



(51) МПК
C11D 7/26 (2006.01)
C11D 7/32 (2006.01)
C11D 7/34 (2006.01)

ФЕДЕРАЛЬНАЯ СЛУЖБА
 ПО ИНТЕЛЛЕКТУАЛЬНОЙ СОБСТВЕННОСТИ

(12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ПАТЕНТУ

(52) СПК
C11D 7/26 (2006.01); *C11D 7/32* (2006.01); *C11D 7/34* (2006.01)

(21)(22) Заявка: 2015155965, 13.05.2014

(24) Дата начала отсчета срока действия патента:
 13.05.2014

Дата регистрации:
 04.07.2018

Приоритет(ы):

(30) Конвенционный приоритет:
 27.05.2013 ЕР 13169341.8

(43) Дата публикации заявки: 04.07.2017 Бюл. № 19

(45) Опубликовано: 04.07.2018 Бюл. № 19

(85) Дата начала рассмотрения заявки РСТ на
 национальной фазе: 28.12.2015

(86) Заявка РСТ:
 ЕР 2014/059727 (13.05.2014)

(87) Публикация заявки РСТ:
 WO 2014/191199 (04.12.2014)

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

(72) Автор(ы):

БИЛЬ Маркус Кристиан (DE),
 ГРАЙНДЛЬ Томас (DE),
 ХАРТМАНН Маркус (DE),
 ШТАФФЕЛЬ Вольфганг (DE),
 РЕЙНОСО ГАРСИА Марта (DE)

(73) Патентообладатель(и):

БАСФ СЕ (DE)

(56) Список документов, цитированных в отчете
 о поиске: US 2010/0276152 A1, 04.11.2010. US
 2012090645 A1, 19.04.2012. WO 2012/028203
 A1, 08.03.2012. RU 2012138455 A, 20.03.2014.
 RU 2527423 C2, 27.08.2014.

RU 2 659 787 C2

RU 2 659 787 C2

(54) ВОДНЫЕ РАСТВОРЫ, СОДЕРЖАЩИЕ КОМПЛЕКСООБРАЗУЮЩИЙ АГЕНТ В ВЫСОКОЙ
 КОНЦЕНТРАЦИИ

(57) Реферат:

Изобретение относится к водному раствору для хранения и транспортировки. Описан водный раствор для хранения или транспортировки, содержащий (А) в интервале от 30 до 60 мас. % комплексообразующего агента, выбранного из солей щелочного металла метилглицидинуксусной кислоты, (В) в интервале от 1 до 25 мас. % по меньшей мере одной соли сульфоновой кислоты

или органической кислоты, где проценты приведены по отношению ко всему соответствующему водному раствору, где указанный водный раствор не содержит поверхностно-активные вещества. Технический результат – стабильность растворов при температурах от нуля до 50°C. 4 н. и 4 з.п. ф-лы.

R U 2 6 5 9 7 8 7 C 2

RUSSIAN FEDERATION



(19) RU (11)

2 659 787⁽¹³⁾ C2

(51) Int. Cl.
C11D 7/26 (2006.01)
C11D 7/32 (2006.01)
C11D 7/34 (2006.01)

FEDERAL SERVICE
FOR INTELLECTUAL PROPERTY

(12) ABSTRACT OF INVENTION

(52) CPC
C11D 7/26 (2006.01); *C11D 7/32* (2006.01); *C11D 7/34* (2006.01)

(21)(22) Application: 2015155965, 13.05.2014

(24) Effective date for property rights:
13.05.2014

Registration date:
04.07.2018

Priority:

(30) Convention priority:
27.05.2013 EP 13169341.8

(43) Application published: 04.07.2017 Bull. № 19

(45) Date of publication: 04.07.2018 Bull. № 19

(85) Commencement of national phase: 28.12.2015

(86) PCT application:
EP 2014/059727 (13.05.2014)

(87) PCT publication:
WO 2014/191199 (04.12.2014)

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

(72) Inventor(s):

BIL Markus Kristian (DE),
GRAJNDL Tomas (DE),
KHARTMANN Markus (DE),
SHTAFFEL Wolfgang (DE),
REJNOSO GARSIA Marta (DE)

(73) Proprietor(s):

BASF SE (DE)

(54) AQUEOUS SOLUTIONS CONTAINING COMPLEXING AGENT IN HIGH CONCENTRATION

(57) Abstract:

FIELD: chemistry.

SUBSTANCE: invention relates to an aqueous solution for storage and transportation. Described is an aqueous storage or transportation solution comprising (A) in the range of 30 to 60 wt% complexing agent selected from alkali metal salts of methylglycine diacetic acid, (B) in the range of 1 to 25 wt% of at least

one salt of a sulphonic acid or an organic acid, where the percentages are relative to the entire corresponding aqueous solution, wherein said aqueous solution does not contain surfactants.

EFFECT: technical result is the stability of solutions at temperatures from zero to 50°C.

8 cl

Данное изобретение относится к водному раствору, содержащему

(А) в интервале от 30 до 60 мас. % комплексообразующего агента, выбранного из солей щелочного металла метилглициндиуксусной кислоты и солей щелочного металла глутаминовой кислоты-*N,N*-диуксусной кислоты,

5 (В) в интервале от 1 до 25 мас. % по меньшей мере одной соли сульфоновой кислоты или органической кислоты,

где проценты приведены по отношению ко всему соответствующему водному раствору,

где указанный водный раствор не содержит поверхностно-активные вещества.

10 Комплексообразующие агенты, такие как метилглициндиуксусная кислота (MGDA) и глутаминовая кислота-*N,N*-диуксусная кислота (GLDA) и их соответствующие соли щелочного металла применяют в качестве севвестрантов ионов щелочноземельного металла, таких как Ca^{2+} и Mg^{2+} . По этой причине они рекомендованы и применяются для различных целей, таких как стиральные порошки, и для композиций для 15 автоматических посудомоечных машин (АПМ), в частности для так называемых бесфосфатных стиральных порошков и бесфосфатных композиций для АПМ. Для транспортировки таких комплексообразующих агентов в большинстве случаев применяют либо твердые вещества, такие как гранулы, либо водные растворы.

20 Гранулы и порошки применяют, так как количеством транспортируемой воды можно пренебречь, но для большинства процессов смешивания и приготовления требуется дополнительная стадия растворения.

25 Многие промышленные потребители хотят получить комплексообразующие агенты в водных растворах, которые имеют максимально возможную высокую концентрацию. Чем ниже концентрация требуемого комплексообразующего агента, тем больше воды транспортируется. Данная вода увеличивает стоимость транспортировки и ее будет необходимо удалить позже. Хотя около 40 мас. % растворов MGDA и даже 45 мас. % растворов GLDA могут быть получены и хранятся при комнатной температуре, местное или временное охлаждение растворов может привести к выпадению осадка 30 соответствующего комплексообразующего агента, а также к образованию зародышей примесей. Такие осадки могут привести к образованию налета в трубах и контейнерах и/или к примесям или негомогенности в ходе получения.

35 Можно попытаться повысить растворимость комплексообразующих агентов добавлением солюбилизирующего агента, например, улучшающего растворимость полимера или поверхностно-активного вещества. Однако многие пользователи имеют определенные требования в отношении применяемой ими моющей композиции, и они желают избегать добавления полимерных или поверхностно-активных добавок к комплексообразующему агенту.

40 Добавки, которые могут улучшать растворимость соответствующих комплексообразующих агентов, могут учитываться, но такие добавки не должны отрицательно влиять на свойства соответствующего комплексообразующего агента.

Поэтому задачей данного изобретения является обеспечение 45 высококонцентрированных водных растворов комплексообразующих агентов, таких как MGDA или GLDA, которые являются стабильными при температурах в интервале от нуля до 50°C, без добавления поверхностно-активных веществ или полимеров. Другой задачей данного изобретения является обеспечение способа получения высококонцентрированных водных растворов комплексообразующих агентов, таких как MGDA или GLDA, которые являются стабильными при температурах в интервале от нуля до 50°C. Ни такой способ, ни такой водный раствор не должны нуждаться в

применении добавок, которые отрицательно влияют на свойства соответствующего комплексообразующего агента.

Соответственно были разработаны водные растворы, как определено выше, упоминаемые в настоящей заявке как водные растворы в соответствии с данным изобретением.

Водные растворы в соответствии с данным изобретением содержат

(A) в интервале от 30 до 60 мас. % комплексообразующего агента, далее обозначенного как "комплексообразующий агент (A)", выбранного из солей щелочного металла метилглициндиуксусной кислоты и солей щелочного металла глутаминовой кислоты -N,N-диуксусной кислоты,

(B) в интервале от 1 до 25 мас. % по меньшей мере одной соли сульфоновой кислоты или органической кислоты, где указанная соль обозначена как "соль (B)",

где указанный раствор не содержит поверхностно-активные вещества,

где проценты относятся ко всему соответствующему водному раствору в соответствии с данным изобретением.

Комплексообразующий агент (A) выбирается из солей щелочного металла метилглициндиуксусной кислоты и солей щелочного металла глутаминовой кислоты -N,N-диуксусной кислоты.

В контексте данного изобретения соли щелочного металла метилглициндиуксусной

кислоты выбираются из солей лития, солей калия и предпочтительно солей натрия метилглициндиуксусной кислоты. Метилглициндиуксусная кислота может быть частично или полностью нейтрализована соответствующей щелочью. В предпочтительном варианте в среднем от 2,7 до 3 COOH групп MGDA нейтрализованы щелочным металлом, предпочтительно натрием. В особенно предпочтительном варианте, комплексообразующим агентом (A) является тринатриевая соль MGDA.

Также соли щелочного металла глутаминовой кислоты-N,N-диуксусной кислоты выбирают из солей лития, солей калия и предпочтительно солей натрия глутаминовой кислоты-N,N-диуксусной кислоты. Глутаминовая кислота-N,N-диуксусная кислота может быть частично или полностью нейтрализована соответствующей щелочью. В

предпочтительном варианте в среднем от 3,5 до 4 COOH групп GLDA нейтрализованы щелочным металлом, предпочтительно натрием. В особенно предпочтительном варианте комплексообразующим агентом (A) является тетранатриевая соль GLDA.

В одном варианте данного изобретения водные растворы в соответствии с данным изобретением содержат от 30 до 60 мас. % соли щелочного металла MGDA в качестве

комплексообразующего агента (A), предпочтительно от 35 до 50 мас.% и даже более предпочтительно от 37 до 45 мас.%.

В одном варианте данного изобретения водные растворы в соответствии с данным изобретением содержат от 30 до 60 мас. % соли щелочного металла GLDA в качестве комплексообразующего агента (A), предпочтительно от 45 до 58 мас.% и даже более предпочтительно от 46 до 53 мас.%.

Комплексообразующий агент (A) может быть выбран из рацемических смесей солей щелочного металла MGDA или GLDA и чистых энантиомеров, таких как соли щелочного металла L-MGDA, соли щелочного металла L-GLDA, соли щелочного металла D-MGDA и соли щелочного металла D-GLDA, и смесей энантиомерно обогащенных изомеров.

В любом случае незначительные количества комплексообразующего агента (A) могут иметь катион, отличный от щелочного металла. Поэтому возможно, что незначительные количества, такие как от 0,01 до 5 мол. % от всего комплексообразующего агента (A) представляют собой катионы щелочноземельных

металлов, таких как Mg^{2+} или Ca^{2+} или катионы Fe^{2+} (II) или Fe^{3+} (III).

В одном варианте данного изобретения водные растворы в соответствии с данным изобретением содержат

(B) в интервале от 1 до 25 мас. %, предпочтительно от 3 до 15 мас. % соли (B).

В контексте данного изобретения соль (B) выбирают из солей моно- и дикарбоновых кислот. Более того, соль (B) отличается от комплексообразующего агента (A).

В предпочтительном варианте данного изобретения соль (B) выбирается из солей щелочного металла уксусной кислоты, винной кислоты, молочной кислоты, малеиновой кислоты, фумаровой кислоты и яблочной кислоты.

10 Предпочтительные примеры соли (B) включают ацетат калия и ацетат натрия.

В одном варианте данного изобретения солью (B) является калиевая соль метилсульфоновой кислоты и предпочтительно натриевая соль метилсульфоновой кислоты.

15 Водные растворы в соответствии с данным изобретением, кроме того, содержат воду. В одном варианте данного изобретения водные растворы в соответствии с данным изобретением балансом комплексообразующего агента (A) и соли (B) и необязательно неорганического основания является вода. В других вариантах водные растворы в соответствии с данным изобретением могут содержать одну или более жидкостей или твердых веществ, отличных от комплексообразующего агента (A) и соли (B), и воды.

20 Водные растворы в соответствии с данным изобретением не содержат поверхностно-активные вещества. Отсутствие поверхностно-активных веществ означает в контексте данного изобретения, что общее количество поверхностно-активных веществ составляет 0,1 мас. % или менее по отношению к количеству комплексообразующего агента (A).

25 В предпочтительном варианте термин "не содержит поверхностно-активные вещества" включает концентрацию в интервале от 50 частей на миллион до 0,05%, где части на миллион и проценты относятся к массовым частям на миллион и массовым процентам соответственно и даны по отношению во всему соответствующему водному раствору.

30 В одном варианте данного изобретения водные растворы в соответствии с данным изобретением имеют значение pH в интервале от 9 до 14, предпочтительно от 10,5 до 13. Значение pH определяется при температуре окружающей среды.

35 Водный раствор в соответствии с данным изобретением предпочтительно не содержит полимеры. Отсутствие полимеров означает, в контексте данного изобретения, что общее содержание поверхностно-активных веществ составляет 0,1 мас. % или менее, по отношению к количеству комплексообразующего агента (A). Однако

полиэтиленгликоль (C) не считается полимером в контексте данного изобретения.

40 В одном варианте данного изобретения водные растворы в соответствии с данным изобретением могут содержать, по меньшей мере, одно неорганическое основание, например гидроксид калия или, предпочтительно, гидроксид натрия. Предпочтительным является количество от 0,1 до 20 мол. % неорганического основания по отношению к общему количеству COOH групп в комплексообразующем агенте.

45 В одном варианте данного изобретения водные растворы в соответствии с данным изобретением также содержат

(C) по меньшей мере один полиэтиленгликоль со средней молекулярной массой M_n

в интервале от 400 до 10000 г/моль, далее обозначенный как "полиэтиленгликоль (C)", предпочтительно от 600 до 6000 г/моль.

В одном варианте данного изобретения полиэтиленгликоль (C) может быть замкнут, то есть превращен в простой полиэфир, например, с одной металлической группой на молекулу. В другом варианте полиэтиленгликоль (C) имеет две гидроксильных группы

на молекулу.

В одном варианте данного изобретения водные растворы в соответствии с данным изобретением могут содержать от 1 до 20 мас. %, предпочтительно от 5 до 15 мас. % полиэтиленгликоля (C).

5 Средняя молекулярная масса M_n полиэтиленгликоля (C) может быть определена, например, определением гидроксильного числа предпочтительно по DIN 53240-1:2012-07.

В других вариантах данного изобретения водные растворы в соответствии с данным изобретением не содержат какой-либо полиэтиленгликоль (C).

10 В одном варианте данного изобретения комплексообразующий агент (A) может содержать незначительные количества примесей, возникших при его синтезе, таких как молочная кислота, аланин, пропионовая кислота или подобные. "Незначительные количества" в данном контексте относятся к суммарному количеству от 0,1 до 1 мас. % по отношению к комплексообразующему агенту (A).

15 В одном варианте данного изобретения водные растворы в соответствии с данным изобретением могут иметь динамическую вязкость в интервале от 80 до 500 мПа·с, предпочтительно вплоть до 100 мПа·с, определенную по DIN 53018 при 25°C.

20 В одном варианте данного изобретения водные растворы в соответствии с данным изобретением могут иметь цветовой индекс по Хазену в интервале от 15 до 400, предпочтительно до 360, определенный по DIN EN1557 при 25°C.

В одном варианте данного изобретения водные растворы в соответствии с данным изобретением имеют общее содержание твердых веществ в интервале от 30,01 до 65 мас. %, предпочтительно по меньшей мере 38 мас. %.

25 Водные растворы в соответствии с данным изобретением обладают крайне низкой тенденцией к образованию твердых осадков комплексообразующего агента (A) или других твердых веществ. Поэтому они могут храниться и транспортироваться в трубах и/или контейнерах без образования остатка, даже при температурах, близких к температуре замерзания соответствующего водного раствора в соответствии с данным изобретением.

30 Другим объектом данного изобретения, таким образом, является применение водных растворов в соответствии с данным изобретением для транспортировки в трубе или контейнере. Транспортировка в трубе или контейнере в контексте данного изобретения предпочтительно не относится к частям установки, в которой производят комплексообразующий агент (A), также она не относится к хранилищам, которые

35 являются частью соответствующей производственной установки, на которой производят комплексообразующий агент (A). Контейнеры, например, могут быть выбраны из резервуаров, бутылей, тележек, автомобильных контейнеров и цистерн. Трубы могут иметь любой диаметр, например, в интервале от 5 см до 1 м, и они могут быть сделаны из любого материала, который выдерживает щелочной раствор комплексообразующего агента (A). Транспортировка в трубах также может включать насосы, которые являются

40 частью общей системы транспортировки.

45 Другим объектом данного изобретения является способ получения водных растворов в соответствии с данным изобретением, где указанный способ также обозначен как способ в соответствии с данным изобретением. Способ в соответствии с данным изобретением включает стадию объединения водного раствора комплексообразующего агента (A) с солью (B), где указанную соль (B) применяют в виде твердого вещества или водного раствора.

В одном варианте после такой стадии объединения может последовать удаление

избытка воды. Вода удаляется в ходе способа в соответствии с данным изобретением, в частности, в таких вариантах, в которых водный раствор комплексообразующего агента (А) имеет концентрацию менее 40 мас. %, в частности менее 35 мас. %.

В одном варианте данного изобретения объединение водного раствора

5 комплексообразующего агента (А) с солью (В) может проводиться при температуре в интервале от 30 до 75°C, предпочтительно от 25 до 50°C. В другом варианте данного изобретения, водный раствор комплексообразующего агента (А) может быть объединен с солью (В) при температуре окружающей среды или слегка повышенной температуре, например, в интервале от 21 до 29°C.

10 Способ в соответствии с данным изобретением может проводиться при любом давлении, например при давлении в интервале от 500 мбар до 25 бар. Предпочтительно нормальное давление.

Способ в соответствии с данным изобретением может проводиться в сосуде любого 15 типа, например в реакторе с мешалкой или в трубе, оборудованной дозатором для соли (В), или в химическом стакане, колбе или бутыли.

Удаление воды может проводиться, например, с помощью мембран или выпариванием. Выпаривание воды может проводиться отгонкой воды с или без 20 перемешивания, при температуре в интервале от 20 до 65°C.

Другим объектом настоящего изобретения является применение растворов согласно 25 настоящему изобретению для получения композиции для стирки или для мытья посуды. Другим объектом настоящего изобретения является способ получения композиции для стирки или для мытья посуды посредством применения по меньшей мере водного раствора согласно настоящему изобретению. Применение согласно настоящему изобретению и соответствующий способ включают стадию смешивания по меньшей 30 мере одного водного раствора согласно настоящему изобретению с по меньшей мере одним ингредиентом для композиции для стирки или для мытья посуды, например, по меньшей мере одним поверхностно-активным веществом, при необходимости с последующим по меньшей мере частичным удалением воды.

Изобретение далее иллюстрировано следующими примерами.

35 Примеры.

Проценты относятся к массовым процентам, если не указано иное.

Примеряют следующие вещества:

Комплексообразующий агент (А.1): тринатриевая соль MGDA в виде 40 мас. % водного раствора, значение pH: 13

40 Соль (В.1): ацетат натрия, твердое вещество

Соль (В.2): ацетат калия, твердое вещество

I. Получение концентрированных водных растворов в соответствии с данным изобретением

1.1 Получение водных растворов, содержащих (А.1) и (В.1)

45 В 25 мл стеклянную бутылку с пластмассовой пробкой загружают 22,5 г указанного выше 40 мас. % водного раствора (А.1). Его нагревают до 75°C. К указанному раствору добавляют 2,5 г (В.1) при повторяющемся встряхивании. Полученный водный раствор имеет общее содержание твердых веществ 46 мас. %. Он представляет собой прозрачный раствор и не имеет каких-либо признаков кристаллизации или выпадения осадка MGDA даже через 30 дней при 23°C.

1.2 Производство водных растворов, содержащих (А.1) и (В.1)

В 25 мл стеклянную бутылку с пластмассовой пробкой загружают 20 г указанного выше 40 мас. % водного раствора (А.1). Его нагревают до 75°C. К указанному раствору

добавляют 5 г (В.1) при повторяющемся встряхивании. Полученный водный раствор имеет общее содержание твердых веществ 52 мас. %. Он представляет собой прозрачный раствор и не имеет каких-либо признаков кристаллизации или выпадения осадка MGDA даже через 30 дней при 23°C.

5 1.3 Производство водных растворов, содержащих (А.1) и (В.2)

В 25 мл стеклянную бутылку с пластмассовой пробкой загружают 22,5 г указанного выше 40 мас. % водного раствора (А.1). Его нагревают до 75°C. К указанному раствору добавляют 2,5 г (В.2) при повторяющемся встряхивании. Полученный водный раствор имеет общее содержание твердых веществ 46 мас. %. Он представляет собой прозрачный раствор и не имеет каких-либо признаков кристаллизации или выпадения осадка MGDA даже через 30 дней при 23°C.

10 1.4 Производство водных растворов, содержащих (А.1) и (В.2)

В 25 мл стеклянную бутылку с пластмассовой пробкой загружают 20 г указанного выше 40 мас. % водного раствора (А.1). Его нагревают до 75°C. К указанному раствору добавляют 5 г (В.2) при повторяющемся встряхивании. Полученный водный раствор имеет общее содержание твердых веществ 52 мас. %. Он представляет собой прозрачный раствор и не имеет каких-либо признаков кристаллизации или выпадения осадка MGDA даже через 30 дней при 23°C.

20 (57) Формула изобретения

1. Водный раствор для хранения или транспортировки, содержащий

(А) в интервале от 30 до 60 мас. % комплексообразующего агента, выбранного из солей щелочного металла метилглициндиуксусной кислоты,

(В) в интервале от 1 до 25 мас. % по меньшей мере одной соли сульфоновой кислоты или органической кислоты,

25 где проценты приведены по отношению ко всему соответствующему водному раствору,

где указанный водный раствор не содержит поверхностно-активные вещества.

2. Водный раствор по п. 1, имеющий значение pH в интервале от 9 до 13.

30 3. Водный раствор по п. 1, где (В) выбирается из солей щелочного металла уксусной кислоты, винной кислоты, молочной кислоты, малеиновой кислоты, фумаровой кислоты и яблочной кислоты.

4. Водный раствор по п. 1, где соль (В) выбирается из солей щелочного металла метилсульфоновой кислоты.

5. Водный раствор по любому одному из пп. 1-4, дополнительно содержащий

35 (С) по меньшей мере один полиэтиленгликоль со средней молекулярной массой M_n в интервале от 400 до 10000 г/моль.

6. Способ получения водного раствора по любому одному из пп. 1-5, включающий стадию объединения водного раствора комплексообразующего агента (А) с солью (В).

40 7. Применение водного раствора по любому одному из пп. 1-5 для получения композиции для стирки или мытья посуды.

8. Применение водного раствора по любому одному из пп. 1-5 для транспортировки в трубе или контейнере.