	JP	Japan	RO	Rumänien
CA	Kanada	KE	Kenya	RU	Russische Föderation
CF	Zentrale Afrikanische Republik	KG	Kirgisistan	SD	Sudan
CG	Kongo	KP	Demokratische Volksrepublik Korea	SE	Schweden
CH	Schweiz	KR	Republik Korea	SI	Slowenien
CI	Côte d'Ivoire	KZ	Kasachstan	SK	Slowakei
CM	Kamerun	LI	Liechtenstein	SN	Senegal
CN	China	LK	Sri Lanka	TD	Tschad
CS	Tschechoslowakei	LU	Luxemburg	TG	Togo
CZ	Tschechische Republik	LV	Lettland	TJ	Tadschikistan
DE	Deutschland	MC	Monaco	TT	Trinidad und Tobago
DK	Dänemark	MD	Republik Moldau	UA	Ukraine
ES	Spanien	MG	Madagaskar	US	Vereinigte Staaten von Amerika
FI	Finnland	ML	Mali	UZ	Usbekistan
FR	Frankreich	MN	Mongolei	VN	Vietnam

5 Iminodiessigsäure-Derivate in Reinigungsmittelformulierungen für die Getränke- und Nahrungsmittelindustrie, sowie für harte Oberflächen aus Metall, Kunststoff, Lack oder Glas.

Beschreibung

10 Die vorliegende Erfindung betrifft die Verwendung von Imino-
diessigsäure-Derivaten als Komplexbildner oder Gerüststoffe in
alkalischen Reinigungsmittelformulierungen für die Getränke- und
Nahrungsmittelindustrie. Weiterhin betrifft die Erfindung alka-
15 lische wäßrige Reinigungsmittelformulierungen für die Getränke-
und Nahrungsmittelindustrie, welche Iminodiessigsäure-Derivate
enthalten, sowie Additive für wäßrige alkalische Reinigungsmit-
telformulierungen für die Getränke- und Nahrungsmittelindustrie,
welche als wesentlichen Bestandteil ein Iminodiessigsäure-Derivat
enthalten.

20

Die DE-A 37 12 330 (1) betrifft 2-Hydroxy-3-aminopropionsäure-
N,N-diessigsäure (Isoserin-N,N-diessigsäure) und Derivate hiervon
sowie ihre generelle Verwendung als Komplexbildner in Wasch- und
Reinigungsmitteln, insbesondere bei der Textilwäsche. Als wei-
25 tere, spezielle Anwendung wird u.a. die Anwendung in Nahrungs-
mitteln erwähnt, hierbei soll die metallkatalysierte Oxidation
von olefinischen Doppelbindungen und damit das Ranzigwerden der
Erzeugnisse verhindert werden.

30 In der DE-A 39 14 980 (2) werden 2-Methyl- und 2-Hydroxymethyl-
serin-N,N-diessigsäure und Derivate hiervon für dieselben Anwen-
dungen wie Isoserin-N,N-diessigsäure in (1) empfohlen.

In der EP-A 262 112 (3) und der EP-A 399 133 (4) werden Reini-
35 gungs- und Waschmittelformulierungen beschrieben, die N-(Poly-
alkylenglykol)imino-N,N-diessigsäuren bzw. N-(Hydroxy- oder
Alkoxyalkyl)imino-N,N-diessigsäuren als Komplexbildner enthalten.
Diese Formulierungen enthalten zusätzlich organische Lösungs-
mittel.

40

Für die Reinigung von Behältnissen und Apparaturen in der
Getränke- und Nahrungsmittelindustrie wurden Formulierungen
mit verbesserten Eigenschaften gesucht. Zur Verringerung der
Abwasserbelastung ist es außerdem wünschenswert, ganz auf
45 organische Lösungsmittel in derartigen Formulierungen zu ver-
zichten.

2

Aufgabe der vorliegenden Erfindung war es daher, Komplexbildner bzw. Gerüststoffe bereitzustellen, die ein verbessertes Wirkungsspektrum in Reinigungsformulierungen für den Getränke- und Nahrungsmittelbereich aufweisen und außerdem in Abwesenheit von 5 organischen Lösungsmitteln eingesetzt werden können.

Die vorliegende Erfindung betrifft weiterhin die Verwendung von Iminodiessigsäure-Derivaten als Komplexbildner oder Gerüststoffe in technischen Reinigungsmittelformulierungen für harte Ober- 10 flächen aus Metall, Kunststoff, Lack oder Glas.

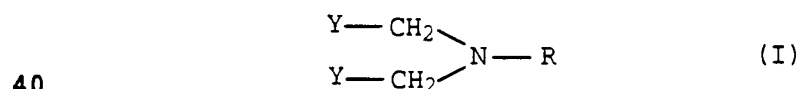
Aus der DE-A 40 36 695 (5) ist bekannt, daß sich bestimmte β -Alaninderivate, z.B. β -Alanin-N,N-diessigsäure, Isoserin-N,N-diessigsäure und Asparaginsäure-N,N-diessigsäure, als Gerüst- 15 substanzen in phosphatfreien Mitteln für das maschinelle Geschirreinigen im Haushaltsgeschirrspülmaschinen eignen.

In der DE-A 40 39 922 (6), welche ein Verfahren zur Herstellung von β -Alanin-N,N-diessigsäure betrifft, wird β -Alanin-N,N-diessig- 20 säure generell als Komplexbildner im Wasch- und Reinigungsmittelsektor und in der Photoindustrie empfohlen.

Für die Reinigung von harten Oberflächen wurden technische Reinigungsmittelformulierungen mit verbesserten Eigenschaften gesucht. 25 Zur Verringerung der Abwasserbelastung ist es außerdem wünschenswert, ganz auf organische Lösungsmittel in derartigen Formulierungen zu verzichten.

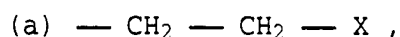
Aufgabe der vorliegenden Erfindung war es daher, Komplexbildner 30 bzw. Gerüststoffe bereitzustellen, die ein verbessertes Wirkungsspektrum in technischen Reinigungsformulierungen für die Reinigung von harten Oberflächen aufweisen und außerdem in Abwesenheit von organischen Lösungsmitteln eingesetzt werden können.

35 Demgemäß wurde die Verwendung von Iminodiessigsäure-Derivaten der allgemeinen Formel I

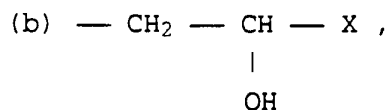


in der

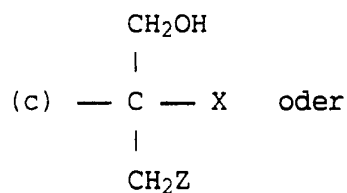
R für Wasserstoff, C₁- bis C₄-Alkyl oder einen Rest der Formel 45



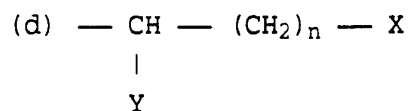
3



5



10



15

steht,

X eine Carboxylgruppe, die in Form eines Alkalimetall-, Ammonium- oder substituierten Ammoniumsalzes vorliegen kann, oder eine Carbonsäureamid-Gruppierung, die am Stickstoffatom substituiert sein kann, bezeichnet,

20

Y eine Carboxylgruppe, die in Form eines Alkalimetall-, Ammonium- oder substituierten Ammoniumsalzes vorliegen kann, bedeutet,

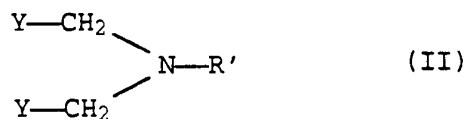
25

Z Wasserstoff oder Hydroxyl bedeutet und

n für die Zahl 1 oder 2 steht,

30 als Komplexbildner oder Gerüststoffe in alkalischen Reinigungsmittelformulierungen für die Getränke- und Nahrungsmittelindustrie gefunden.

Demgemäß wurde weiterhin die Verwendung von Iminodiessigsäure-
35 Derivaten der allgemeinen Formel II

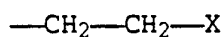


40

in der

R' für Wasserstoff, C₁- bis C₄-Alkyl oder einen Rest der Formel

45



steht,

- Y eine Carboxylgruppe, die in Form eines Alkalimetall-, Ammonium- oder substituierten Ammoniumsalzes vorliegen kann, bedeutet, und
- 5 X eine Carboxylgruppe, die in Form eines Alkalimetall-, Ammonium- oder substituierten Ammoniumsalzes vorliegen kann, oder eine Carbonsäureamid-Gruppierung, die am Stickstoffatom substituiert sein kann, bezeichnet,
- 10 als Komplexbildner oder Gerüststoffe in technischen Reinigungsmittelformulierungen für harte Oberflächen aus Metall, Kunststoff, Lack oder Glas gefunden.

Als C₁- bis C₄-Alkylgruppen für R kommen Ethyl, n-Propyl, iso-Propyl, n-Butyl, iso-Butyl, sec.-Butyl, tert.-Butyl und insbesondere Methyl in Betracht.

Steht R für den Rest der Formel (a) oder R' für einen Rest der Formel -CH₂-CH₂-X, liegt β-Alanin-N,N-diessigsäure vor.

20

Steht R für den Rest der Formel (b), liegt Isoserin-N,N-diessigsäure vor.

Steht R für den Rest der Formel (c), liegt 2-Methyl- (Z=H) oder 25 2-Hydroxymethyl-serin-N,N-diessigsäure (Z=OH) vor.

Steht R für den Rest der Formel (d), liegt Asparaginsäure- (n=1) oder Glutaminsäure-N,N-diessigsäure (n=2) vor.

- 30 Carboxylgruppen X oder Y können als freie Säuregruppen oder als Salze, insbesondere als Natrium-, Kalium-, Ammonium- oder organische Aminsalze, vorliegen. Als den organischen Aminsalzen zugrundeliegende Basen kommen vor allem tertiäre Amine wie Trialkylamine mit 1 bis 4 C-Atomen im Alkylrest, z.B. Trimethylamin, 35 Triethylamin oder Tri-n-butylamin, und Trialkanolamine mit 2 oder 3 C-Atomen in Alkanolrest, z.B. Triethanolamin, Tri-n-propanolamin oder Triisopropanolamin, in Betracht.

Carboxylgruppen X können auch als Carbonsäureamid-Gruppierungen 40 vorliegen. Dabei kann der Amid-Stickstoff durch ein, durch zwei gleiche oder durch zwei verschiedene C₁- bis C₄-Alkylreste substituiert sein.

Die vorliegenden alkalischen Reinigungsmittelformulierungen 45 weisen in der Regel pH-Werte von 8 bis 14, vorzugsweise von 9 bis 13, insbesondere von 10 bis 12, auf.

5

Ein bevorzugtes Einsatzgebiet für die beschriebenen alkalischen Reinigungsmittelformulierungen ist die Flaschenreinigung in der Getränkeindustrie, insbesondere mit automatischen Flaschenspülmaschinen mit Stundenleistungen bis zu üblicherweise 30.000 bis 5 70.000 Flaschen. Die verschmutzten Flaschen enthielten beispielsweise Bier, Milch, Erfrischungsgetränke, Fruchtsäfte, Süßmost oder Mineralwasser.

Ein weiteres bevorzugtes Einsatzgebiet für die beschriebenen 10 alkalischen Reinigungsmittelformulierungen ist die Apparatreinigung in Molkereien. Bei der Reinigung von Butterfertigern, bei der es hauptsächlich auf die Entfettung ankommt, können sie mit vorteilhafter Wirkung eingesetzt werden. Insbesondere jedoch dort, wo Rückstände oder Beläge aus Calciumphosphat, anderen 15 Calciumsalzen zumeist organischer Säuren und Casein ("Milchstein") zu entfernen sind, also z.B. bei Milch-Plattenerhitzern, Tellereinsätzen von Milchzentrifugen oder Lager- und Transport-Tanks für Milch, eignen sich die die Komplexbildner I enthaltenden Reinigungsmittel in hervorragender Weise.

20 Ein weiteres bevorzugtes Einsatzgebiet für die beschriebenen alkalischen Reinigungsmittelformulierungen ist die Apparatreinigung in Brauereien. Hier sind vor allem Rückstände oder Beläge aus Calciumoxalat, Hopfenharze und Eiweißverbindungen ("Bierstein") zu entfernen, beispielsweise aus Gärtanks, Lagertanks 25 oder Bierleitungen.

Ein weiteres bevorzugtes Einsatzgebiet für die beschriebenen alkalischen Reinigungsmittelformulierungen ist die Apparatreini- 30 gung in der Konservenindustrie. Beim Erhitzen der mit Nahrungsmitteln gefüllten und geschlossenen Blechdosen, üblicherweise in einem Autoklaven, oder bei der Endreinigung von Dosen, z.B. in einer Durchlaufspritzmaschine, müssen Reinigungsmittel mitverwendet werden, die die Reste des Abfüllgutes abwaschen, ohne das 35 Weißblech oder dessen Lackierung anzugreifen. Außerdem soll das Reinigungsmittel verhindern, daß sich Wassersteinbeläge auf den Dosen oder in den Apparaten abscheiden.

Ein weiteres bevorzugtes Einsatzgebiet für die beschriebenen 40 alkalischen Reinigungsmittelformulierungen ist die Apparatreinigung in der Backwarenindustrie, insbesondere die Reinigung von Back- und Teigformen, welche mit angebrannten Backfett- und Teigresten verunreinigt sind. Die Reinigung geschieht üblicherweise durch Abkochen mit den alkalischen Reinigungslösungen oder durch 45 Waschen in Durchlaufspritzanlagen.

6

Ein weiteres bevorzugtes Einsatzgebiet für die beschriebenen alkalischen Reinigungsmittelformulierungen ist die Apparatreinigung in der Zuckerindustrie. Bei der Gewinnung von Saccharose aus Zuckerrüben oder Zuckerrohr fallen Calciumsalze enthaltende Verunreinigungen oder Rückstände an, für deren Entfernung sich die 5 die Komplexbildner I enthaltenden beschriebenen Formulierungen in hervorragender Weise eignen.

Ein weiteres bevorzugtes Einsatzgebiet für die beschriebenen 10 alkalischen Reinigungsmittelformulierungen ist die Apparatreinigung in der fettverarbeitenden Industrie, die aus Fetten tierischen oder pflanzlichen Ursprungs vor allem Schmalz, Talg, Speiseöle oder durch katalytische Hydrierung gehärtete Fette oder fette Öle, z.B. Margarine, erzeugt. Derartige Produkte stellen 15 neben ihrer Bedeutung auf dem Nahrungsmittelbereich auch wichtige Rohstoffe für die Herstellung von Produkten zur Textilveredlung, von Anstrichmitteln, Lederpflegemitteln, kosmetischen Präparaten, Kerzen, Seifen, Tensiden, Schmierstoffen, Weichmachern, Zement- und Asphaltzusätzen sowie von Kunststoffen dar.

20 Ein weiteres bevorzugtes Einsatzgebiet für die beschriebenen alkalischen Reinigungsmittelformulierungen ist die Apparatreinigung in der fleischverarbeitenden Industrie. Hier müssen insbesondere wassersteinverhütende Reinigungsmittel eingesetzt werden, 25 z.B. in den sog. Dampfstrahl-Reinigungsgeräten, bei denen ein heißes Dampf-Flüssigkeits-Gemisch auf die zu reinigenden Apparate und Geräte gestrahlt wird.

Die erfindungsgemäß verwendeten Iminodiessigsäure-Derivate I 30 eignen sich vor allem deshalb so gut für die beschriebenen Anwendungszwecke, weil sie außerordentlich effektive Komplexbildner für Erdalkalimetallionen, insbesondere für Calcium, darstellen. Ihr Calcium-Bindevermögen ist außergewöhnlich hoch.

35 Weitere Vorteile sind ihre gute biologische Abbaubarkeit und ihr sehr geringes Toxizitätspotential, was insbesondere auf dem Getränke- und Nahrungsmittelsektor von Bedeutung ist.

Im Zusammenhang mit der guten biologischen Abbaubarkeit der Ver- 40 bindungen I ist es auch sehr vorteilhaft, daß die diese Verbindungen enthaltenden alkalischen Reinigungsmittelformulierungen weitgehend frei von organischen Lösungsmitteln zum Einsatz gebracht werden können. Somit wird eine mögliche Umweltbelastung noch weitgehender ausgeschlossen.

45

7

Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist auch eine wäßrige Reinigungsmittelformulierung für die Getränke- und Nahrungsmittelindustrie, enthaltend

- 5 (i) 0,05 bis 30 Gew.-%, vorzugsweise 0,1 bis 25 Gew.-%, insbesondere 0,5 bis 15 Gew.-% mindestens eines Iminodiessigsäure-Derivates I,
- (ii) 2 bis 50 Gew.-%, vorzugsweise 5 bis 40 Gew.-%, insbesondere
10 8 bis 25 Gew.-% Alkalimetallhydroxid, -carbonat, -silicat oder einer Mischung hieraus und
- (iii) 1 bis 30 Gew.-%, vorzugsweise 2 bis 25 Gew.-%, insbesondere
3 bis 20 Gew.-% Tenside.

15

Hierbei eignen sich als Komponente (ii) vor allem Natrium- und Kaliumhydroxid, daneben aber auch Natrium- und Kaliumcarbonat; es können auch Mischungen der genannten Alkalien eingesetzt werden.

- 20 Als Tenside (iii) können alle üblichen anionischen oder nicht-ionischen Tenside oder Mischungen hieraus verwendet werden, vor allem eignen sich jedoch Alkylsulfate, Alkylsulfonate, Fettalkoholalkoxylate, Oxoalkoholalkoxylate, Alkylpolyglucoside und Fettaminalkoxylate.

25

- Diese Zusammensetzung stellt eine Grundformulierung für alle genannten Anwendungsgebiete dar. Im einzelnen innerhalb dieser Grundformulierung voneinander abweichende Zusammensetzungen sind durch die verschiedenen Arten von Nahrungsmittel- und Getränke-
30 verschmutzungen, die unterschiedlichen Mengen an Erdalkalimetallionen in diesen Rückständen und Belägen sowie durch die unterschiedlich empfindlichen Materialien der zu reinigenden Behälternisse und Apparaturen bei den verschiedenen Anwendungsgebieten zu erklären. In diesem Zusammenhang ist auch erwähnenswert, daß die
35 beschriebenen alkalischen Reinigungsmittelformulierungen, welche die Komplexbildner I enthalten, in der Regel keine Korrosionen, auch bei empfindlichen Apparatematerialien, hervorrufen.

- Die oben beschriebene Grundformulierung aus den Komponenten (i)
40 bis (iii) kann noch übliche Hilfsmittel in den hierbei üblichen Konzentrationen enthalten, beispielsweise Desinfektionsmittel zur Erzielung des angestrebten bakteriologischen Reinheitsgrades, Netzmittel, Lösevermittler, Korrosionsinhibitoren oder Konservierungsmittel.

45

8

Weiterhin sind Gegenstand der vorliegenden Erfindung Additive für wäßrige alkalische Reinigungsmittelformulierungen für die Getränke- und Nahrungsmittelindustrie, welche als wesentlichen Bestandteil, etwa in Mengen von 10 bis 100 Gew.-%, mindestens 5 ein Iminodiessigsäure-Derivat I enthalten.

Als Einsatzgebiete für die die beschriebenen Iminodiessigsäure-Derivate II enthaltenden technischen Reinigungsmittelformulierungen kommen vor allem in Betracht:

10

- Alkalischen Entroster
- Alkalische Tauchentfetter

15 - Allzweckreiniger

- Autowaschmittel für Bürsten- und Hochdruckwäsche
- Dampfstrahlreiniger

20

- Elektrolytische Entfetter, insbesondere für Stahl
- Elektrolytische Entroster

25 - Elektrolytische Entzunderer

- Hochalkalischen Reiniger
- Hochdruckreiniger

30

- Kettengleitmittel für die Transportbänder von Flaschenbefüllungs- und Reinigungsanlagen
- Passivierungsmittel für Stahl

35

- Spritzentfetter
- Wäßrige Kaltreiniger

40 In der Regel enthalten diese Reinigungsmittelformulierungen 0,1 bis 20 Gew.-% Iminodiessigsäure-Derivate II.

Für die einzelnen Einsatzgebiete übliche Formulierungen sind dem Fachmann im Prinzip bekannt. In der Regel enthalten solche 45 Formulierungen neben den Komplexbildnern bzw. Gerüststoffen II 1 bis 35 Gew.-% Tenside anionischer oder vorzugsweise nicht-ionischer Natur, welche je nach Einsatzzwecke schäumend oder

9

schaumarm sind, sowie gewünschtenfalls als weitere Hilfsmittel weitere Gerüststoffe, Schaumdämpfer, Emulgatoren, Korrosionsinhibitoren, Reduktionsmittel, Lösevermittler, Dispergiermittel und Konservierungsmittel in den hierfür üblichen Konzentrationen.

5 Je nach Einsatzzweck können auch noch andere Komponenten mit spezieller Wirkung hinzukommen.

Rezeptvorschläge für derartige technische Reinigungsformulierungen finden sich beispielsweise in der Technischen Information
10 "Technische Reinigungsmittel" TI/P 2627d vom März 1987 der BASF Aktiengesellschaft; die dort angegebenen Komplexbildner oder Gerüststoffe des Standes der Technik sind durch die beschriebenen Iminodiessigsäure-Derivate II zu ersetzen.

15 Die erfindungsgemäß verwendeten Iminodiessigsäure-Derivate II eignen sich vor allem deshalb so gut für die beschriebenen Anwendungszwecke, weil sie außerordentlich effektive Komplexbildner für Schwermetallionen und für Erdalkalimetallionen, insbesondere für Calcium, darstellen.

20

Weitere Vorteile sind ihre gute biologische Abbaubarkeit und ihr sehr geringes Toxizitätspotential. Im Zusammenhang mit ihrer guten biologischen Abbaubarkeit ist es auch sehr vorteilhaft, daß die diese Verbindungen enthaltenden technischen Reinigungsmittel-
25 formulierungen weitgehend frei von organischen Lösungsmitteln zum Einsatz gebracht werden können. Somit wird eine mögliche Umweltbelastung noch weitgehender ausgeschlossen.

30

35

40

45

10

Beispiele

Beispiel 1

Hochalkalische Reinigungsmittelformulierung für Molkereien

5

Eine Mischung aus

40 Gew.-Teilen	50 gew.-%iger Natronlauge,
15 Gew.-Teilen	einer 40 gew.-%igen wäßrigen Lösung von
10 4 Gew.-Teilen	β-Alanin-N,N-diessigsäure-Trinatriumsalz,
	eines C ₁₀ -Oxoalkoholethoxylates mit einem Ethoxy-
	lierungsgrad von ca. 4,
4 Gew.-Teilen	einer handelsüblichen Alkylcarbonsäure-Mischung
	als Lösevermittler,
15 7 Gew.-Teilen	Natriumgluconat zum Abbau der Wasserhärte und
30 Gew.-Teilen	Wasser

wurde bei der Entfernung von Ablagerungen aus Calciumphosphat, Calciumoxalat, Eiweiß und Asche eingesetzt. Die Ablagerungen
20 ließen sich problemlos entfernen.

Beispiel 2

Hochalkalische Reinigungsmittelformulierung für Brauereien

25 Eine Mischung aus

40 Gew.-Teilen	50 gew.-%iger Kalilauge,
15 Gew.-Teilen	einer 40 gew.-%igen wäßrigen Lösung von
30 3 Gew.-Teilen	Isoserin-N,N-diessigsäure-Trinatriumsalz,
	eines C ₁₀ -Oxoalkoholethoxylates mit einem Ethoxy-
	lierungsgrad von ca. 3,
3 Gew.-Teilen	einer handelsüblichen Alkylcarbonsäure-Mischung
	als Lösevermittler und
35 39 Gew.-Teilen	Wasser

wurde bei der Entfernung von Ablagerungen aus Calciumoxalat, Hopfenharzen und Eiweiß eingesetzt. Die Ablagerungen ließen sich
40 problemlos entfernen.

40

45

11

Beispiel 3
Kettengleitmittel-Formulierungen

Kettengleitmittel werden für die Reinigung der Bänder von 5 Flaschenbefüllungs- und Reinigungsanlagen benötigt. Sie enthalten üblicherweise Komplexbildner zur Stabilisierung der verwendeten Ölsäure, um das Ausfällen von schwerlöslichem Calciumsalz dieser Fettsäure mit Calciumionen aus dem Trinkwasser zu verhindern.

10 Demgemäß wurde eine Mischung aus

30 Gew.-Teilen	einer 40 gew.-%igen wäßrige Lösung von
	β -Alanin-N,N-diessigsäure-Trinatriumsalz,
20 Gew.-Teilen	Triethanolamin,
15 20 Gew.-Teilen	Ölsäure,
5 Gew.-Teilen	eines C ₁₃ -C ₁₅ -Oxoalkoholethoxylates mit einem
	Ethoxylierungsgrad von ca. 8,
3 Gew.-Teilen	einer handelsüblichen Alkylcarbonsäure-Mischung
	als Lösevermittler und
20 22 Gew.-Teilen	Wasser

als Kettengleitmittel-Formulierung mit gutem Erfolg eingesetzt.

Die hervorragende Eignung der verwendeten β -Alanindiessigsäure als 25 Komplexbildner in der beschriebenen Formulierung ließ sich auch daran zeigen, daß nach Verdünnen dieser Formulierung mit hartem Trinkwasser von 30°d Härte im Verhältnis 1:300 und anschließendem intensiven Durchmischen dieser Probe nur eine sehr geringe Trübung und kein Bodensatz auftraten.

30

Beispiel 4
Autowaschmittel-Formulierung

Eine Mischung aus

35

5 Gew.-Teilen	N-Methylimino-N,N-diessigsäure-Dinatriumsalz,
5 Gew.-Teilen	eines C ₁₀ -Oxoalkoholethoxylates mit einem Ethoxy-
	lierungsgrad von ca. 3,
5 Gew.-Teilen	einer handelsüblichen Alkylcarbonsäure-Mischung
40	als Lösevermittler,
8 Gew.-Teilen	Natriumcarbonat,
2 Gew.-Teilen	eines handelsüblichen Naphthalinsulfonsäure-
	Kondensationsproduktes als Dispergiermittel und
75 Gew.-Teilen	Wasser

45

wurde bei der Autowäsche mit gutem Erfolg eingesetzt.

12

Beispiel 5
Hochdruckreiniger-Formulierung

Eine Mischung aus

5		
	10 Gew.-Teilen	β -Alanin-N,N-diessigsäure-Trinatriumsalz,
	5 Gew.-Teilen	eines C ₁₀ -Oxoalkoholethoxylates mit einem Ethoxylierungsgrad von ca. 3,
	5 Gew.-Teilen	einer handelsüblichen Alkylcarbonsäure-Mischung als Lösevermittler,
10		
	5 Gew.-Teilen	Natriumcarbonat,
	3 Gew.-Teilen	eines handelsüblichen Naphthalinsulfonsäure-Kondensationsproduktes als Dispergiermittel,
	2 Gew.-Teilen	einer handelsüblichen Polyacrylsäure als
15		weiteren Dispergiermittel und
	70 Gew.-Teilen	Wasser

wurde als Hochdruckreiniger mit gutem Erfolg eingesetzt.

20 Beispiel 6
Wäßrige Kaltreiniger-Formulierung

Eine Mischung aus

25	5 Gew.-Teilen	N-Methylimino-N,N-diessigsäure-Dikaliumsalz,
	15 Gew.-Teilen	C ₁₃ -Oxoalkoholethoxylat mit einem Ethoxylierungsgrad von ca. 5,
	10 Gew.-Teilen	eines C ₁₀ -Oxoalkoholethoxylates mit einem Ethoxylierungsgrad von ca. 3,
30	5 Gew.-Teilen	eines C ₁₆ -C ₁₈ -Fettalkoholethoxylates mit einem Ethoxylierungsgrad von ca. 25,
	10 Gew.-Teilen	Tetrakaliumdiphosphat und
	55 Gew.-Teilen	Wasser

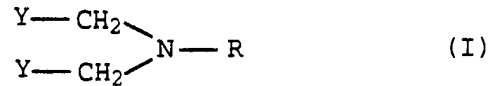
35 wurde als wäßriger Kaltreiniger mit gutem Erfolg eingesetzt.

40

45

Patentansprüche

1. Verwendung von Iminodiessigsäure-Derivaten der allgemeinen
5 Formel I



10 in der

R für Wasserstoff, C₁- bis C₄-Alkyl oder einen Rest der
Formel

15 (a) — CH₂ — CH₂ — X ,

(b) — CH₂ — CH — X ,
|
OH

20

CH₂OH
|
(c) — C — X oder
|
25 CH₂Z

(d) — CH — (CH₂)_n — X
|
Y

30

steht,

35 X eine Carboxylgruppe, die in Form eines Alkalimetall-,
Ammonium- oder substituierten Ammoniumsalzes vorliegen
kann, oder eine Carbonsäureamid-Gruppierung, die am
Stickstoffatom substituiert sein kann, bezeichnet,

40 Y eine Carboxylgruppe, die in Form eines Alkalimetall-,
Ammonium- oder substituierten Ammoniumsalzes vorliegen
kann, bedeutet,

Z Wasserstoff oder Hydroxyl bedeutet und

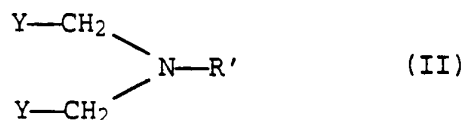
45 n für die Zahl 1 oder 2 steht,

14

als Komplexbildner oder Gerüststoffe in alkalischen Reinigungsmittelformulierungen für die Getränke- und Nahrungsmittelindustrie.

- 5 2. Verwendung von Iminodiessigsäure-Derivaten I gemäß Anspruch 1 als Komplexbildner oder Gerüststoffe in alkalischen Reinigungsmittelformulierungen für die Flaschenreinigung in der Getränkeindustrie sowie die Apparatereinigung in Molkereien, in Brauereien, in der Konserven-, der Backwaren-, der
10 Zucker-, der fettverarbeitenden und der fleischverarbeitenden Industrie.
3. Wäßrige Reinigungsmittelformulierungen für die Getränke- und Nahrungsmittelindustrie, enthaltend
15
- (i) 0,05 bis 30 Gew.-% mindestens eines Iminodiessigsäure-Derivates I gemäß Anspruch 1,
- (ii) 2 bis 50 Gew.-% Alkalimetallhydroxid, -carbonat,
20 -silicat oder eine Mischung hieraus und
- (iii) 1 bis 30 Gew.-% Tenside.
4. Additive für wäßrige alkalische Reinigungsmittelformulierungen für die Getränke- und Nahrungsmittelindustrie, enthaltend
25 als wesentlichen Bestandteil mindestens ein Iminodiessigsäure-Derivat I gemäß Anspruch 1.
5. Verfahren zur Herstellung von alkalischen Reinigungsmittelformulierungen für die Getränke- und Nahrungsmittelindustrie, dadurch gekennzeichnet, daß man den Formulierungen als
30 Komplexbildner oder Gerüststoffe Iminodiessigsäure-Derivate I gemäß Anspruch 1 zumischt.

- 35 6. Verwendung von Iminodiessigsäure-Derivaten der allgemeinen Formel II

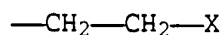


40

in der

R' für Wasserstoff, C₁- bis C₄-Alkyl oder einen Rest der Formel

45



steht,

15

- Y eine Carboxylgruppe, die in Form eines Alkalimetall-, Ammonium- oder substituierten Ammoniumsalzes vorliegen kann, bedeutet, und
- 5 X eine Carboxylgruppe, die in Form eines Alkalimetall-, Ammonium- oder substituierten Ammoniumsalzes vorliegen kann, oder eine Carbonsäureamid-Gruppierung, die am Stickstoffatom substituiert sein kann, bezeichnet,
- 10 als Komplexbildner oder Gerüststoffe in technischen Reinigungsmittelformulierungen für harte Oberflächen aus Metall, Kunststoff, Lack oder Glas.
7. Verfahren zur Herstellung von technischen Reinigungsmittelformulierungen für harte Oberflächen aus Metall, Kunststoff, Lack oder Glas, dadurch gekennzeichnet, daß man den Formulierungen als Komplexbildner oder Gerüststoffe Iminodiessigsäure-Derivate II gemäß Anspruch 6 zumischt.
- 15
- 20 8. Verwendung von Iminodiessigsäure-Derivaten I oder II nach Anspruch 1 oder 6 in Reinigungsmittelformulierungen, die weitgehend frei von organischen Lösungsmitteln sind.

25

30

35

40

45

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Internat Application No
PCT/EP 93/03311

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

IPC 5 C11D3/32 C11D7/32 C23G1/14 C23G1/19 C11D3/33

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

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
IPC 5 C11D C23G

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

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

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	FR,A,2 195 594 (L'AIR LIQUIDE ET AL.) 8 March 1974 see page 2, line 17-27 see page 4, line 12 - line 20 ---	1,2,6
A	EP,A,0 411 436 (BASF AG) 6 February 1991 see page 7, line 22 - line 51; claim 1 ---	1,2,6
A	EP,A,0 287 885 (BASF AG) 26 October 1988 see page 5, line 29 - page 6, line 4; claim 1 -----	1,2,6

Further documents are listed in the continuation of box C.

Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents :

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

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

Date of the actual completion of the international search

21 March 1994

Date of mailing of the international search report

08.04.94

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Grittern, A

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

Internat	Application No
PCT/EP 93/03311	

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
FR-A-2195594	08-03-74	FR-A, B 2207869	21-06-74
		CH-A- 606409	30-11-78
		DE-A- 2339888	21-02-74
		GB-A- 1439518	16-06-76
		JP-A- 50003979	16-01-75
		SE-B- 401175	24-04-78
EP-A-0411436	06-02-91	DE-A- 3925727	07-02-91
		JP-A- 3148243	25-06-91
		US-A- 5112530	12-05-92
EP-A-0287885	26-10-88	DE-A- 3712329	20-10-88
		AU-B- 608592	11-04-91
		AU-A- 1446388	13-10-88
		DE-A- 3868118	12-03-92
		JP-A- 63267751	04-11-88
		US-A- 4973730	27-11-90
US-A- 5019296	28-05-91		

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen
PCT/EP 93/03311

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES IPK 5 C11D3/32 C11D7/32 C23G1/14 C23G1/19 C11D3/33		
Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK		
B. RECHERCHIERTE GEBIETE		
Recherchiertes Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole) IPK 5 C11D C23G		
Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen		
Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)		
C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN		
Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	FR,A,2 195 594 (L'AIR LIQUIDE ET AL.) 8. März 1974 siehe Seite 2, Zeile 17-27 siehe Seite 4, Zeile 12 - Zeile 20 ----	1,2,6
A	EP,A,0 411 436 (BASF AG) 6. Februar 1991 siehe Seite 7, Zeile 22 - Zeile 51; Anspruch 1 ----	1,2,6
A	EP,A,0 287 885 (BASF AG) 26. Oktober 1988 siehe Seite 5, Zeile 29 - Seite 6, Zeile 4; Anspruch 1 -----	1,2,6
<input type="checkbox"/> Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen		
<input checked="" type="checkbox"/> Siehe Anhang Patentfamilie		
* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :		
"A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist		
"E" älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist		
"L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)		
"O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht		
"P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist		
"T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist		
"X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden		
"Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist		
"&" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist		
Datum des Abschlusses der internationalen Recherche		Absenddatum des internationalen Recherchenberichts
21. März 1994		08.04.94
Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl, Fax (+31-70) 340-3016		Bevollmächtigter Bediensteter Grittern, A

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 93/03311

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
FR-A-2195594	08-03-74	FR-A, B 2207869	21-06-74
		CH-A- 606409	30-11-78
		DE-A- 2339888	21-02-74
		GB-A- 1439518	16-06-76
		JP-A- 50003979	16-01-75
		SE-B- 401175	24-04-78

EP-A-0411436	06-02-91	DE-A- 3925727	07-02-91
		JP-A- 3148243	25-06-91
		US-A- 5112530	12-05-92

EP-A-0287885	26-10-88	DE-A- 3712329	20-10-88
		AU-B- 608592	11-04-91
		AU-A- 1446388	13-10-88
		DE-A- 3868118	12-03-92
		JP-A- 63267751	04-11-88
		US-A- 4973730	27-11-90
US-A- 5019296	28-05-91		
