



(12) **Patentschrift**

(21) Aktenzeichen: **10 2019 124 958.9**
(22) Anmeldetag: **17.09.2019**
(43) Offenlegungstag: **18.03.2021**
(45) Veröffentlichungstag
der Patenterteilung: **23.03.2023**

(51) Int Cl.: **C07F 9/38 (2006.01)**
C11D 1/34 (2006.01)
C11D 3/26 (2006.01)
C11D 3/20 (2006.01)
C11D 3/36 (2006.01)

Innerhalb von neun Monaten nach Veröffentlichung der Patenterteilung kann nach § 59 Patentgesetz gegen das Patent Einspruch erhoben werden. Der Einspruch ist schriftlich zu erklären und zu begründen. Innerhalb der Einspruchsfrist ist eine Einspruchsgebühr in Höhe von 200 Euro zu entrichten (§ 6 Patentkostengesetz in Verbindung mit der Anlage zu § 2 Abs. 1 Patentkostengesetz).

(73) Patentinhaber:
**Zschimmer & Schwarz Mohsdorf GmbH & Co. KG.,
09217 Burgstädt, DE**

(74) Vertreter:
**Kailuweit & Uhlemann Patentanwälte
Partnerschaft mbB, 01187 Dresden, DE**

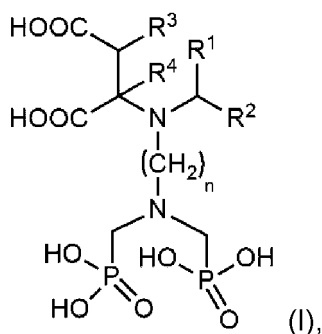
(72) Erfinder:
**Rudolph, Carsten, Dr., 09217 Burgstädt, DE;
Kreher, Thomas, Dr., 09217 Burgstädt, DE; Stoeck,
Ulrich, Dr., 09217 Burgstädt, DE; Liebsch,
Stephan, Dr., 09217 Burgstädt, DE**

(56) Ermittelter Stand der Technik:

DE	22 33 273	A
DE	22 14 144	A
US	3 077 487	A
EP	2 125 844	B1
EP	0 772 084	A2
WO	96/ 34 126	A1
CN	108 239 279	A

(54) Bezeichnung: **Phosphonsäurederivate und Verfahren zu deren Herstellung**

(57) Hauptanspruch: Verbindung gemäß Formel (I)

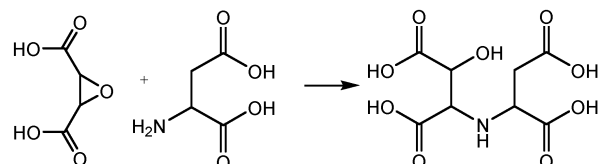


wobei

R¹ ausgewählt ist aus der Gruppe umfassend -H, unsubstituierte und substituierte, unverzweigte und verzweigte C1- bis C25-Alkyl- und Alkenylreste,

R² ausgewählt ist aus der Gruppe umfassend Carboxyl- und Carboxyalkylreste,

R³ und R⁴ jeweils unabhängig voneinander ausgewählt sind aus der Gruppe umfassend -H, -CH₃ und -OH, und n = 2 oder 3 ist, sowie deren Salze.



Beschreibung

[0001] Die Erfindung betrifft Phosphonsäureverbindungen gemäß Formel (I), ein Verfahren zu deren Herstellung mittels 1,4-Dicarbonsäurederivaten und Chloralkylaminobis(alkylphosphonsäuren) und deren Verwendung als funktionales Additiv.

Stand der Technik

[0002] In einer Vielzahl industrieller, institutioneller und häuslicher Anwendungen spielt Wasser als Medium eine entscheidende Rolle. Es übernimmt die Funktion des Lösungsmittels für Additive und als Reaktionsmedium, fungiert als Transportmedium oder dient als Wärmeträger. Beispiele, in denen diese Funktionen nutzbar gemacht werden, sind unter anderem die Anwendung von Wasch- und Reinigungsmitteln, die Energieerzeugung, die Herstellung keramischer Schlicker oder die Bleiche von natürlichen Fasern. Des Weiteren ist von zunehmender Bedeutung die Trinkwassergewinnung aus Brauchwasser durch Entsalzungsverfahren wie bspw. die Umkehrosmose.

[0003] Diese Anwendungen sind in der Regel mit unerwünschten Begleiterscheinungen unterschiedlichen Ausmaßes verbunden, die auf die Inhaltsstoffe des Wassers zurückzuführen sind. Beispiele dafür sind: die Ablagerung von schwerlöslichen Verbindungen, insbesondere schwerlösliche Erdalkalisalze in Wasserkreisläufen oder auf Membranoberflächen; die katalytische Zersetzung von bleichaktiven Verbindungen wie Wasserstoffperoxid in Gegenwart von Schwermetallionen; sowie die Wiederverschmutzung von textilen Flächengebilden durch Ablagerung von ehemals gelösten Schmutzpartikeln auf der Faser während eines Waschvorganges.

[0004] Zur Umgehung dieser Probleme wurden in den vergangenen Jahrzehnten Substanzen entwickelt, die eines oder sogar mehrere der oben genannten Probleme entweder minimieren oder vollständig eliminieren. Beispielsweise können zur Verhinderung der Ablagerung von schwerlöslichen Erdalkalisalzen wasserlösliche Homo- und Copolymere auf Acrylsäurebasis eingesetzt werden, wobei durch die gezielte Auswahl an Monomeren und deren stöchiometrischen Verhältnissen Polymereigenschaften variiert werden. Ebenfalls sehr gut geeignet und häufig noch effektiver zur Vermeidung der Abscheidungen (sogenannter Kesselstein) sind organische Phosphonsäuren mit mindestens zwei Phosphonsäuregruppen, die bereits in einem extrem niedrigen Konzentrationsbereich durch spezielle Interaktionen mit dem Substrat die Ausfällung und Abscheidung zeitweilig zu unterbinden.

[0005] Zur Maskierung von Schwermetallionen und der Vermeidung unerwünschter Effekte werden komplexbildende Verbindungen eingesetzt. Die dabei entstehenden Metallkomplexe sind sehr gut wasserlöslich und schirmen das Metallion vor weiteren chemischen Reaktionen ab. Beispiele für komplexbildende Verbindungen sind Polyaminopolycarboxylate oder Polyaminopolymethylenphosphonate, die zum Teil extrem hohe Komplexbildungskonstanten aufweisen. Nachteilig ist bei den genannten Verbindungsklassen, dass sie nach den üblichen Methoden zur Bestimmung der leichten biologischen Abbaubarkeit als nicht leicht abbaubar gelten.

[0006] Als Dispergierhilfsmittel kommen Strukturen in Frage, die aufgrund ihrer chemischen Struktur und (Partial)ladungen in der Lage sind, auf den Oberflächen mineralischer Partikel zu adsorbieren. Durch die Übertragung negativer Ladungen auf die mineralischen Partikel erfahren diese eine gegenseitige Abstoßung und bleiben homogen verteilt in einer Flüssigphase ohne zu sedimentieren. Gängige Dispergierhilfsmittel sind Homo- und Copolymere der Acrylsäure sowie organische Phosphonsäuren wie 1-Hydroxyethan-1,1-diphosphonsäure (HEDP), Aminotris(methylenphosphonsäure) (ATMP) oder Diethylentriaminpenta(methylenphosphonsäure) (DTPMP).

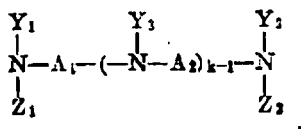
[0007] Als Alternative zu den genannten Substanzklassen bieten sich weitere Aminopolycarbonsäuren und deren Salze wie die beispielsweise in EP 0 781 762 A1 offenbarte Methylglycindiessigsäure (MGDA) und die in WO 2009/024 518 A1 offenbarte Glutamindiessigsäure (GLDA) an. Des Weiteren werden Iminodisuccinsäure (IDS), beispielsweise offenbart in WO 2016179692 A1, EP 3 127 896 A1 und WO 9845251 A1, das in DE 40 24 552 A1 beschriebene Aminobernsteinsäurederivat 3-Hydroxy-2,2'-iminodibernsteinsäure (HIDS) und weitere in JPH 09157232 A offenbarte Aminopolycarboxylsäuren als alternative Komplexbildner und entsprechende Verfahren zu deren Herstellung offenbart. Eine vorteilhafte Eigenschaft dieser Substanzen ist ihre leichte biologische Abbaubarkeit. Nachteilig sind jedoch deren niedrigere Komplexbildungskonstanten mit Schwermetallen und das Fehlen einer weiteren funktionellen Eigenschaft wie zum Beispiel Fähigkeit zum Dispergieren von Partikeln.

[0008] Die Herstellung organischer Aminomethylenphosphonsäuren und deren Salze erfolgt üblicherweise nach dem Verfahren von Moedritzer und Irani (Moedritzer und Irani, 1966). Die auf Basis von primären und sekundären Aminen darstellbaren Aminomethylenphosphonate gelten gemeinhin alle als nicht leicht biologisch abbaubar.

[0009] EP 2 125 844 B1 und EP 2 716 646 B1 offenbaren Phosphonatderivate durch Verknüpfung eines reaktiven Phosphonates mit Aminocarbonsäuren oder Aminoalkoholen. Der pH-Wert der Reaktionsmischung liegt zwischen pH 8 und pH 14, die Reaktionstemperatur zwischen 0 °C und 200°C bzw. 50°C und 140°C. Weiterhin offenbart EP 2 125 844 B1 die Verwendung der Phosphonatverbindungen als Dispergiermittel, Wasserbehandlungsmittel, Ablagerungsinhibitor, Arzneimittel, Arzneimittel-Intermediat, Tensid, Mittel für die sekundäre Ölgewinnung, Düngemittel oder Mikronährstoff. Aussagen zur biologischen Abbaubarkeit der Phosphonatverbindungen sind nicht verfügbar.

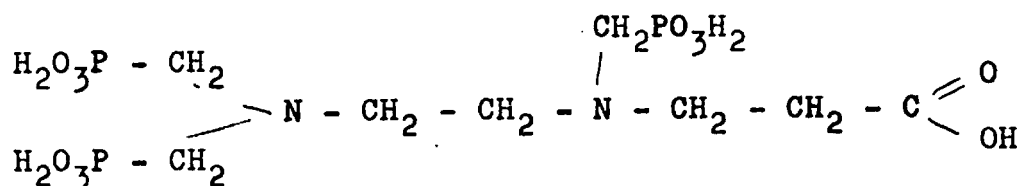
[0010] DE 22 33 273 A beschreibt kondensierte Polyalkylenpolyaminderivate und deren Verwendung zur Inhibierung der Ausfällung bzw. des Niederschlags von Kesselstein bildenden Salzen aus wässrigen Lösungen. Bevorzugt sind die Reste R₁, R₂, R₄ und R₅ Phosphonsäurereste und/oder Carboxylgruppen-enthaltende Reste.

[0011] US 3 077 487 A offenbart Verbindungen der Formel



wobei die Reste Z₁ und Z₂ 1,4-konjugierte Polycarboxylgruppen-enthaltende niedere Alkenylgruppen mit mindestens zwei Carboxylgruppen sind. Weiterhin beschreibt US 3 077 487 A deren Metallsalze, Chelate und Ester.

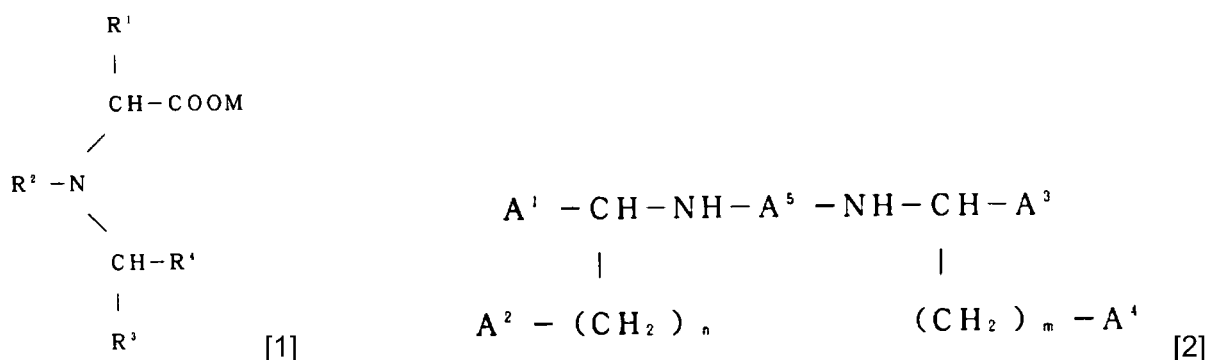
[0012] DE 22 14 144 A offenbart ein Verfahren zur Herstellung von Ethylendiamin-mono-β-propionsäuretri(methylenphosphonsäure) der Formel



[0013] EP 0 772 084 A2 beschreibt Metallkomplexe verschiedener Polyaminomonosuccinsäuren zur Verwendung als Bleichmittel in fotografischen Entwicklerlösungen.

[0014] CN 108 239 279 A offenbart ein Verfahren und die Verwendung eines niedermolekularen Moleküls mit feuchtigkeits-, insbesondere wasserbindenden Eigenschaften. Das niedermolekulare Molekül weist eine phosphorylierte organische Amineinheit und eine Carboxylgruppe auf. Weiterhin beschreibt CN 108 239 279 A die Verwendung des niedermolekularen Moleküls in wässrigen Dispersionen von hydraulischen Bindern und/oder latent hydraulischen Bindern.

[0015] WO 96/ 34 126 A1 beschreibt biologisch abbaubare Chelatbildner als Komplexmierungsmittel, insbesondere nach Formel [1] oder Formel [2]



mit Resten ausgewählt aus -H, -OH, -COOH, -SO₃, -PO₃, -NH₂, -CONH₂, -NHC(=NH)NH₂, und SH. WO 96/ 34 126 A1 beschreibt die Verwendung der Verbindungen als Komplexmierungsmittel in Plattierungsbädern für stromlose Beschichtung.

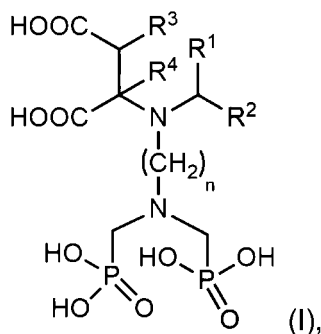
Aufgabe der Erfindung

[0016] Daher besteht die Aufgabe der vorliegenden Erfindung darin, biologisch abbaubare Verbindungen mit mindestens einer funktionellen Eigenschaft, ausgewählt aus Komplexbildung, Härtestabilisierung (Threshold-Aktivität), Dispergierfähigkeit, Korrosionsinhibierung, bereitzustellen.

[0017] Ferner ist es Aufgabe der Erfindung, ein Verfahren zu deren Herstellung bereitzustellen.

Wesen der Erfindung

[0018] Erfindungsgemäß wird die Aufgabe gelöst durch eine Verbindung gemäß Formel (I)



wobei

R¹ ausgewählt ist aus der Gruppe umfassend -H, unsubstituierte und substituierte, unverzweigte und verzweigte C1- bis C25-Alkyl- und Alkenylreste,

R² ausgewählt ist aus der Gruppe umfassend Carboxyl- und Carboxyalkylreste,

R³ und R⁴ jeweils unabhängig voneinander ausgewählt sind aus der Gruppe umfassend -H, -CH₃ und -OH, und n = 2 oder 3 ist,

sowie deren Salze.

[0019] Vorteilhaft sind die erfindungsgemäßen Verbindungen biologisch abbaubar, insbesondere inhärent abbaubar nach OECD 302 und somit umweltverträglich. Besonders vorteilhaft weisen die erfindungsgemäßen Verbindungen Abbauraten in Abbautests zur leichten biologischen Abbaubarkeit nach OECD 301 von mindestens 50 % auf. Weiterhin vorteilhaft weisen die erfindungsgemäßen Verbindungen ein hohes molares Komplexmierungsvermögen im Vergleich zu herkömmlichen biologisch abbaubaren Komplexbildnern wie Methylglycindiessigsäure (MGDA), N,N-bis(carboxylatomethyl)-L-glutamat (GLDA), Iminodisuccinat (IDS) oder Hydroxyiminodisuccinsäure (HIDS) auf. Weiterhin vorteilhaft sind die erfindungsgemäßen Verbindungen nicht gesundheitsgefährdend und weisen eine ausreichende Stabilität auf. Des Weiteren zeigen die erfindungsgemäßen Verbindungen besonders gute Dispergiereigenschaften.

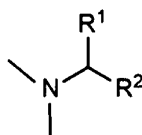
[0020] Erfindungsgemäß wird unter dem Begriff „Alkenylrest“ ein Alkylrest mit mindestens einer Kohlenstoff-Kohlenstoff-Doppelbindung verstanden. Unter dem Begriff „C1- bis C25-Alkyl- und Alkenylreste“ werden Alkyl und Alkenylreste mit 1 bis 25 Kohlenstoff (C)-Atomen verstanden.

[0021] In Ausführungsformen der erfindungsgemäßen Verbindungen ist R¹ aus der Gruppe umfassend -H, unsubstituierte und substituierte, unverzweigte und verzweigte C1- bis C7-Alkyl- und Alkenylreste ausgewählt.

[0022] In weiteren Ausführungsformen der erfindungsgemäßen Verbindung ist R¹ aus substituierten Alkylresten ausgewählt, wobei die Alkylreste mindestens einen Substituenten, ausgewählt aus Aryl-, Heteroaryl-, Amid-, Carboxyl-, Guanidino- und/oder Hydroxylgruppe aufweisen. In einer Ausgestaltung mit mindestens zwei Substituenten können die Substituenten gleich oder unterschiedlich sein.

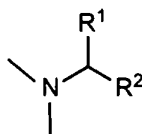
[0023] Unter dem Begriff „Heteroarylgruppe“ werden Aromaten verstanden, deren Ringgerüst mindestens ein Heteroatom enthält. Unter dem Begriff „Heteroatome“ werden Atome verstanden, welche nicht Kohlenstoff oder Wasserstoff sind. Bevorzugt sind Heteroatome aus der Gruppe umfassend Sauerstoff, Stickstoff und Schwefel ausgewählt.

[0024] Bevorzugt ist



ein Aminosäurerest, besonders bevorzugt ein α -Aminosäurerest. Unter dem Begriff „Aminosäurerest“ wird eine organische Verbindung umfassend mindestens eine Aminogruppe und mindestens eine Carboxylgruppe verstanden, wobei die Aminogruppe substituiert ist.

[0025] In einer bevorzugten Ausführungsform ist



ein proteinogener Aminosäurerest. Unter dem Begriff „proteinogen“ werden Aminosäuren verstanden, welche Bausteine von Peptiden oder Proteinen sind und durch Codons in der DNA codiert sind. Proteinogene Aminosäuren sind aus Alanin, Arginin, Asparagin, Asparaginsäure, Cystein, Glutamin, Glutaminsäure, Glycin, Histidin, Isoleucin, Leucin, Lysin, Methionin, Phenylalanin, Prolin, Serin, Threonin, Tryptophan, Tyrosin und Valin ausgewählt.

[0026] In einer Ausgestaltung der erfindungsgemäßen Verbindungen ist R² = -(CH₂)_mCOOH, wobei m = 0 bis 11 ist. Bevorzugt ist m = 0 bis 2.

[0027] In weiteren Ausführungsformen sind R³ und R⁴ aus -H, -CH₃ und -OH ausgewählt, bevorzugt aus -H und -H, -H und -CH₃ oder -H und -OH ausgewählt, das heißt R³ = -H und R⁴ = -H, R³ = -H und R⁴ = -CH₃, R³ = -CH₃ und R⁴ = -H, R³ = -H und R⁴ = -OH oder R³ = -OH und R⁴ = -H. Bevorzugt ist R³ = R⁴ = -H.

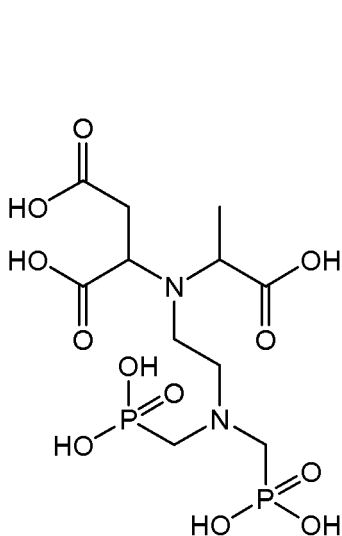
[0028] Erfindungsgemäß ist n = 2 oder 3. Vorteilhaft wird durch eine kurzkettinge Alkylgruppe, insbesondere eine Ethylgruppe oder eine Propylgruppe, zwischen den Stickstoffatomen in den erfindungsgemäßen Verbindungen eine Besetzung mehrerer Koordinationsstellen eines Metallatoms oder -ions durch ein Molekül und somit eine Erhöhung des Komplexierungsvermögens erreicht.

[0029] In einer bevorzugten Ausgestaltung der erfindungsgemäßen Verbindungen ist n = 2.

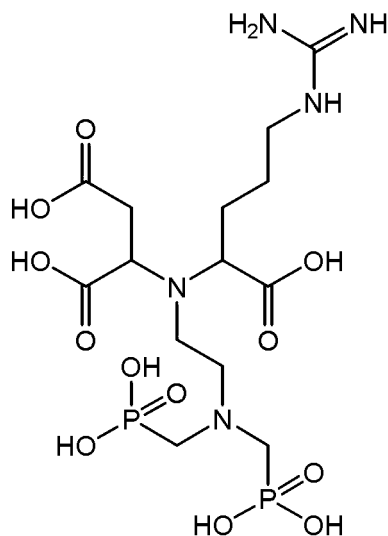
[0030] Erfindungsgemäß werden unter dem Begriff „Salze“ die erfindungsgemäßen Verbindungen mit mindestens einer deprotonierten Carboxyl- und/oder Phosphonsäuregruppe und mindestens einem positiv geladenen Gegenion verstanden.

[0031] In weiteren Ausführungsformen sind die erfindungsgemäßen Verbindungen Alkali- oder Ammoniumsalze, bevorzugt Natrium- oder Kaliumsalze, das heißt ein Salz umfassend Alkali- oder Ammoniumkationen, bevorzugt Natrium- oder Kaliumkationen als Gegenionen. In weiteren Ausführungsformen weisen die erfindungsgemäßen Verbindungen 0 bis 8 deprotonierte Carboxyl- und/oder Phosphonsäuregruppen und Alkali- oder Ammoniumkationen als Gegenionen, bevorzugt 2 bis 7 deprotonierte Carboxyl- und/oder Phosphonsäuregruppen und Alkali- oder Ammoniumkationen als Gegenionen, auf.

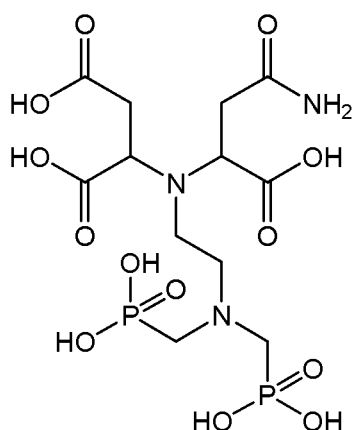
[0032] Besonders bevorzugte Ausführungsformen der erfindungsgemäßen Verbindungen sind die folgenden Einzelverbindungen:



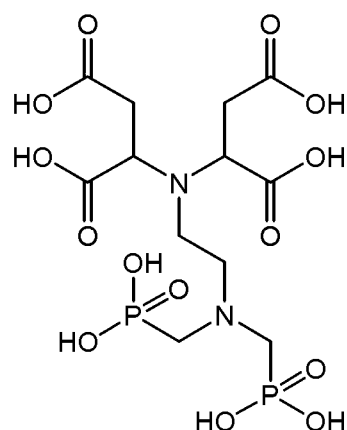
N-(2-(Bis(phosphonomethyl)amino)ethyl)-N-(1-carboxyethyl)asparaginsäure,



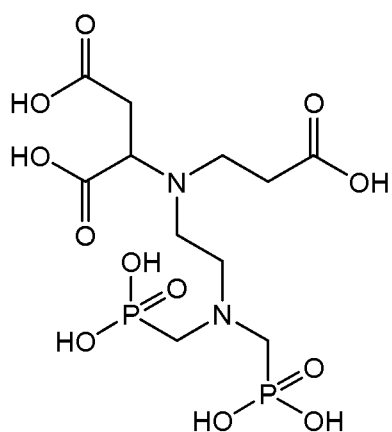
N-(2-(Bis(phosphonomethyl)amino)ethyl)-N-(1-carboxy-4-guanidinobutyl) asparaginsäure,



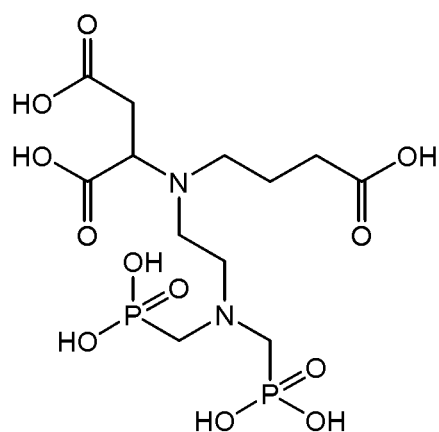
N-(3-Amino-1-carboxy-3-oxopropyl)-N-(2-bis-(phosphonomethyl)amino)ethyl)asparaginsäure,



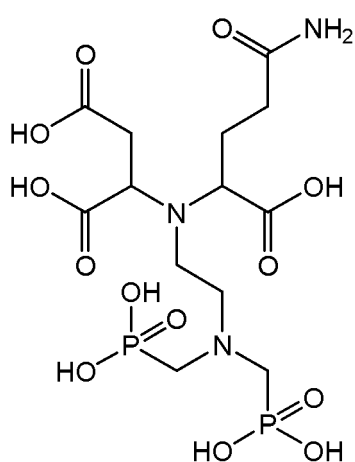
2,2'-((2-(Bis(phosphonomethyl)amino)ethyl)azanediyl)disuccinsäure,



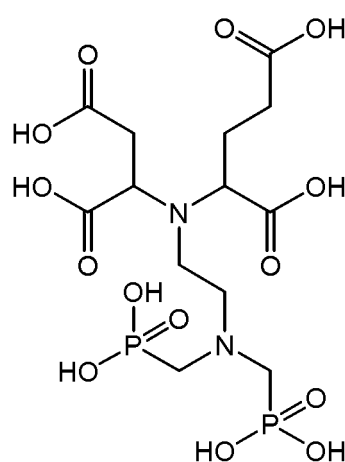
N-(2-(Bis(phosphonomethyl)amino)ethyl)-
N-(2-carboxyethyl)asparaginsäure,



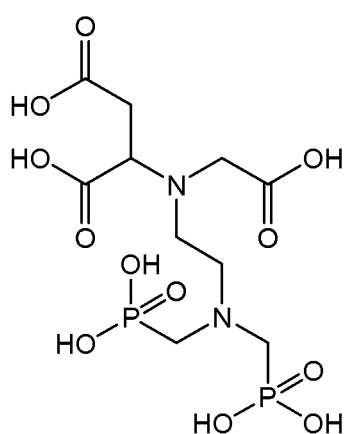
N-(2-(Bis(phosphonomethyl)amino)ethyl)-
N-(3-carboxypropyl)asparaginsäure,



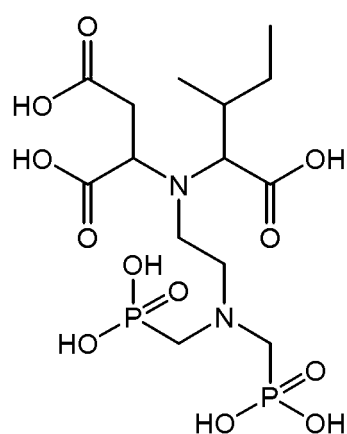
N-(4-Amino-1-carboxy-4-oxobutyl)-N-(2-bis-
(phosphonomethyl)amino)ethyl)asparaginsäure,



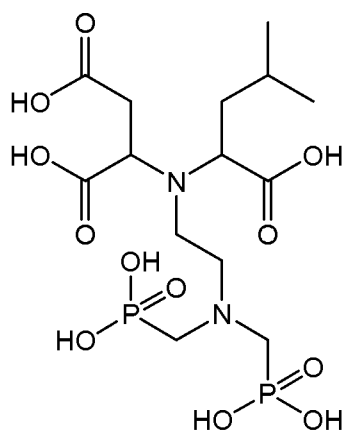
N-(2-(Bis(phosphonomethyl)amino)ethyl)-
N-(1,2-dicarboxyethyl)glutaminsäure,



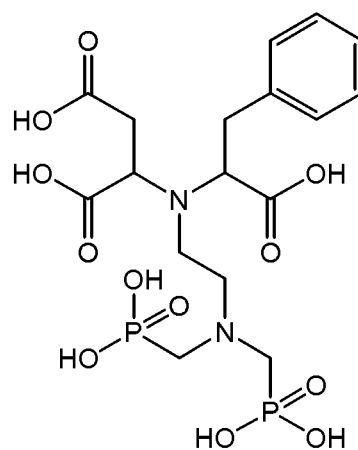
N-(2-(Bis(phosphonomethyl)amino)ethyl)-
N-(carboxymethyl)asparaginsäure,



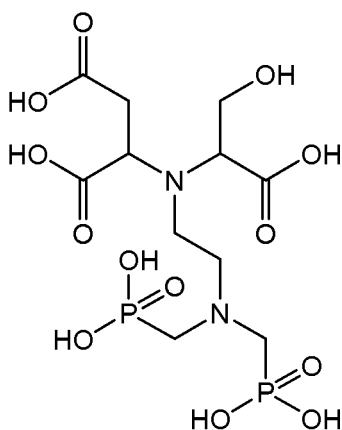
N-(2-(Bis(phosphonomethyl)amino)ethyl)-
N-(1-carboxy-2-methylbutyl)asparaginsäure,



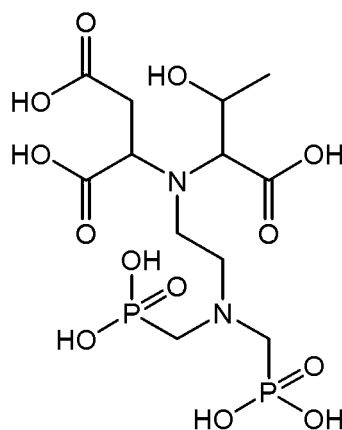
N-(2-(Bis(phosphonomethyl)amino)ethyl)-
N-(1-carboxy-3-methylbutyl)asparaginsäure,



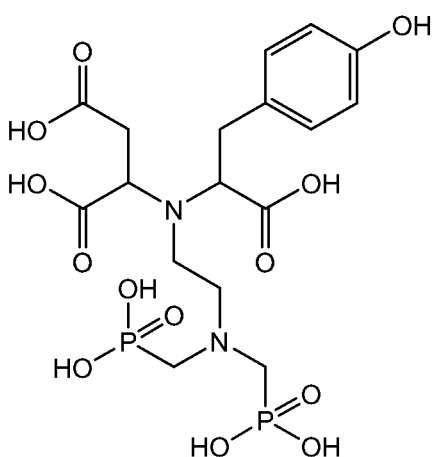
N-(2-(Bis(phosphonomethyl)amino)ethyl)-
N-(1-carboxy-2-phenylethyl)asparaginsäure,



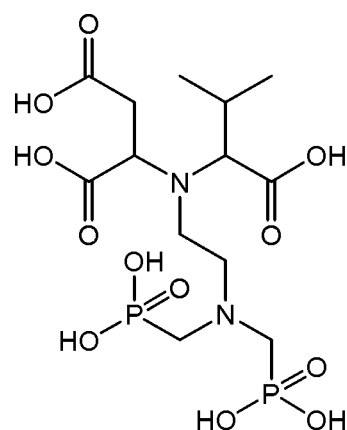
N-(2-(Bis(phosphonomethyl)amino)ethyl)-
N-(1-carboxy-2-hydroxyethyl)asparaginsäure,



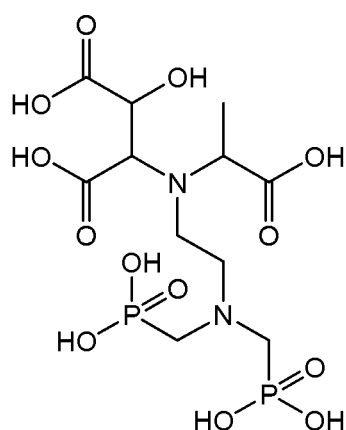
N-(2-(bis(phosphonomethyl)amino)ethyl)-N-
(1-carboxy-2-hydroxypropyl)asparaginsäure,



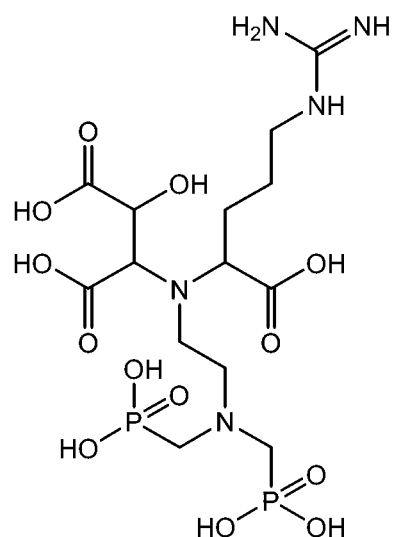
N-(2-(Bis(phosphonomethyl)amino)ethyl)-N-(1-
carboxy-2-(4-hydroxyphenyl)ethyl)asparaginsäure,



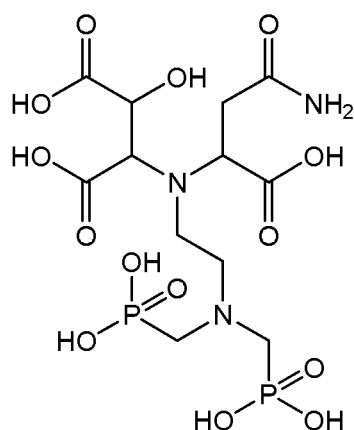
N-(2-(bis(phosphonomethyl)amino)ethyl)-N-
(1-carboxy-2-methylpropyl)asparaginsäure,



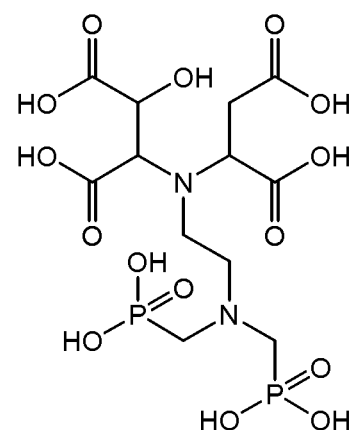
2-((2-(Bis(phosphonomethyl)amino)ethyl)(1-carboxyethyl)amino)-3-hydroxysuccinsäure,



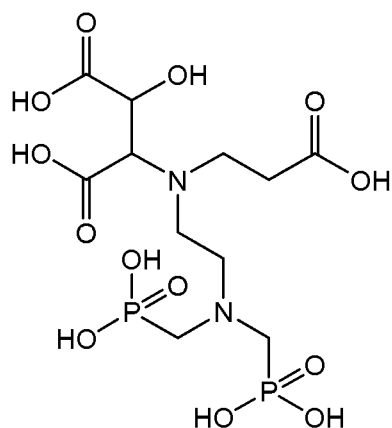
2-((2-(Bis(phosphonomethyl)amino)ethyl)(1-carboxy-4-guanidinobutyl)amino)-3-hydroxysuccinsäure,



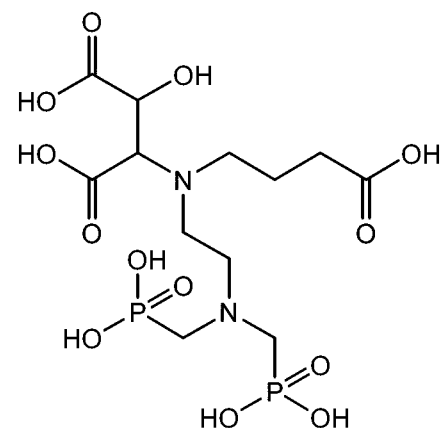
2-((3-Amino-1-carboxy-3-oxopropyl)(2-(bis(phosphonomethyl)amino)ethyl)amino)-3-hydroxysuccinsäure,



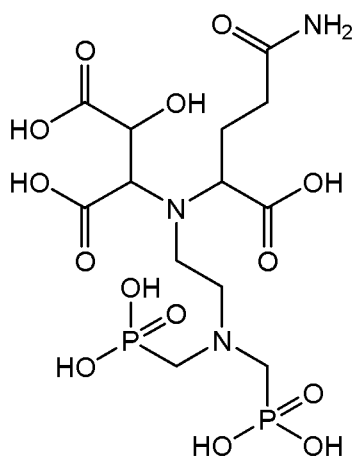
2-((2-(Bis(phosphonomethyl)amino)ethyl)(1,2-dicarboxyethyl)amino)-3-hydroxysuccinsäure,



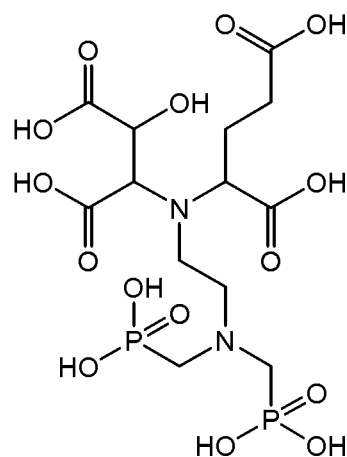
2-((2-(Bis(phosphonomethyl)amino)ethyl)(2-carboxy-ethyl)amino)-3-hydroxysuccinsäure,



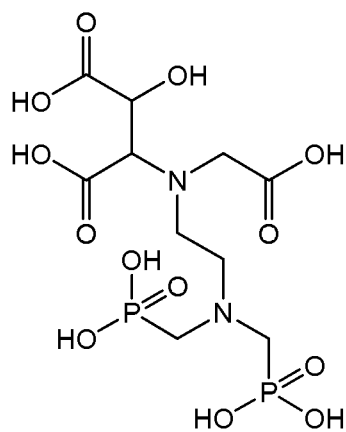
2-((2-(Bis(phosphonomethyl)amino)ethyl)(3-carboxypropyl)amino)-3-hydroxysuccinsäure,



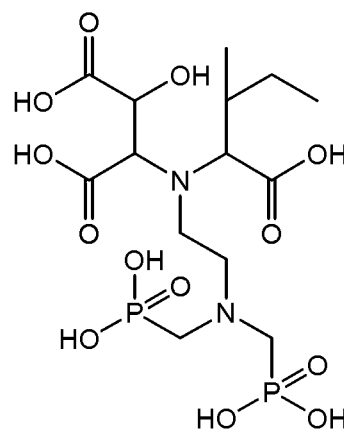
2-((4-Amino-1-carboxy-4-oxobutyl)(2-(bis(phosphonomethyl)amino)ethyl)amino)-3-hydroxysuccinsäure,



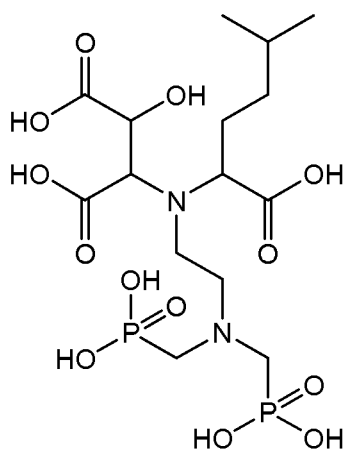
N-(2-(bis(phosphonomethyl)amino)ethyl)-N-(1,2-dicarboxy-2-hydroxyethyl)glutaminsäure,



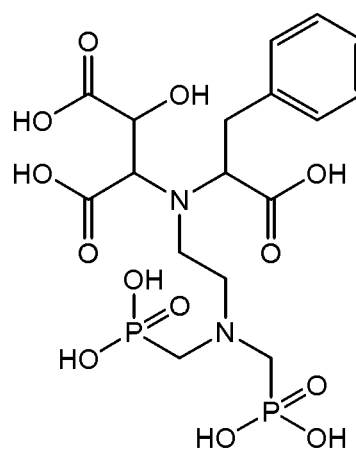
2-((2-(Bis(phosphonomethyl)amino)ethyl)(carboxy(methyl)amino)-3-hydroxysuccinsäure,



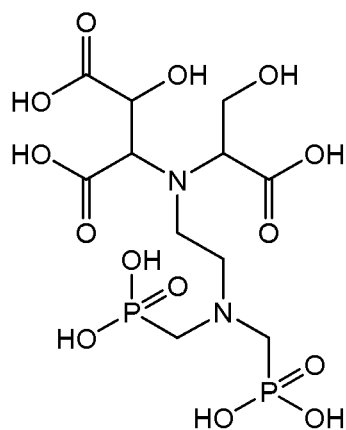
2-((2-(Bis(phosphonomethyl)amino)ethyl)(1-carboxy-2-methylbutyl)amino)-3-hydroxysuccinsäure,



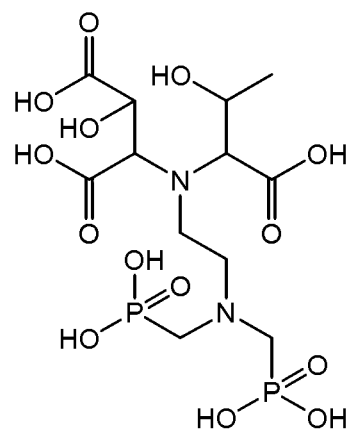
2-((2-(Bis(phosphonomethyl)amino)ethyl)(1-carboxy-4-methylpentyl)amino)-3-hydroxysuccinsäure,



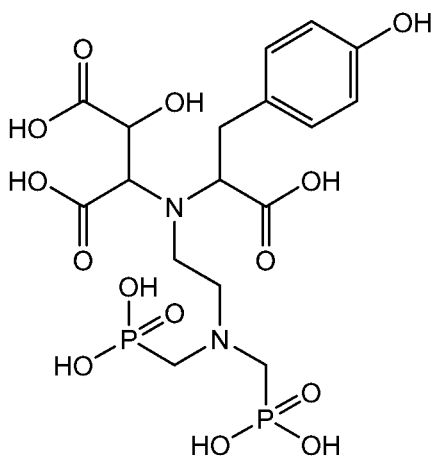
2-((2-(Bis(phosphonomethyl)amino)ethyl)-(1-carboxy-2-phenylethyl)amino)-3-hydroxysuccinsäure,



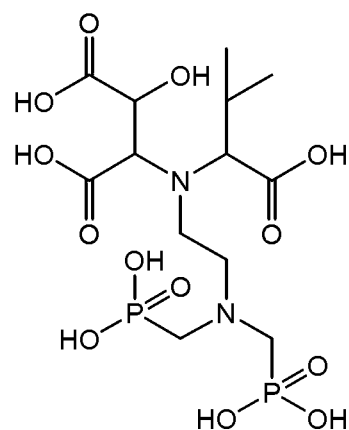
2-((2-(Bis(phosphonomethyl)amino)ethyl)(1-carboxy-2-hydroxyethyl)amino)-3-hydroxy-succinsäure,



2-((2-(Bis(phosphonomethyl)amino)ethyl)(1-carboxy-2-hydroxypropyl)amino)-3-hydroxy-succinsäure,



2-((2-(bis(phosphonomethyl)amino)ethyl)(1-carboxy-2-(4-hydroxyphenyl)ethyl)amino)-3-hydroxy-succinsäure,



2-((2-(bis(phosphonomethyl)amino)ethyl)(1-carboxy-2-methylpropyl)amino)-3-hydroxy-succinsäure

und deren Salze, bevorzugt deren Natrium- oder Kaliumsalze.

[0033] Gegenstand der Erfindung ist auch ein Verfahren zur Herstellung einer erfindungsgemäßen Verbindung umfassend

- Bereitstellen eines 1,4-Dicarbonsäurederivats und Zugabe von Alkalihydroxid,
- Reaktion des 1,4-Dicarbonsäurederivats mit Ammoniak oder einem primären Amin zu einem Asparaginsäurederivat,
- Reaktion des Asparaginsäurederivats mit einer Chloralkylaminobis(alkylphosphonsäure).

[0034] In einer Ausführungsform erfolgt das Verfahren in der Reihenfolge der Schritte a), b) und c).

[0035] Unter dem Begriff „1,4-Dicarbonsäurederivat“ wird eine organische Verbindung mit zwei endständigen Carboxylgruppen und einer reaktiven Struktureinheit in 2,3-Position verstanden, wobei die reaktive Struktureinheit aus einer Doppelbindung und einer Epoxidgruppe ausgewählt ist.

- [0036]** In Ausführungsformen des Verfahrens ist das 1,4-Dicarbonsäurederivat aus Maleinsäure, Maleinsäureanhydrid, Citraconsäure und einer 1,2-cis-Epoxy succinsäure ausgewählt.
- [0037]** Unter dem Begriff „Asparaginsäurederivat“ wird eine organische Verbindung mit einer sekundären Aminogruppe und zwei endständigen Carboxylgruppen in 1,3-Position verstanden, wobei die sekundäre Aminogruppe durch eine Gruppe umfassend -H, unsubstituierte und substituierte, unverzweigte und verzweigte C1- bis C25-Alkyl- und Alkenylreste und eine Gruppe umfassend Carboxyl- und Carboxyalkylreste derivatisiert ist.
- [0038]** Bevorzugt weist das primäre Amin mindestens eine Carboxylgruppe auf. In einer Ausführungsform ist das primäre Amin eine Aminosäure, bevorzugt eine α -Aminosäure.
- [0039]** In einer weiteren Ausführungsform ist die Aminosäure eine L-Aminosäure, eine D-Aminosäure oder ein Gemisch aus L- und D-Aminosäure, bevorzugt eine L-Aminosäure.
- [0040]** In einer Ausführungsform des Verfahrens erfolgen der Schritt a) bei einer Temperatur im Bereich von 0°C bis 80°C, bevorzugt im Bereich 10°C bis 70°C, besonders bevorzugt im Bereich 40°C bis 60°C, Schritt b) bei einer Temperatur im Bereich von 80°C bis 150°C, bevorzugt im Bereich 90°C bis 150°C, besonders bevorzugt im Bereich 100°C bis 150°C, und/oder Schritt c) bei einer Temperatur im Bereich von 0°C bis 40°C, bevorzugt im Bereich 20°C bis 30°C, besonders bevorzugt bei Raumtemperatur.
- [0041]** In Ausführungsformen des Verfahrens ist das Alkali hydroxid Natriumhydroxid und/oder Kaliumhydroxid.
- [0042]** In weiteren Ausführungsformen ist die Chloralkylaminobis(alkylphosphonsäure) aus 2-Chlorethylaminobis(methylenphosphonsäure) und 3-Chlorpropylaminobis-(methylenphosphonsäure) ausgewählt.
- [0043]** In weiteren Ausführungsformen erfolgt die Reaktion mit einer Chloralkylaminobis(alkylenphosphonsäure) in Schritt c) unter Zusatz von Alkali hydroxid, bevorzugt Natriumhydroxid und/oder Kaliumhydroxid. Vorteilhaft wird durch die Alkali hydroxidzugabe die Löslichkeit der Chloralkylaminobis-(alkylphosphonsäure) erhöht.
- [0044]** In einer Ausgestaltung des Schritts c) wird die Chloralkylaminobis(alkylphosphonsäure) in einem Lösungsmittel vorgelegt und das Asparaginsäurederivat zugegeben, bevorzugt als wässrige Lösung kontinuierlich zu getropft.
- [0045]** In einer weiteren Ausgestaltung des Schritts c) wird das Asparaginsäurederivat vorgelegt und die Chloralkylaminobis(alkylphosphonsäure) zugegeben, bevorzugt als wässrige Lösung kontinuierlich zuge tropft.
- [0046]** In einer weiteren Ausgestaltung des Schritts c) wird weiterhin Alkali hydroxid gleichzeitig und parallel zur Zugabe der Chloralkylaminobis(alkylenphosphonsäure) zugegeben.
- [0047]** Ein weiterer Aspekt der Erfindung betrifft die Verwendung mindestens einer erfindungsgemäßen Verbindung als funktionales Additiv, bevorzugt Dispergiermittel, Komplexbildner, Korrosionsinhibitor, Härtestabilisator.
- [0048]** Unter dem Begriff „funktionales Additiv“ wird ein Zusatzstoff zur Modifizierung, insbesondere Verbesserung, der Eigenschaften eines Erzeugnisses verstanden, bevorzugt für chemische Erzeugnisse zur Verwendung für die Wasserbehandlung, die Ölfeldchemie, die Wasch- und Reinigungsmittelindustrie oder die Zellstoff-, Papier- und Textilindustrie.
- [0049]** Unter dem Begriff „Dispergiermittel“ wird ein Stoff verstanden, welcher die optimale Durchmischung von mindestens zwei nicht homogen mischbaren Stoffen, insbesondere Suspensionen, ermöglicht oder stabilisiert.
- [0050]** Unter dem Begriff „Komplexbildner“ wird ein Stoff verstanden, welcher Metallionen oder Metallatome als Lewissäuren koordiniert, insbesondere zur Maskierung von chemischen Eigenschaften der Metallionen oder Metallatome. Vorteilhaft werden Komplexbildner in Wasch- oder Reinigungsmitteln zur Maskierung der Härte des Wassers eingesetzt.

[0051] Unter dem Begriff „Korrosionsinhibitor“ wird ein Stoff verstanden, welcher Materialien gegen einen elektrochemischen Angriff temporär oder dauerhaft schützt. Vorteilhaft schützen Korrosionsinhibitoren in einem korrosiven Medium, insbesondere Wasser, Oberflächen, welche dauerhaft mit dem Medium in Kontakt stehen.

[0052] Unter dem Begriff „Härtestabilisator“ wird ein Stoff verstanden, der in unterstöchiometrischen Mengen durch Wechselwirkungen mit Kristalliten schwerlöslicher Erdalkaliverbindungen die weitere Bildung und Ausfällung der schwerlöslichen Erdalkaliverbindungen unterbindet oder zeitlich verzögert.

[0053] In Ausführungsformen erfolgt die Verwendung der erfindungsgemäßen Verbindungen als funktionales Additiv, insbesondere als Härtestabilisator, in Kühlwassersystemen, Entsalzungsanlagen und/oder bei der Ölförderung.

[0054] Ein weiterer Aspekt der Erfindung betrifft die Verwendung der erfindungsgemäßen Verbindungen zur Herstellung von Wasch- oder Reinigungsmitteln, zur Herstellung von Formulierungen, bevorzugt für die Textil-, Zellstoff- und Papierherstellung und -behandlung für die Keramikindustrie, für die Erdöl- und Erdgasindustrie oder für die Wasserbehandlung.

[0055] Für die Realisierung der Erfindung ist es auch zweckmäßig, die vorbeschriebenen Ausführungsformen und Merkmale der Ansprüche zu kombinieren.

Ausführungsbeispiele

[0056] Nachfolgend soll die Erfindung anhand einiger Ausführungsbeispiele und zugehöriger Figuren eingehender erläutert werden. Die Ausführungsbeispiele sollen dabei die Erfindung beschreiben ohne diese zu beschränken.

[0057] Es zeigen die

Fig. 1 ein Schema der Reaktion A) eines olefinischen 1,4-Dicarbonyl-derivats mit einem primären Amin zu einem Asparaginsäurederivat und B) Reaktion des Asparaginsäurederivats mit einer Chloralkylaminobis(alkylphosphonsäure).

Fig. 2 ein Schema der Reaktion eines Asparaginsäurederivats, welches durch Reaktion eines 1,4-Dicarbonyl-derivats mit Ammoniak erhalten wird, mit einer Chloralkylaminobis(alkylphosphonsäure).

Fig. 3 ein Schema der Reaktion eines 2,3-Epoxy-1,4-dicarbonyl-derivats mit einem primären Amin zu einem Asparaginsäurederivat.

Synthese von Iminodibbernsteinsäure (Iminodisuccinsäure), Tetranatriumsalz:

[0058] In einem Rundkolben, der mit Heizer, Rührer, Innenthermometer, Rückflusskühler und Feststoffdosierung ausgestattet ist, wird 43,8 g Wasser vorgelegt und mit 77,8 g 50%-iger Natronlauge versetzt. Nach erfolgter Homogenisierung werden 19,8 g Maleinsäureanhydrid langsam und unter guter Kühlung zugefügt, so dass die Reaktorinnentemperatur unterhalb von 60°C bleibt. In die erhaltene Lösung werden im Anschluss 28,1 g L-Asparaginsäure eingelöst und im Anschluss für 44 h auf 100-110°C erhitzt. Zum Auflösen entstandener Feststoffe werden 10 g Wasser zugegeben und anschließend abgekühlt. Die Lösung enthält als Hauptbestandteil das Tetranatriumsalz der Iminodibbernsteinsäure (90,2%) sowie die Natriumsalze der Maleinsäure (0,9 %), Fumarsäure (5,5 %) und Asparaginsäure (3,4 %).

[0059] Das Reaktionsgemisch weist eine Kupferbindekapazität von 74,8 mg Cu/g (entsprechend 1,18 mmol Cu/g) auf. Dieser Wert entspricht einem Stoffmengenverhältnis $n_{\text{Cu}} : n_{\text{IDS}} = 1:1$.

Synthese des Tetrakaliumsalzes der N-(1,2-dicarboxyethyl)-L-Glutaminsäure:

[0060] In einem Rundkolben, der mit Heizer, Rührer, Innenthermometer, Rückflusskühler und Feststoffdosierung ausgestattet ist, werden 35,1 g Wasser und 97,1 g (0,778 mol) 45 %-ige Kaliumhydroxidlösung vorgelegt. Dazu wird die gesamte Menge (15,9 g = 0,162 mol) Maleinsäureanhydrid unter Rühren innerhalb von 30 min zugegeben und gelöst, so dass die Temperatur der Lösung 65 °C nicht übersteigt. Zu dieser Lösung werden nunmehr portionsweise 24,9 g (0,169 mol) L-Glutaminsäure gegeben und ebenfalls vollständig gelöst. Im Anschluss daran wird die resultierende Mischung zum Rückfluss erhitzt und 20 h bei dieser Temperatur belassen. Die Lösung enthält als Hauptbestandteil das Tetrakaliumsalz der N-(1,2-dicarboxyethyl)-L-

Glutaminsäure mit 78 %. Als Nebenprodukte werden Kaliummaleat (0,7 %), Kaliumfumarat (2,8 %), Kaliummalat (18,5 %) über ¹H-NMR Spektroskopie identifiziert und quantifiziert.

Herstellung von 2,2'-((2-(Bis(phosphonomethyl)amino)ethyl)azandiyl)disuccinsäure, Natriumsalz (IDS-EABMP):

[0061] In einem Reaktionsgefäß werden 50 g (37,5 ml) einer Lösung von Tetranatriumiminodisuccinat (Baypure CX 100/34) (1,18 mmol/g Iminodisuccinsäure) vorgelegt und bei Raumtemperatur gerührt.

[0062] In einem Vorlagegefäß wird unter Rühren und Konstanthalten der Innentemperatur bei 20°C aus 15,78 g (59 mmol) kristalliner 2-Chlorethylaminobis(methylenphosphonsäure), 4,43 g (55,3 mmol) 50 %-iger NaOH-Lösung und 38,34 g Wasser eine klare Lösung hergestellt und in einen Tropftrichter überführt.

[0063] In das Reaktionsgefäß mit Tetranatriumiminodisuccinat-Lösung wird unter Konstanthalten der Innentemperatur bei 20°C und kräftigem Rühren die Lösung aus dem Tropftrichter kontinuierlich innerhalb von 60 Minuten vollständig zugegeben und im Anschluss zur Vervollständigung der chemischen Reaktion weitere 60 Minuten bei Raumtemperatur gerührt.

[0064] Man erhält 108,5 g einer farblosen wässrigen Lösung, enthaltend als Hauptkomponente das Natriumsalz der 2,2'-((2-(bis(phosphonomethyl)amino)ethyl)azandiyl)disuccinsäure. Das Reaktionsgemisch weist eine Kupferbindekapazität von 64,0 mg Cu/g entsprechend 1,008 mmol Cu/g auf. Die theoretisch mögliche Stoffmenge an 2,2'-((2-(bis(phosphonomethyl)amino)ethyl)azandiyl)disuccinsäure beträgt 0,543 mmol/g. Dieser Wert entspricht einem Stoffmengenverhältnis $n_{\text{Cu}} : n_{\text{IDS-EABMP}} = 1,86 : 1$.

[0065] Produkteigenschaften:

pH (1 %-ige Lösung):	5,3
Trockensubstanz:	38,1 %
Dichte:	1,249 g/cm ³
Kupferbindekapazität:	64,0 mg Cu/g Produkt
IDS-EABMP:	24,2 % berechnet über komplexometrische Titration mit dem Molgewicht der protonierten Form)
Calciumbindevermögen:	1302 mg CaCO ₃ /g (pH 9) Aktivsubstanz
Calciumbindevermögen:	678 mg CaCO ₃ /g (pH 11) Aktivsubstanz

Herstellung von 2-((2-(bis(phosphonomethyl)amino)ethyl)(1,2-dicarboxyethyl)amino)-3-hydroxysuccinsäure, Natriumsalz (HIDS-EABMP):

[0066] In einem Reaktionsgefäß werden 30 g einer Lösung von Tetranatrium 3-Hydroxyiminodisuccinat (Nippon Shokubai) (enthaltend 1,6 mmol/g HIDS, ermittelt über komplexometrische Titration) vorgelegt und bei Raumtemperatur gerührt.

[0067] In einem Vorlagegefäß wird unter Rühren und Konstanthalten der Innentemperatur bei 20°C aus 12,84 g (48 mmol) kristalliner 2-Chlorethylaminobis(methylenphosphonsäure), 3,6 g (45 mmol) 50 %-iger NaOH-Lösung und 38,34 g Wasser eine klare Lösung hergestellt und in einen Tropftrichter überführt.

[0068] In das Reaktionsgefäß mit Tetranatrium-Hydroxyiminodisuccinat-Lösung wird unter Konstanthaltung der Innentemperatur bei 20°C und kräftigem Rühren die Lösung aus dem Tropftrichter kontinuierlich innerhalb von 60 Minuten vollständig zugegeben und im Anschluss zur Vervollständigung der chemischen Reaktion weitere 60 Minuten bei Raumtemperatur gerührt. Man erhält 84,7 g einer farblosen wässrigen Lösung, enthaltend als Hauptkomponente das Natriumsalz der 2-((2-(bis(phosphonomethyl)amino)ethyl)(1,2-dicarboxyethyl)amino)-3-hydroxysuccinsäure.

[0069] Das Reaktionsgemisch weist eine Kupferbindekapazität von 71,8 mg Cu/g entsprechend 1,131 mmol Cu/g auf. Die theoretisch mögliche Stoffmenge an 2-((2-(bis(phosphonomethyl)amino)ethyl)(1,2-dicarboxyethyl)amino)-3-hydroxysuccinsäure beträgt 0,567 mmol/g. Dieser Wert entspricht einem Stoffmengenverhältnis $n_{\text{Cu}} : n_{\text{IDS-EABMP}} = 1,99 : 1$.

[0070] Produkteigenschaften:

pH (1 %-ige Lösung):	5,1
Trockensubstanz:	39,2 %
Dichte:	1,268 g/cm ³
Kupferbindekapazität:	71,8 mg Cu/g Produkt
HIDS-EABMP:	28,0 % (berechnet über komplexometrische Titration mit dem Molgewicht der protonierten Form)
Calciumbindevermögen:	780 mg CaCO ₃ /g (pH 9) Aktivsubstanz
Calciumbindevermögen:	600 mg CaCO ₃ /g (pH 11) Aktivsubstanz

Herstellung von Pentanatrium-2,2'-((2-(bis(phosphonomethyl)amino)ethyl)azandiyl)disuccinsäure:

[0071] In einem Reaktionsgefäß werden 50 g (37,5 ml) einer Lösung von Tetranatriumiminodisuccinat (Baypure CX 100/34) (1,18 mmol/g Iminodisuccinsäure) vorgelegt und bei Raumtemperatur gerührt.

[0072] In einem Vorlagegefäß A wird unter Rühren und Konstanthalten der Innentemperatur bei 20°C aus 15,78 g (59 mmol) kristalliner 2-Chlorethylaminobis(methylenphosphonsäure), 4,425 g (55,3 mmol) 50 %-iger NaOH-Lösung und 38,34 g Wasser eine klare Lösung hergestellt.

[0073] In einem Vorlagegefäß B wird aus 4,72 (59 mmol) 50 %-iger NaOH-Lösung und 7,3 g Wasser eine verdünnte wässrige NaOH-Lösung hergestellt.

[0074] In das Reaktionsgefäß mit Tetranatriumiminodisuccinat-Lösung werden bei konstanter Innentemperatur bei 20°C die Lösung aus dem Vorlagegefäß A mit 0,5 ml/min und die Lösung aus dem Vorlagegefäß B mit 0,1 ml/min gleichzeitig über getrennte Zuführungen dosiert im Anschluss wird die Reaktionsmischung für 80 Minuten gerührt.

[0075] Man erhält 120,5 g einer farblosen wässrigen Lösung, enthaltend als Hauptkomponente 34,8 g des Pentanatriumsalzes von 2,2'-((2-(bis(phosphonomethyl)amino)ethyl)azanediyl)disuccinic acid (28,9 %).

[0076] In einem alternativen Ausführungsbeispiel werden 50 ml (58,5 g) einer wässrigen Lösung hergestellt aus 15,78 g (59 mmol) 2-Chlorethylaminobis(methylenphosphonsäure), 4,43 g (55,3 mmol) 50 %-iger NaOH-Lösung und 38,34 g Wasser in einem Reaktionsgefäß vorgelegt und bei Raumtemperatur gerührt.

[0077] Aus einem Vorlagegefäß A werden 50 g Baypure CX 100/34 (Tetranatriumiminodisuccinat als wässrige Lösung) und aus einem Vorlagegefäß B 10 ml einer 19,6%-igen NaOH-Lösung (hergestellt aus 4,72 g 50 %-iger NaOH-Lösung und 7,3 g Wasser) mit einer Dosiergeschwindigkeit zugegeben, dass jede Lösung innerhalb von 100 Minuten verbraucht wird. Die Reaktionstemperatur wird dabei zwischen 20 und 30°C gehalten. Nach Beendigung der Zugabe wird für eine weitere Stunde gerührt und man erhält 120,5 g einer farblosen wässrigen Lösung, enthaltend als Hauptkomponente 34,8 g des Pentanatriumsalzes von 2,2'-((2-(bis(phosphonomethyl)amino)ethyl)azanediyl)disuccinic acid.

[0078] Produkteigenschaften:

pH (1 %-ige Lösung):	6,7
Trockensubstanz:	35,7 %
Dichte:	1,242 g/cm ³
Kupferbindekapazität:	58,0 mg Cu/g Produkt
IDS-EABMP:	21,9 % (berechnet über komplexometrische Titration mit dem Molgewicht der protonierten Form)
Calciumbindevermögen:	1300 mg CaCO ₃ /g (pH 9) Aktivsubstanz
Calciumbindevermögen:	670 mg CaCO ₃ /g (pH 11) Aktivsubstanz

Herstellung des Kaliumsalzes der N-(2-(bis(phosphonomethyl)amino)ethyl)N-(1,2-dicarboxyethyl) glutaminsäure (GIS-EABMP)

[0079] 50 g einer Lösung des Kaliumsalzes der 2-((1,2-Dicarboxyethyl)amino)-4-hydroxypentandisäure, die wie oben beschrieben hergestellt wurde, werden bei Raumtemperatur aus einem Tropftrichter in eine gerührte Lösung aus 3,3 g Kaliumhydroxidlösung 45 %ig, 19,2 g Wasser und 7,5 g 2-Chlorethylaminobis(methylenphosphonsäure) über einen Zeitraum von 30 Minuten gegeben. Nach vollständiger Zugabe wird die Mischung für weitere 30 Minuten nachgerührt. Die komplexometrische Bestimmung des Kaliumsalzes der resultierenden N-(2-(bis(phosphonomethyl)amino)ethyl)-N-(1,2-dicarboxyethyl)glutaminsäure ergibt eine Kupferbindekapazität von 42,0 mg Cu/g Produkt, was einer Ausbeute von 94,2 % der Theorie entspricht.

Charakterisierung der erfindungsgemäßen Verbindungen

Bestimmung des Calciumbindevermögens

[0080] Die Bestimmung des Calciumbindevermögens beruht auf der Titration einer Lösung einer zur Komplexbildung bzw. Härtestabilisierung befähigten Substanz mit einer Calciumsalz-Lösung in Gegenwart von Carbonationen bei einem definierten pH-Wert, der durch Zugabe von Natriumhydroxid während der Titration konstant gehalten wird. Die sichtbare Bildung von Calciumcarbonat wird dabei bis zur Erschöpfung des Bindevermögens unterbunden. Endpunkt der Titration ist folglich das erstmalige dauerhafte Auftreten einer Trübung der Titrationslösung. Substanzen, die ausschließlich eine komplexierende (chelatisierende) Wirkung aufweisen, zeigen für das stöchiometrische Verhältnis von n (Calcium) : n (Komplexbildner) eine Relation von 1:1. Substanzen, die darüber hinaus eine härtestabilisierende oder dispergierende Wirkungskombination besitzen, weisen für das oben genannte Verhältnis eine Relation von mindestens oder größer als 2:1 auf.

[0081] Tab. 1 sind die Messwerte des Calciumbindevermögens der erfindungsgemäßen Verbindungen mit auf jeweils 25 % Trockensubstanz eingestellten Lösungen bei 1 g Einwaage der Lösung für die Titration bei pH 11 zu entnehmen.

Tab. 1: Calciumbindevermögen der erfindungsgemäßen Verbindungen im Vergleich zu Referenzverbindungen (IDS = Iminodisuccinsäure, HIDS = Hydroxyiminodisuccinsäure, MGDA = Methylglycindiessigsäure, DTPMP = Diethylentriaminpenta(methylenphosphonsäure)).

Erfindungsgemäße Verbindungen	mg CaCO ₃ / g Trockensubstanz	mmol Ca/mmol Substanz
IDS-EABMP-Na ₅	520	3,07
HIDS-EABMP-Na ₅	480	2,91
GIS-EABMP-Na ₅	480	2,90
Referenzverbindungen		
IDS-Na ₄	320	1,08
HIDS-Na ₄	320	1,13
GLDA-Na ₄	300	1,05
MGDA-Na ₃	400	1,08
DTPMP-Na ₇	960	6,98

[0082] Die Werte für die erfindungsgemäßen Substanzen zeigen deutlich die überstöchiometrische Verhinderung der CaCO₃-Ausfällung im Vergleich zu ausschließlichen Komplexbildnern.

Bestimmung der Stabilisierung alkalischer Wasserstoffperoxid-Bleichflotten

[0083] Zur Simulation der alkalischen Bleiche von beispielsweise Zellstoff oder Baumwolle mittels Wasserstoffperoxid wird in Gegenwart von Übergangsmetallen, die als Zersetzungskatalysator wirken, bei erhöhten Temperaturen die Abnahme des Wasserstoffperoxidgehaltes innerhalb eines bestimmten Zeitraumes ermittelt. Je höher der Restgehalt an Wasserstoffperoxid nach Ablauf der Tests ist, umso stärker ist die komplexierende Wirkung.

[0084] Die Bestimmung der Stabilisierung alkalischer Wasserstoffperoxid-Bleichflotten erfolgt mit synthetischen Wasser mit 20 °dH und pH 10 bei einer Temperatur von 75 °C über 30 min mit einer Konzentration an Mangan von 10 ppm und einer Menge an Stabilisator von 0,5 g (jeweils als Lösung mit 25 % Trockensubstanz) (Tab. 2).

Tab. 2: Ergebnisse der Stabilisierung alkalischer Wasserstoffperoxid-Bleichflotten durch die erfindungsgemäßen Verbindungen im Vergleich zu Referenzverbindungen nach 30 min.

Stabilisator	Zersetzung [%]
Blindwert (kein Stabilisator)	100
IDS-EABMP-Na ₅	8
HIDS-EABMP-Na ₅	11
GIS-EABMP-Na ₅	12
Referenzverbindungen	
IDS-Na ₄	50
HIDS-Na ₄	20
GIS-Na ₄	95

Kaolindispergierung

[0085] Zunächst wird 1 Liter einer 0,15 Gew.-%-igen Lösung des zu prüfenden Produktes hergestellt. Die Herstellung erfolgt durch Vermischen der berechneten Menge des Produktes mit 500 g Wasser, Einstellen des pH-Wertes der resultierenden Lösung mit NaOH-Lösung (50 %-ig) auf einen pH-Wert von 11,5 und Auffüllen auf 1000 g mit Wasser.

[0086] In einem Becherglas wird anschließend 1 g Kaolin bei Raumtemperatur in die Lösung unter Rühren bei Raumtemperatur eingestreut und bis zum Erreichen einer homogenen Lösung gerührt. Die erhaltene Suspension wird dann in einen Imhoff-Zylinder überführt. Mit zunehmender Zeit kommt es zum Absetzen (Sedimentieren) der Kaolinpartikel am Boden des konischen Zylinders. Das Volumen dieses Bodenkörpers wird zu den angegebenen Zeiten ermittelt (Tab. 3). Gleichzeitig wird das Aussehen jeder einzelnen Phase zu den Beobachtungszeiten notiert (klar, trüb).

[0087] Tab. 3: Ergebnisse der Kaolindispergierung: Volumen des Sediments nach 5 bis 120 min (HMDTMP = Hexamethyldiamin-(tetramethylenphosphonsäure), DTPMP = Diethylentriaminpenta(methylenphosphonsäure), PBTC = Phosphonobutantricarbonsäure).

Produkt	Volumen des Sediments [ml]				
	5 min	15 min	30 min	60 min	120 min
-	0,30	2,50	3,50	4,00	5,00
IDS-EABMP	0,00	0,01	0,05	0,10	0,20
HIDS-EABMP	0,00	0,01	0,05	0,10	0,30
GIS-EABMP	0,00	0,01	0,10	0,20	0,30
Referenzverbindungen					
DTPMP	0,00	0,05	0,05	0,10	0,20
HMDTMP	0,00	0,05	0,10	0,30	0,40
PBTC	0,00	0,05	0,05	0,10	0,25

[0088] Die Berechnung der Dispergierfähigkeit (Tab. 4) erfolgt gemäß folgender Gleichung:

$$100 = \frac{\text{Volumen untere Phase [ml]} * 100}{\text{Volumen untere Phase (Blindwert) [ml]}} = \text{Dispergierfähigkeit [\%]}$$

Tab. 4: Ergebnisse der Kaolindispersierung: Dispergierfähigkeit in % nach 5 bis 120 min (HMDTP = Hexamethylendiamin-(tetramethylenphosphonsäure), DTPMP = Diethylentriaminpenta(methylenphosphonsäure), PBTC = Phosphonobutantricarbonsäure).

Produkt	Dispergierfähigkeit [%]				
	5 min	15 min	30 min	60 min	120 min
IDS-EABMP	100	100	99	98	96
HIDS-EABMP	100	100	99	98	94
GIS-EABMP	100	100	97	95	94
Referenzverbindungen					
DTPMP	100	98	99	98	96
HDTMP	100	98	97	93	92
PBTC	100	98	99	98	95

[0089] Die erfindungsgemäßen Substanzen zeigen im Vergleich mit herkömmlichen Dispergiermitteln auf Phosphonsäurebasis eine vergleichbare Dispergierfähigkeit.

Statischer Flaschentest

[0090] Der statische Flaschentest (closed-bottle-test) dient der Veranschaulichung der Threshold-Aktivität zur Inhibierung der Ausfällung schwerlöslicher Erdalkalisalze. Dazu wird die Calciumsulfat-Inhibierung bei 75 °C bestimmt.

[0091] Herstellung von Lösungen mit nachfolgenden Konzentrationen:

Lösung A (Kationenlösung)	NaCl	17,64 g/l
	CaCl ₂ *6 H ₂ O	120,55 g/l
	MgCl ₂ * 6 H ₂ O	2,97 g/l

Lösung B (Anionenlösung)	Na ₂ SO ₄ * 10 H ₂ O	73,66 g/l
--------------------------	---	-----------

Lösung C (Inhibitorlösung) auf pH 6 eingestellt 10 %-ige Lösung (berechnet auf Aktivsubstanz)

[0092] 40 ml der auf 75 °C temperierten Lösung B werden in eine 100 ml Enghalsschraubflasche gegeben und mit der jeweiligen Menge an Lösung C (Inhibitorlösung) versetzt. Nach Homogenisierung beider Lösungen werden weitere 40 ml der auf 75 °C temperierten Lösung A (Kationenlösung) zugegeben, die Flaschen gut verschlossen, homogenisiert und für 4 Stunden bei 75°C im Trockenschrank gelagert. Im Anschluss wird das Aussehen der Flaschen vor und nach dem Aufschütteln eines gebildeten Feststoffes dokumentiert sowie die Trübung der aufgeschüttelten Lösung an einem HACH DR 3800 als FAU (Formazin Absorptions Einheit) ermittelt. Nach erneutem Absetzen werden 5 ml der überstehenden Lösung durch einen 0,45 µm SpritzenvorbereitungsfILTER filtriert, um den Faktor 1:10000 verdünnt und anschließend mittels ICP-OES auf den Gehalt an gelöstem Calcium analysiert (Tab. 3). Werte ohne Ergänzungen beziehen sich auf nach Aufschütteln erhaltene Dispersion, welche über mindestens 30 Minuten stabil sind und nicht sedimentieren.

[0093] Tab. 5: Ergebnisse der Trübungsmessung der erfindungsgemäßen Verbindungen im Vergleich zu Referenzverbindungen (MGDA = Methylglycindiessigsäure, HIDS = Hydroxyiminodisuccinsäure, IDS = Iminodisuccinsäure, HMDTMP = Hexamethylendiamin-(tetramethylenphosphonsäure), DTPMP = Diethylentriaminpenta(methylenphosphonsäure), PBTC = Phosphonobutantricarbonsäure, (a) Feststoff lässt sich aufschütteln, sinkt aber sehr schnell wieder auf den Boden (weniger als 1 Minute) (b) Feststoff lässt sich nicht aufschütteln, kristalliner Bodensatz).

Erfindungsgemäße Substanzen			
Inhibitor [ppm]	IDS-EABMP	HIDS-EABMP	GIS-EABMP
50	-5,0	-4,6	-5,1
100	-5,1	-5,2	-4,1
200	-4,5	-4,8	-4,8
500	-1,8	0,0	-1,5
1000	0,2	8,1	11,3
2000	41,9	34,8	40,6
Referenzverbindungen			
Inhibitor [ppm]	MGDA	HIDS	IDS
50	324 (a)	-4,7 (b)	180 (a)
100	287 (a)	-1,2 (b)	115 (a)
200	352 (a)	-5,7 (b)	40,1 (a)
500	152 (a)	-5,4 (b)	-5,9 (b)
1000	77,5 (a)	-5,2 (b)	-4,6 (b)
2000	-4,9 (b)	-5,2 (b)	-5,5 (b)
Inhibitor [ppm]	HMDMTP	DTPMP	PBTC
50	-4,5	-2,2	-4,8 (a)
100	-1,5	-2,7	-4,8 (a)
200	15,1	15,1	2,4 (a)
500	54,6	54,6	20,4 (a)
1000	139	139	79,8
2000	327	327	174

[0094] Je höher die Zahlenwerte sind, umso stärker ist die Trübung durch fein verteilten Feststoff in der flüssigen Phase. Die Trübung wiederum korreliert mit der Menge an fein verteiltem Feststoff in der flüssigen Phase. Bei hohen Inhibitorkonzentrationen erlaubt die Trübungsmessung auch einen Aufschluss über die Calciumtoleranz des Inhibitors. Unter Calciumtoleranz wird in diesem Zusammenhang die Löslichkeit der resultierenden Calcium-Salze der als Inhibitor eingesetzten Verbindungen unter den Systembedingungen verstanden. Kommt es zu einer Kristallisation am Boden des Gefäßes, so zeigt dies ein unzureichendes Vermögen der Testsubstanz an, den Kristallisationsprozess zu beeinflussen. Die erfindungsgemäßen Substanzen verhindern die Kristallisation und zeigen eine verringerte Trübung als die Referenzverbindungen. Sie weisen somit eine gegenüber Referenzphosphonaten verbesserte Calciumtoleranz auf.

Ermittlung der CaSO₄-Inhibierung

[0095] Die Bewertung der Calciumsulfat-Inhibierung erfolgt durch die Bestimmung des gelösten Calciums in der klaren, überstehenden Lösung und Berechnung der Inhibierungswirkung nach der folgenden Formel:

$$\frac{c \text{ Ca}(C) - c \text{ Ca}(A)}{c \text{ Ca}(B) - c \text{ Ca}(A)} * 100 = \text{Inhibierung} [\%],$$

wobei

c Ca(A) = Konzentration gelöstes Calcium ohne Inhibitor (Blindprobe)

c Ca(B) = maximale Konzentration gelöstes Calcium

c Ca(C) = Konzentration gelöstes Calcium in der Probe ist.

Tab. 6: Ergebnisse der Calciumsulfat-Inhibierung der erfindungsgemäßen Verbindungen im Vergleich zu Referenzverbindungen (MGDA = Methylglycindiessigsäure, HIDS = Hydroxyiminodisuccinsäure, IDS = Iminodisuccinsäure, HMDTP = Hexamethyldiamin-(tetramethylenphosphonsäure), DTPMP = Diethylentriaminpenta(methylenphosphonsäure), PBTC = Phosphonobutantricarbonsäure).

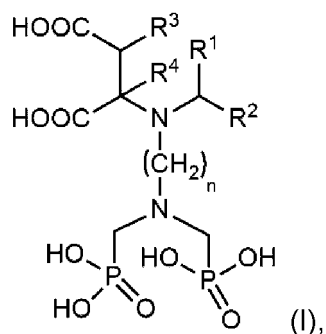
Erfindungsgemäße Substanzen			
Inhibitor [ppm]	IDS-EABMP	HIDS-EABMP	GIS-EABMP
50	90%	76%	90%
100	90%	86%	93%
200	97%	100 %	100 %
500	100 %	100 %	100 %
1000	100 %	97%	100 %
2000	100 %	100 %	97 %
Referenzverbindungen			
Inhibitor [ppm]	MGDA	HIDS	IDS
50	0 %	7 %	0 %
100	0 %	10%	0%
200	3%	14%	0%
500	0 %	31 %	3 %
1000	0 %	41%	10%
2000	0 %	48%	21 %
Inhibitor [ppm]	HMDMTP	DTPMP	PBTC
50	97%	93%	17%
100	100 %	93%	28%
200	97%	100 %	93%
500	93%	97%	93%
1000	93%	97%	86%
2000	90%	90%	69%

Zitierte Nicht-Patentliteratur

[0096] Moedritzer K, Irani RR (1966) The Direct Synthesis of α -Aminomethylphosphonic Acids. Mannich-Type Reactions with Orthophosphorous Acid. J. Org. Chem, 31, 1603-1607.

Patentansprüche

1. Verbindung gemäß Formel (I)



wobei

R¹ ausgewählt ist aus der Gruppe umfassend -H, unsubstituierte und substituierte, unverzweigte und verzweigte C1- bis C25-Alkyl- und Alkenylreste,

R² ausgewählt ist aus der Gruppe umfassend Carboxyl- und Carboxyalkylreste,

R³ und R⁴ jeweils unabhängig voneinander ausgewählt sind aus der Gruppe umfassend -H, -CH₃ und -OH, und n = 2 oder 3 ist,

sowie deren Salze.

2. Verbindung nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet**, dass R¹ ausgewählt ist aus substituierten Alkylresten, wobei substituierte Alkylreste Alkylreste mit mindestens einer Arylgruppe, Heteroarylgruppe, Amidgruppe, Carboxylgruppe, Guanidinogruppe und/oder Hydroxylgruppe sind.

3. Verbindung nach Anspruch 1 oder 2, **dadurch gekennzeichnet**, dass R¹ ein Aminosäurerest ist.

4. Verbindung nach einem der Ansprüche 1 bis 3, **dadurch gekennzeichnet**, dass R² -(CH₂)_mCOOH ist, wobei m = 0 bis 11 ist.

5. Verbindung nach einem der Ansprüche 1 bis 4, **dadurch gekennzeichnet**, dass R³ und R⁴ -H und -H, -H und -CH₃ oder -H und -OH sind.

6. Verbindung nach einem der Ansprüche 1 bis 5, **dadurch gekennzeichnet**, dass n = 2 ist.

7. Verbindung nach einem der Ansprüche 1 bis 6, **dadurch gekennzeichnet**, dass die Verbindung gemäß Formel (I) ein Alkali- oder Ammoniumsalz ist, bevorzugt ein Natrium- oder Kaliumsalz.

8. Verfahren zur Herstellung einer Verbindung nach einem der Ansprüche 1 bis 7 umfassend

a) Bereitstellen eines 1,4-Dicarbonsäurederivats und Zugabe von Alkalihydroxid,

b) Reaktion des 1,4-Dicarbonsäurederivats mit Ammoniak oder einem primären Amin zu einem Asparaginsäurederivat,

c) Reaktion des Asparaginsäurederivats mit einer Chloralkylaminobis-(alkylphosphonsäure).

9. Verfahren nach Anspruch 8, **dadurch gekennzeichnet**, dass das 1,4-Dicarbonsäurederivat Maleinsäure, Maleinsäureanhydrid, Citraconsäure oder eine 1,2-cis-Epoxy succinsäure ist.

10. Verfahren nach Anspruch 8 oder 9, **dadurch gekennzeichnet**, dass das primäre Amin eine Aminosäure, bevorzugt eine α-Aminosäure, ist.

11. Verfahren nach einem der Ansprüche 8 bis 10, **dadurch gekennzeichnet**, dass das Alkalihydroxid Natriumhydroxid und/oder Kaliumhydroxid ist

12. Verfahren nach einem der Ansprüche 8 bis 11, **dadurch gekennzeichnet**, dass die Chloralkylaminobis(alkylphosphonsäure) 2-Chlorethylaminobis(methylenphosphonsäure) oder 2-Chlorpropylaminobis(methylen-phosphonsäure) ist.

13. Verwendung mindestens einer Verbindung nach einem der Ansprüche 1 bis 7 als funktionales Additiv, bevorzugt Dispergiermittel, Komplexbildner, Korrosionsinhibitor und/oder Härtestabilisator.

14. Verwendung nach Anspruch 13, **dadurch gekennzeichnet**, dass die Verwendung als funktionales Additiv in Kühlwassersystemen, Entsalzungsanlagen und/oder bei der Ölförderung erfolgt.

15. Verwendung mindestens einer Verbindung nach einem der Ansprüche 1 bis 7 zur Herstellung von Wasch- oder Reinigungsmitteln, zur Herstellung von Formulierungen, bevorzugt für die Textil-, Zellstoff- und Papierherstellung und -behandlung, für die Keramikindustrie, für die Erdöl- und Erdgasindustrie oder für die Wasserbehandlung.

Es folgen 2 Seiten Zeichnungen

Anhängende Zeichnungen

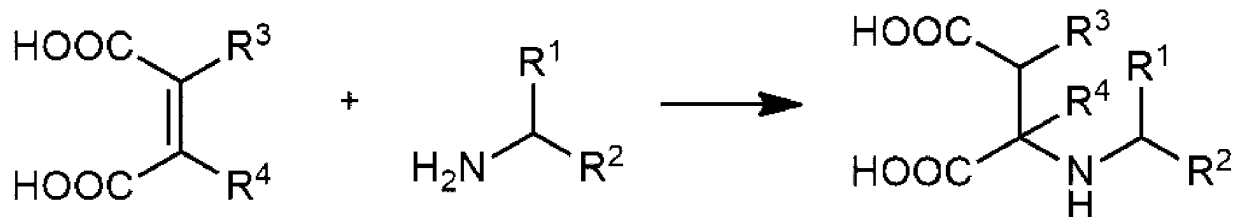


Fig. 1A

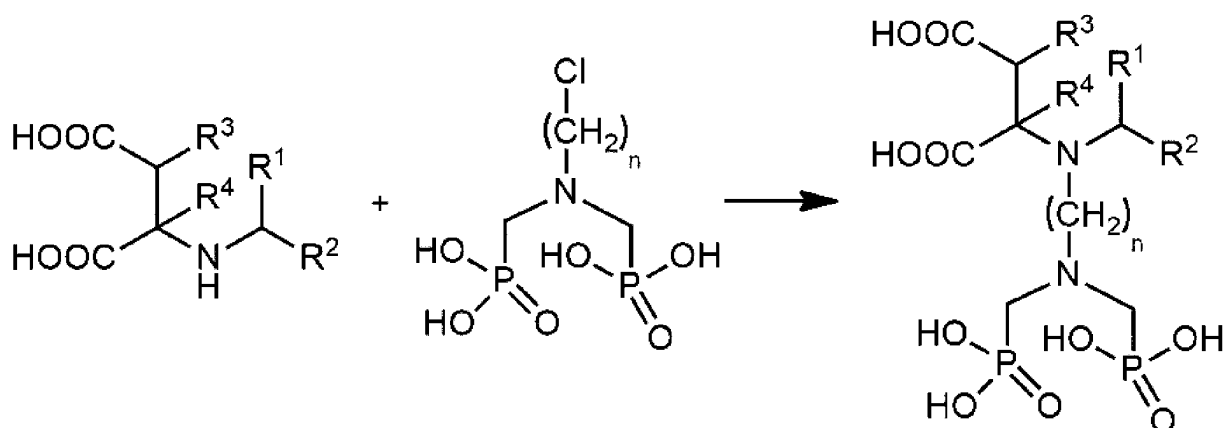


Fig. 1B

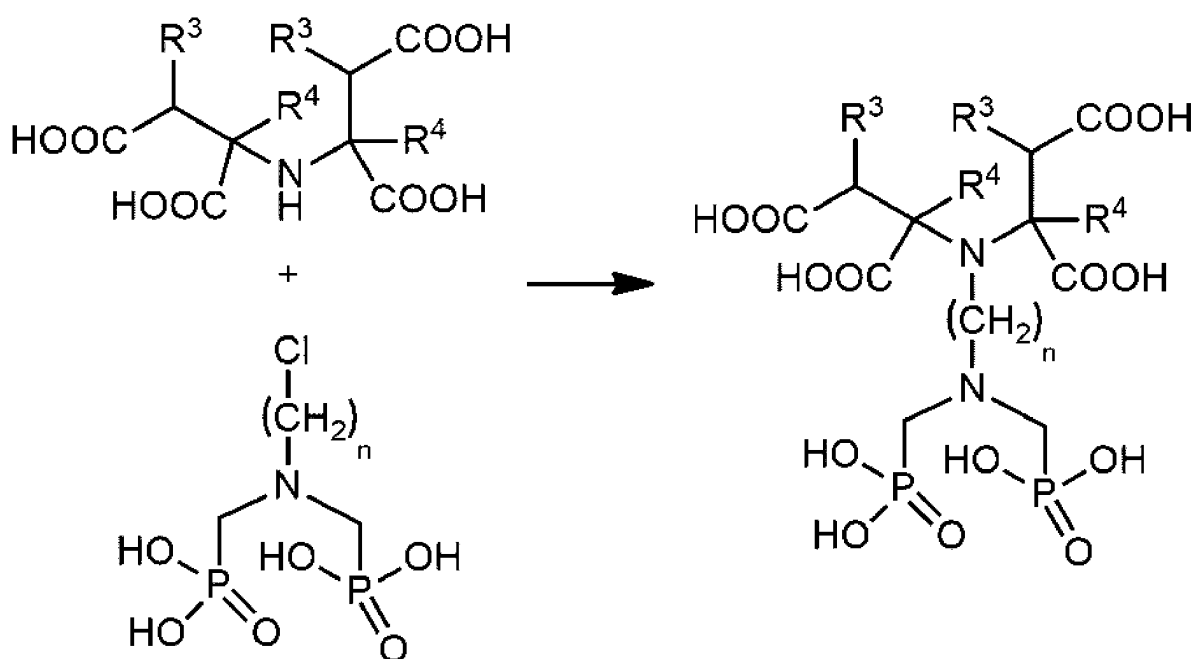


Fig. 2

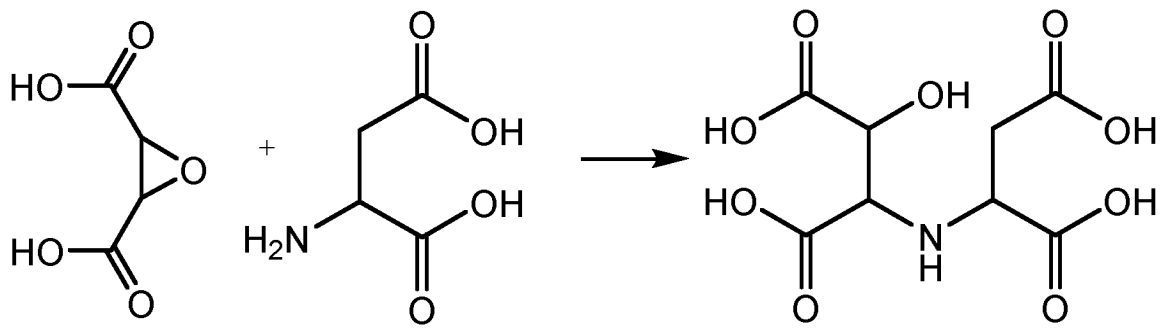


Fig. 3