



(51) Internationale Patentklassifikation ⁶ : C07C 229/24, 227/08	A1	(11) Internationale Veröffentlichungsnummer: WO 98/45251 (43) Internationales Veröffentlichungsdatum: 15. Oktober 1998 (15.10.98)
(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP98/01670		(81) Bestimmungsstaaten: AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, CA, CH, CN, CU, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, GB, GE, GH, GM, GW, HU, ID, IL, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MD, MG, MK, MN, MW, MX, NO, NZ, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, SL, TJ, TM, TR, TT, UA, UG, US, UZ, VN, YU, ZW, ARIPO Patent (GH, GM, KE, LS, MW, SD, SZ, UG, ZW), eurasisches Patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), europäisches Patent (AT, BE, CH, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE), OAPI Patent (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, ML, MR, NE, SN, TD, TG).
(22) Internationales Anmeldedatum: 23. März 1998 (23.03.98)		
(30) Prioritätsdaten: 197 13 911.6 4. April 1997 (04.04.97) DE		
(71) Anmelder (<i>für alle Bestimmungsstaaten ausser US</i>): BAYER AKTIENGESELLSCHAFT [DE/DE]; D-51368 Leverkusen (DE).		
(72) Erfinder; und		Veröffentlicht
(75) Erfinder/Anmelder (<i>nur für US</i>): GROTH, Torsten [DE/DE]; Bergstrasse 52, D-51519 Odenthal (DE). JOENTGEN, Winfried [DE/DE]; Schlagbaumweg 206, D-51067 Köln (DE). WAGNER, Paul [DE/DE]; Friedhofstrasse 12, D-40597 Düsseldorf (DE). DÖBERT, Frank [DE/DE]; Silesiusstrasse 80, D-51065 Köln (DE). WENDEROTH, Eckhard [DE/DE]; Am Hofacker 10, D-51381 Leverkusen (DE). ROICK, Thomas [DE/DE]; Willi-Baumeister-Strasse 54, D-51375 Leverkusen (DE).	<i>Mit internationalem Recherchenbericht. Vor Ablauf der für Änderungen der Ansprüche zugelassenen Frist; Veröffentlichung wird wiederholt falls Änderungen eintreffen.</i>	
(74) Gemeinsamer Vertreter: BAYER AKTIENGESELLSCHAFT; D-51368 Leverkusen (DE).		

(54) Title: PREPARATION AND USE OF IMINODISUCCINIC ACID SALTS

(54) Bezeichnung: HERSTELLUNG UND VERWENDUNG VON IMINODIBERNSTEINSÄURESALZEN

(57) Abstract

Iminodisuccinic acid alkaline salts can be prepared by reacting maleic acid anhydride (MAA), alkali metal hydroxide (MeOH), NH₃ and water in a molar ratio of MAA : MeOH : NH₃ : H₂O = 2 : 0.1 – 4 : 1.1 – 6.5 : 5 – 30 at 70 – 170 °C and 1 – 80 bar for 0.1 – 100 hours. The reaction mixture is mixed with additional H₂O and optionally MeOH and is freed distillatively of NH₃ at 50–170 °C and 0.1–50 bar and then set at a solids content of 5 – 60 weight % using H₂O. The iminodisuccinic acid alkaline salts can be used to increase the brightness and brilliance of plant fibres in paper manufacture.

(57) Zusammenfassung

Iminodibernsteinsäurealkalosalze können durch Umsetzung von Maleinsäureanhydrid (MSA), Alkalimetallhydroxid (MeOH), NH₃ und Wasser in Molverhältnis von MSA : MeOH : NH₃ : H₂O = 2 : 0,1–4 : 1,1–6,5 : 5–30 bei 70–170 °C, 1–80 bar und 0,1–100 Stunden hergestellt werden. Das Umsetzungsgemisch wird mit weiterem H₂O und gegebenenfalls MeOH versetzt und destillativ bei 50–170 °C und 0,1–50 bar von NH₃ befreit und danach mit H₂O auf einen Feststoffgehalt von 5–60 Gew.–% eingestellt. Die Iminodibernsteinsäurealkalosalze können zur Steigerung von Weißgrad und Helligkeit von pflanzlichen Fasern bei der Herstellung von Papier verwendet werden.

LEDIGLICH ZUR INFORMATION

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

AL	Albanien	ES	Spanien	LS	Lesotho	SI	Slowenien
AM	Armenien	FI	Finnland	LT	Litauen	SK	Slowakei
AT	Österreich	FR	Frankreich	LU	Luxemburg	SN	Senegal
AU	Australien	GA	Gabun	LV	Lettland	SZ	Swasiland
AZ	Aserbaidschan	GB	Vereinigtes Königreich	MC	Monaco	TD	Tschad
BA	Bosnien-Herzegowina	GE	Georgien	MD	Republik Moldau	TG	Togo
BB	Barbados	GH	Ghana	MG	Madagaskar	TJ	Tadschikistan
BE	Belgien	GN	Guinea	MK	Die ehemalige jugoslawische Republik Mazedonien	TM	Turkmenistan
BF	Burkina Faso	GR	Griechenland	ML	Mali	TR	Türkei
BG	Bulgarien	HU	Ungarn	MN	Mongolei	TT	Trinidad und Tobago
BJ	Benin	IE	Irland	MR	Mauretanien	UA	Ukraine
BR	Brasilien	IL	Israel	MW	Malawi	UG	Uganda
BY	Belarus	IS	Island	MX	Mexiko	US	Vereinigte Staaten von Amerika
CA	Kanada	IT	Italien	NE	Niger	UZ	Usbekistan
CF	Zentralafrikanische Republik	JP	Japan	NL	Niederlande	VN	Vietnam
CG	Kongo	KE	Kenia	NO	Norwegen	YU	Jugoslawien
CH	Schweiz	KG	Kirgisistan	NZ	Neuseeland	ZW	Zimbabwe
CI	Côte d'Ivoire	KP	Demokratische Volksrepublik Korea	PL	Polen		
CM	Kamerun	KR	Republik Korea	PT	Portugal		
CN	China	KZ	Kasachstan	RO	Rumänien		
CU	Kuba	LC	St. Lucia	RU	Russische Föderation		
CZ	Tschechische Republik	LI	Liechtenstein	SD	Sudan		
DE	Deutschland	LK	Sri Lanka	SE	Schweden		
DK	Dänemark	LR	Liberia	SG	Singapur		

Herstellung und Verwendung von Iminodibernsteinsäuresalzen

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von Iminodibernsteinsäurealkalisalzen durch Umsetzung von Maleinsäure und Ammoniak in wäßrigem Medium in Gegenwart von Alkalimetallhydroxiden und deren Aufarbeitung. Die daraus resultierenden Produkte können als Komplexiermittel für Erdalkali- und Schwermetallionen in den Bereichen Wasch- und Reinigungsmittel, Pharma, Kosmetik, Landwirtschaft, Galvanik, Baustoffe, Textil und Papier eingesetzt werden. In diesen Bereichen ist die Verwendung als Wasserenthärter, Bleichmittelstabilisator, Spurennährstoffdünger und Abbindeverzögerer besonders hervorzuheben. Die Erfindung betrifft weiterhin die Verwendung von Iminodibernsteinsäurealkalisalzen bei der Papierherstellung.

Komplexiermittel werden seit Jahren in großen Mengen eingesetzt. Viele bisher gebräuchliche Komplexiermittel, wie Ethylenediamintetraessigsäure (EDTA), Diethylenetriaminpentaessigsäure (DTPA), Nitrilotriessigsäure (NTA) und verschiedene Phosphonate sind nicht oder nur bedingt biologisch abbaubar, remobilisieren Schwermetalle in Oberflächengewässern und können sogar bis in die Trinkwasseraufbereitung gelangen, da sie weder in Klärschlamm noch in Böden adsorbiert werden. Phosphate sind Komplexiermittel, die zur Eutrophierung von Gewässern beitragen. Zusammengefaßt handelt es sich dabei um ökotoxikologische Eigenschaften, die in der heutigen Zeit als nachteilig empfunden werden.

Daher ist es eine wichtige Aufgabe, Komplexiermittel zu entwickeln, die die bisherigen ökotoxikologischen Nachteile nicht aufweisen. Iminodibernsteinsäure ist nun ein Komplexiermittel, das eine leichte biologische Abbaubarkeit zeigt und damit gegenüber den bisherigen Komplexiermitteln einen ökotoxikologischen Vorteil besitzt.

Zukünftig werden aber nicht nur die Produkteigenschaften von Chemikalien, die nach dem Gebrauch überwiegend in die Umwelt gelangen, unter den geschilderten Aspekten kritisch geprüft, sondern auch die Herstellungsverfahren. So war es überraschend, daß für eine industriell zur Zeit noch nicht verfügbare Chemikalie, die umweltgerechte Eigenschaften besitzt, auch ein umweltgerechtes Herstellungverfahren gefunden werden konnte.

- Für Iminodibernsteinsäure sind auf der Basis von Maleinsäureanhydrid oder Maleinsäure und Ammoniak bisher folgende Herstellungsmöglichkeiten bekannt: In GB 1 306 331 wird die Herstellung von Iminodibernsteinsäure aus Maleinsäure und Ammoniak im Molverhältnis von 2:3 bis 2:5 bei Temperaturen von 60 bis 155°C beschrieben. Zur Aufarbeitung werden entweder Salzsäure oder Natronlauge hinzugegeben. In SU 0 639 863 wird Iminodibernsteinsäure in Gegenwart von Alkalimetallhydroxiden aus Maleinsäure und Ammoniak bei einem Molverhältnis von 2:0,8 bis 2:1 und Temperaturen von 110 bis 130°C hergestellt. In JP 6/329 606 wird ein dreistufiges Verfahren zur Herstellung von Iminodibernsteinsäure beschrieben. Zunächst reagiert ein Maleinsäurederivat mit Ammoniak in wäßrigem Medium. Danach erfolgt die Zugabe von Alkali- oder Erdalkalimetallhydroxiden. In der dritten Verfahrensstufe schließt sich ein sogenannter Reifungsprozeß an. In JP 6/329 607 wird ebenfalls ein dreistufiges Verfahren zur Herstellung von Iminodibernsteinsäure beschrieben. In der ersten Stufe wird wiederum zunächst ein Maleinsäurederivat mit Ammoniak in wäßrigem Medium umgesetzt. Danach erfolgt in der zweiten Stufe der Zusatz von Alkali- oder Erdalkalimetallhydroxiden. In der dritten Stufe wird nach Zusatz von weiterem Maleinsäurederivat die Reaktion fortgesetzt. In dieser Patentanmeldung wird ausdrücklich gesagt, daß als Maleinsäurederivate Maleinsäureanhydrid, Maleinsäure oder das Maleinsäureammoniumsalz eingesetzt werden. Mit den Metallsalzen der Maleinsäure soll die gewünschte Reaktion kaum stattfinden, so daß man das Ziel nicht erreichen kann.

Um so erstaunlicher ist es, daß erfundungsgemäß gerade in Gegenwart von Alkalimetallhydroxiden Maleinsäure und Ammoniak in vorteilhafter Weise zu Iminodibernsteinsäure in hohen Ausbeuten umgesetzt werden konnten.

Die Erfindung betrifft daher ein Verfahren zur Herstellung von Iminodibernsteinsäurealkalisalzen, das dadurch gekennzeichnet ist, daß Maleinsäureanhydrid (MSA), Alkalimetallhydroxid (MeOH), Ammoniak (NH_3) und Wasser im Molverhältnis von MSA : MeOH : NH_3 : $\text{H}_2\text{O} = 2:0,1-4:1,1-6:5-30$ bei Temperaturen von 70-170°C, unter Drücken von 1-80 bar und Reaktionszeiten von 0,1-100 h umgesetzt werden, aus dem Umsetzungsgemisch unter Zusatz von Wasser und 0-4 Mol MeOH pro 2 Mol ur-

sprünghlich eingesetztem MSA Ammoniak und Wasser bei Temperaturen von 50-170°C unter Drücken von 0,1-50 bar innerhalb von 0,1-50 h abdestilliert werden und nach der Destillation Wasser in einer solchen Menge zugesetzt wird, daß die entstehende Lösung einen Feststoffgehalt von 5-60 %, bezogen auf das Gesamtgewicht der Lösung, enthält.

Im erfindungsgemäßen Verfahren werden in einem Reaktor Wasser, Alkalimetallhydroxid (MeOH), Maleinsäureanhydrid (MSA) und Ammoniak (NH_3) eindosiert und das entstandene Maleinsäuresalz bei den genannten Reaktionstemperaturen (T) und Reaktionszeiten (t) umgesetzt. Anschließend werden unter Zusatz von Wasser und gegebenenfalls weiterem MeOH Ammoniak im Gemisch mit Wasser abdestilliert. Nach dieser Destillation wird das Produkt durch Zugabe von Wasser auf eine zweckmäßige Konzentration eingestellt. Diese Produktlösung kann gegebenenfalls einer Klärfiltration unterzogen werden. Me bedeutet hierbei Li, Na oder K, bevorzugt Na oder K, besonders bevorzugt Na.

Das erfindungsgemäße Verfahren hat den Vorteil, daß es sowohl diskontinuierlich als auch kontinuierlich durchgeführt und dabei ein hohes Maß an Wirtschaftlichkeit erreicht werden kann. Dieser Sachverhalt ist von großer Bedeutung, da auch umweltfreundliche Produkte trotz aller Vorteile nur konkurrenzfähig sind, wenn sie unter entsprechend ökonomischen Bedingungen hergestellt werden können. Das erfindungsgemäße Verfahren erzeugt keinen Abfall, da nach der Destillation des Ammoniaks, der recycelt und weiter verwertet und gegebenenfalls wieder eingesetzt werden kann, das verbleibende Produkt vollständig verwendet wird. Dieses Produkt ist darüber hinaus nach OECD 301 E leicht biologisch abbaubar. Im Verfahren und Produkt werden Ökonomie und Ökologie in bisher nicht bekannter Weise miteinander vereint.

Im erfindungsgemäßen Verfahren werden zunächst MSA, Wasser und Alkalimetallhydroxid im Molverhältnis von MSA : MeOH : Wasser = 2:0,1-4:5-30 miteinander vermischt, wobei unterschiedliche Dosiervarianten ausgeführt werden können. So kann MSA zunächst mit Wasser über die Stufe der Maleinsäure oder alternativ direkt mit wässriger Alkalimetallhydroxidlösung zu den entsprechenden Maleinsäuresalzen umgewandelt werden. Aus technischen und chemischen Gründen hat sich die zweite

Dosiervariante als vorteilhaft erwiesen. Mit ihr ist es möglich, auf einfache Weise besonders konzentrierte und an Nebenkomponenten arme Maleinsäuresalzlösungen herzustellen. Diese leicht gelblichen Lösungen enthalten die möglichen Nebenkomponenten Fumarsäure und Äpfelsäure nur in geringen Mengen. So wird das Maleinsäuresalz mit Ausbeuten von >92 %, bevorzugt >95 %, besonders bevorzugt >98 % der theoretischen Menge im weiteren Prozeß verwendet.

Im Hinblick auf eine kontinuierliche Prozeßführung hat sich die kontinuierliche und simultane Dosierung von MSA und Alkalimetallhydroxidlösungen in eine vorgelegte, Maleinsäuresalzlösung als besonders vorteilhaft erwiesen. Auf diese Weise können sogar sehr reine und auch farblose Lösungen mit ebenso hohen Ausbeuten erhalten werden.

In bevorzugter Weise werden MSA und MeOH in einem Molverhältnis von 2:0,5-3,9, besonders bevorzugt 2:0,9-3,5, ganz besonders bevorzugt 2:1,5-3,1, eingesetzt.

In bevorzugter Weise werden MSA und NH₃ in einem Molverhältnis von 2:1,2-5,5, besonders bevorzugt 2:1,5-4,5, ganz besonders bevorzugt 2:1,9-3,5, eingesetzt.

In bevorzugter Weise werden MSA und H₂O in einem Molverhältnis von 2:5,5-25, besonders bevorzugt 2:6-20, ganz besonders bevorzugt 2:6,5-15, eingesetzt.

Die Herstellung des Maleinsäuresalzes aus MSA, MeOH und Wasser erfolgt bei Temperaturen von mindestens 60°C, beispielsweise bei 60-130°C, bevorzugt bei 70-120°C, besonders bevorzugt bei 80-115°C, bei denen eine schnelle und vollständige Reaktion des MSA gewährleistet ist und bei denen eine Rührfähigkeit und Pumpfähigkeit der Mischung aufrecht erhalten werden kann. So kann das Maleinsäuresalz als Suspension oder Lösung, bevorzugt als Lösung vorliegen, die außerdem über mehrere Stunden gerührt werden kann, ohne daß nennenswerte Ausbeuteverluste auftreten würden.

Zu den aus MSA, MeOH und Wasser gebildeten Maleinsäuresalz-Suspensionen oder -Lösungen wird Ammoniak in einem Molverhältnis von MSA : Ammoniak = 2:1,1-6,

bevorzugt 2:1,2-5,5, besonders bevorzugt 2:1,5-4,5 dosiert. Die Zugabe kann gleichermaßen sowohl in diskontinuierlicher als auch in kontinuierlicher Prozeßführung erfolgen.

- 5 Die aus MSA, MeOH, Ammoniak und Wasser gebildeten Maleinsäuresalzlösungen werden bei Temperaturen von 70-170°C, bevorzugt bei 80-160°C, besonders bevorzugt bei 85-150°C, ganz besonders bevorzugt 90-145°C und Reaktionszeiten von 0,1-100 h, bevorzugt 0,2-50 h, besonders bevorzugt 0,3-25 h, ganz besonders bevorzugt 0,5-20 h umgesetzt. Die Reaktion kann sowohl in Diskonti- als auch Konti-Reaktoren
10 durchgeführt werden.

Die Reaktion wird in der Regel unter dem sich automatisch einstellenden Druck durchgeführt. Dabei können Drücke von bis zu 50 bar, bevorzugt bis zu 30 bar, besonders bevorzugt bis zu 20 bar auftreten. Eine Überlagerung mit Inertgasen, besonders in Diskonti-Reaktoren, kann dabei zusätzlich vorgenommen werden, wobei Drücke bis zu 80 bar zulässig sind.
15

Durch die Reaktionsbedingungen wird ein Maleinsäure-Umsatz von >93 %, bevorzugt >95 %, besonders bevorzugt >98 % des theoretischen Umsatzes erreicht.
20

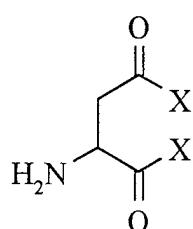
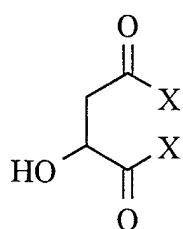
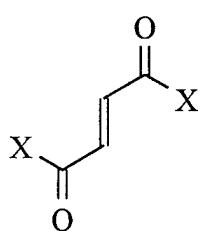
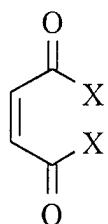
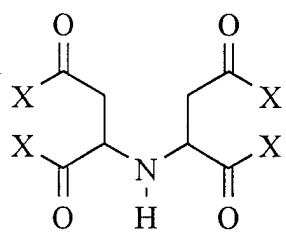
Nach der Reaktion werden aus dem Umsetzungsgemisch unter Zusatz von Wasser und 0-4 Mol, bevorzugt 0,5-3,5 Mol, besonders bevorzugt 0,7-3,0 Mol, ganz besonders bevorzugt 0,9-2,5 Mol MeOH pro 2 Mol ursprünglich eingesetztem MSA Ammoniak und Wasser abdestilliert. Der Zusatz von Wasser und MeOH kann vor oder während der Destillation sowohl im Diskonti- als auch Konti-Prozeß erfolgen. Die Menge des zugesetzten Wassers wird unter Berücksichtigung des unvermeidlich mit dem NH₃ abdestillierenden Wassers so bemessen, daß im verbleibenden Aufarbeitungsgemisch ein Feststoffgehalt von 75 Gew.%, bevorzugt von 70 Gew.-%, besonders bevorzugt von 65 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht des Ansatzes,
25 nicht überschritten wird.
30

Die Destillation erfolgt bei Temperaturen von 50-170°C, bevorzugt bei 60-150°C, besonders bevorzugt bei 70-140°C, ganz besonders bevorzugt 80-135°C und Drücken

von 0,1-50 bar, bevorzugt 0,5-20 bar innerhalb von 0,1-50 h, bevorzugt 0,3-30 h; besonders bevorzugt 0,5-25 h, ganz besonders bevorzugt 0,9-20 h. Dadurch wird eine weitestgehende Abtrennung von nicht umgesetztem und hydrolysierbarem Ammoniak (z.B. durch Kondensation gebildeter Amidstickstoff RCONH₂ + MeOH ----> RCOOMe + NH₃ mit R = Kohlenwasserstoffrest der zugrundeliegenden Carbonsäure) aus dem Umsetzungsgemisch erreicht, der anschließend aufbereitet werden und für eine Weiterverwertung genutzt werden kann. Dadurch wird außerdem eine Minimierung des Stickstoffgehaltes im Produkt erreicht und so bei der Verwendung ein unnötig hoher Stickstoffeintrag in Gewässer vermieden. Der Gehalt der nach der Reaktion noch verbliebenen freien Maleinsäure wird ebenfalls weiter verringert.

Nach der Destillation wird Wasser in einer solchen Menge zugesetzt, daß die entstehende Produktlösung einen Feststoffgehalt, gerechnet als Summe aller Alkalosalze, von 5-60 Gew.-%, bevorzugt 10-58 Gew.-%, besonders bevorzugt 15-55 Gew.-% aufweist. Im Anschluß daran kann im Bedarfsfall eine Klärfiltration durchgeführt werden. Derartige Lösungen sind nahezu geruchsneutral und lagerstabil.

Nach Reaktion und Aufarbeitung werden Iminodibernsteinsäure und ihre Salze (Formel 1) in Ausbeuten von >65 %, bevorzugt >70 %, besonders bevorzugt >74% der theoretischen Ausbeute erhalten. Die Summe aller Nebenkomponenten und ihrer Salze liegen in Mengen von <35 %, bevorzugt <30 %, besonders bevorzugt <26 % der theoretischen Mengen vor, wobei Maleinsäure und ihre Salze (Formel 2) mit <7 %, bevorzugt <5 %, besonders bevorzugt <2 % der theoretischen Menge, Fumarsäure und ihre Salze (Formel 3) mit <20 %, bevorzugt <15 %, besonders bevorzugt <10 % der theoretischen Menge, Äpfelsäure und ihre Salze (Formel 4) mit <7 %, bevorzugt <5 %, besonders bevorzugt <3 % der theoretischen Menge und Asparaginsäure und ihre Salze (Formel 5) mit <25 %, bevorzugt <20 %, besonders bevorzugt <15 % der theoretischen Menge vorliegen.



X = OH, OLi, ONa, OK, ONH₄

Insgesamt werden Produktlösungen erhalten, in denen die angegebenen Komponenten der Formeln 1-5 in Summenausbeuten von >93 %, bevorzugt >96 %, besonders bevorzugt >98 % der theoretischen Ausbeute vorliegen. Der Bioabbau der Produkte liegt entsprechend dem OECD 301 E-Test nach 28d über 70 %, meist über 72 %, vielfach über 74 %.

Die Carboxylgruppen von Iminodibernsteinsäure und ihren Nebenkomponenten liegen entsprechend der bei Reaktion und Aufarbeitung eingesetzten MeOH-Menge und der bei der Aufarbeitung abdestillierten Ammoniakmenge in Säure- oder Salzform vor. So kann Iminodibernsteinsäure für den Fall von Me=Na als Na₂- bis Na₄-Salz, bevorzugt als Na₃- bis Na₄-Salz, besonders bevorzugt als Na₄-Salz erhalten werden, wobei gegebenenfalls die übrigen Carboxylgruppen als freie Säure, sowie Ammoniumsalz vorliegen. Für den Fall des Einsatzes von LiOH beziehungsweise KOH oder gemischter MeOH liegen Carboxylgruppen auch als Lithium- oder Kaliumsalz vor.

Die im erfindungsgemäßen Verfahren hergestellten Produkte zeichnen sich durch sehr geringe Schwermetallgehalte aus. So liegen die Gehalte von Chrom-, Mangan-, Eisen- und Nickel-Ionen in der Summe unter 80 ppm, bevorzugt unter 60 ppm, besonders bevorzugt unter 30 ppm. Der Gehalt an Erdalkali-Ionen liegt unter 500 ppm, bevorzugt unter 200 ppm, besonders bevorzugt unter 100 ppm. Daher zeichnen sich die Produkte als wirksame Komplexiermittel für Erdalkali- und Schwermetall-Ionen aus.

In der Reaktion wird MSA in Form von Schmelze, Schuppen oder Briketts, bevorzugt Schmelze oder Schuppen, und Ammoniak flüssig, gasförmig oder im Wasser gelöst, bevorzugt flüssig oder in Wasser gelöst, eingesetzt. Wässrige Ammoniaklösungen werden mit Gehalten von >15 Gew.-%, bevorzugt >20 Gew. %, besonders bevorzugt >25 Gew. % an NH₃ eingesetzt. In der Reaktion und Aufarbeitung werden die Alkalimetallhydroxide MeOH in Substanz oder in wässriger Lösung verwendet. Wässrige Alkalimetallhydroxidlösungen werden in Konzentrationen von 10-60 Gew.-%, bevorzugt 20-55 Gew.-%, besonders bevorzugt 25-50 Gew.-% eindosiert.

In einer besonderen Ausführungsform wird MSA-Schmelze in wässrige Natronlauge bei Temperaturen von >60°C eindosiert und anschließend mit flüssigem Ammoniak oder mit konzentrierter wässriger Ammoniaklösung versetzt. Das MSA : NaOH : NH₃ : H₂O Molverhältnis beträgt dabei 2:1,5-3,5:1,5-3,5:6-20. Die Edukte werden bei Temperaturen von 90-145°C und Reaktionszeiten von 0,3-25 h umgesetzt. Aus dem Umsetzungsgemisch wird unter Zusatz von Wasser und 0,5-2,5 Mol NaOH pro 2 Mol ursprünglich eingesetztem MSA Wasser und Ammoniak bei Temperaturen von 80-135°C innerhalb von 0,5-25 h abdestilliert. Nach dem Zusatz von Wasser, mit dem Feststoffgehalte von 5-60 Gew.-% eingestellt werden, und einer Klärfiltration werden Produktlösungen erhalten, die Iminodibernsteinsäure in Ausbeuten von >73 %, Maleinsäure in Mengen von <3 %, Fumarsäure in Mengen von <10 %, Äpfelsäure in Mengen von <5 % und Asparaginsäure in Mengen von <15 % der jeweiligen theoretischen Ausbeuten beziehungsweise Mengen enthalten.

30

In einer weiteren besonderen Ausführungsform werden MSA-Schmelze und wässrige Natronlauge simultan und kontinuierlich im Molverhältnis von MSA : NaOH : H₂O = 2:1,5-3,5:6-20 in eine ebenso zusammengesetzte vorgelegte Maleinsäuresalzlösung

oder pumpfähige Suspension bei Temperaturen von 75-125°C eindosiert. Mit Verweilzeiten von 0,1-5 h wird diese Lösung oder Suspension in einen zweiten Mischer gepumpt, in dem kontinuierlich flüssiges Ammoniak oder eine konzentrierte wässrige Ammoniaklösung hinzugefügt wird. Das Molverhältnis von MSA:Ammoniak beträgt dabei 2:1,5-3,5. Diese Lösung wird bei Temperaturen von 90-145°C und Verweilzeiten von 0,3-25 h in einem Konti-Reaktor umgesetzt. In einer Konti-Destillationskolonne wird aus dem Umsetzungsgemisch unter kontinuierlichem Zusatz von Wasser und wässriger Natronlauge, entsprechend 0,5-2,5 Mol NaOH pro 2 Mol ursprünglich eingesetztem MSA, Ammoniak und Wasser bei Temperaturen von 70-140°C und Verweilzeiten von 0,1-25 h abdestilliert. Nach dem Zusatz von Wasser werden Lösungen mit Feststoffgehalten von 5-60 Gew.-% erhalten, die gegebenenfalls einer Klärfiltration unterzogen werden. Die Produktlösungen weisen Ausbeuten von >73 % an Iminodibernsteinsäure, <3 % an Maleinsäure, <10 % an Fumarsäure, <5 % an Äpfelsäure und <15 % der jeweiligen theoretischen Ausbeuten an Asparaginsäure auf.

15

Im erfindungsgemäßen Verfahren werden durch Reaktion und Aufarbeitung Produktlösungen mit einer hohen Iminodibernsteinsäure-Ausbeute und einem hohen Komplexiervermögen erhalten. Die Nebenkomponenten beeinträchtigen weder das Komplexiervermögen noch den biologischen Abbau. Die Produkte sind weitestgehend von Ammoniak befreit. Sie sind nahezu geruchsneutral, lagerstabil und weitgehend frei von störenden Erdalkali- und Schwermetall-Ionen. Nebenkomponenten treten durch Kondensation nur in sehr untergeordnetem Maße auf und werden durch die Aufarbeitung zusätzlich verringert.

25

Iminodibernsteinsäurealkalisalze, insbesondere die erfindungsgemäß hergestellten, sind verwendbar zur Steigerung des Weißgrades und der Helligkeit von pflanzlichen Fasern bei der Papierherstellung, beispielsweise bei der Verarbeitung von Zellstoff oder Holzstoff (Thermo Mechanical Pulp) in der Vorbehandlung der Fasern oder in der oxidativen oder der reduktiven Bleiche, z.B. mit H_2O_2 bzw. mit Natriumdithionit ($Na_2S_2O_4$), insbesonders in der Vorbehandlung der Fasen vor dem Bleichprozeß oder in der reduktiven Bleiche.

Beispiele

Die in den Beispielen angegebenen Ausbeuten und Gehalte beziehen sich entweder auf den MSA-Einsatz oder den elementaranalytisch ermittelten Kohlenstoff und wurden durch folgende Analytik erhalten: Maleinsäure, Fumarsäure und Asparaginsäure durch Flüssigkeitschromatographie (HPLC), Äpfelsäure durch Kapillarelektrophorese (CE) und Iminodibernsteinsäure durch die Calciumcarbonatdispergierkapazität (CCDK).

Der CCDK-Wert wird bei pH 11 in mg CaCO₃ pro g Feststoff gemessen. Aus dem CCDK-Wert ergibt sich am Beispiel des Iminodibernsteinsäure Na₄-Salzes die Ausbeute in einer guten Näherung durch folgende Gleichung: IDS-Na₄-Salz [% der theoretischen Ausbeute] = (CCDK - 20):2.

Zum Vergleich ergaben sich in diesem Test für Zitronensäure-Na₃-Salz und Ethylen-diamintetraessigsäure-Na₄-Salz CCDK-Werte von 55 und 280 mg CaCO₃ pro g Substanz. Die Durchführung des Tests verlief folgendermaßen:

1,5 g der zu untersuchenden Substanz (bei den Vergleichssubstanzen bezogen auf Na-Salz 100 %ig, bei den Produktlösungen bezogen auf den Feststoffanteil) werden in 90 ml Wasser gelöst, falls notwendig vorneutralisiert, und mit 10 ml einer 10 gew.-%igen Na₂CO₃-Lösung versetzt. Anschließend wird die Lösung auf pH 11 eingestellt und bei 25°C mit einer 0,10-molaren Calciumacetatlösung bis zur beginnenden Trübung, die durch ausfallendes Calciumcarbonat erzeugt wird, titriert. Die Titration wird mit Hilfe eines Lichtleiterphotometers verfolgt. Aus dem ersten Knickpunkt der Titrationskurve lässt sich das verbrauchte Volumen an Calciumacetat bestimmen und daraus die von der Testsubstanz (Komplexbildner) gebundene Menge an Calcium-Ionen berechnen. Die Menge an gebundenem Calcium wird als CaCO₃/g Testsubstanz angegeben.

Die in den nachfolgenden Beispielen hergestellten Produktlösungen eignen sich durch die komplexierende Wirkung als Stabilisatoren für Peroxoverbindungen in wässriger Lösung. Am Beispiel von Wasserstoffperoxid wird die Stabilisierung folgendermaßen geprüft:

- 98 g destilliertes Wasser werden mit 1,5 g einer 33,3 %igen H₂O₂-Lösung versetzt. Dazu gibt man 50 mg des zu prüfenden Stabilisators (bezogen auf Na-Salz 100 %ig oder Feststoff). Anschließend wird die Mischung auf pH 10,5 eingestellt und dann für 35 Minuten bei 80°C getempert. Danach wird der H₂O₂-Gehalt jodometrisch bestimmt. Zum Vergleich wird der H₂O₂-Restgehalt in einer unter identischen Bedingungen behandelten Blindprobe (ohne Stabilisator) bestimmt. Der Stabilisierungsgrad wird dann wie folgt ermittelt:

10 $((a - b) / (c - b)) \times 100 = \text{Stabilisierung [\%]}$ wobei

a = H₂O₂-Gehalt in der stabilisierten Probe nach Temperung, b = H₂O₂-Gehalt in der Blindprobe nach Temperung und c = Anfangsgehalt von H₂O₂ in der Probe. Das in Beispiel 5 hergestellte Produkt zeigte in diesem Test eine H₂O₂-Stabilisierung von 96 %.

Beispiel 1

MSA : NaOH : NH₃ : H₂O-Molverhältnis = 2:3:2:12,6, 100°C , 48 h.

20 In einem 3-Liter Autoklav wurde eine Maleinsäure-Na-Salz-Lösung vorgelegt, die in der Reihenfolge aus 908 g = 50,44 Mol Wasser, 784 g = 8 Mol MSA und 480 g = 12 Mol NaOH gebildet worden war, bei 90-100°C mit 136 g = 8 Mol Ammoniak (flüssig) versetzt und bei 100°C 48 h lang gerührt. Aus dem Umsetzungsgemisch wurden nach Verdünnung mit Wasser auf 4000 g und nach Zusatz von 160 g = 4 Mol NaOH 2000 g Ammoniakwasser bei 70°C und 240 mbar abdestilliert. Die Produktlösung wurde auf 4000 g mit Wasser verdünnt und filtriert. Der für die CCDK-Wert-Messung zugrunde gelegte Feststoffgehalt betrug 33,7 Gew.-%. Folgende Ausbeuten (% der Theorie) wurden erhalten: 0,1 % Maleinsäure, 5,6 % Fumarsäure, 77,5 % Iminodibenzsteinsäure und 14,6 % Asparaginsäure.

Beispiel 2

MSA : NaOH : NH₃ : H₂O-Molverhältnis = 2:3:2:12,6, 110°C, 12 h.

In einem 0,7-Liter Autoklav wurde eine Maleinsäure-Na-Salzlösung vorgelegt, die in
5 der Reihenfolge aus 227 g = 1,261 Mol Wasser, 196g = 2 Mol MSA-Schuppen und
120 g = 3 Mol NaOH gebildet worden war, bei 90-100°C mit 34 g = 2 Mol Ammoniak
niak (flüssig) versetzt und bei 110°C 12 h lang gerührt. Aus dem Umsetzungsgemisch
wurden nach Verdünnung mit Wasser bei 70°C und nach Zusatz von 40 g = 1 Mol
NaOH 500 g Ammoniak und Wasser bei 70°C und 240 mbar abdestilliert. Die Pro-
10 duktlösung wurde auf 1500 g mit Wasser verdünnt und filtriert. Der Feststoffgehalt
betrug 22,5 Gew.-%. Folgende Ausbeuten (% der Theorie) wurden erhalten: 1,7 %
Maleinsäure, 7,7 % Fumarsäure, 78,5 % Iminodibernsteinsäure und 11,7 % Aspara-
ginsäure.

15 **Beispiel 3**

MSA : NaOH : NH₃ : H₂O-Molverhältnis = 2:3:2:12,6, 120°C, 6 h.

Die Dosierreihenfolge, die Dosiermengen und die Aufarbeitung entsprachen dem Bei-
spiel 2. Das Reaktionsgemisch wurde bei 120°C über 6 h lang gerührt. Die Produkt-
20 lösung wurde auf 1500 g mit Wasser verdünnt und filtriert. Der Feststoffgehalt betrug
22,5 Gew.-%. Folgende Ausbeuten (% der Theorie) wurden erhalten: 2,0 %
Maleinsäure, 8,5 % Fumarsäure, 74,5 % Iminodibernsteinsäure und 11,4 % Aspara-
ginsäure.

25 **Beispiel 4**

MSA : NaOH : NH₃ : H₂O-Molverhältnis = 2:3:2:12, 120°C, 6 h

196 g = 2 Mol MSA-Schmelze und 210 g = 2,625 Mol 50%ige Natronlauge wurden
simultan bei 60-70°C in eine Vorlage aus 30 g = 0,375 Mol 50 %ige Natronlauge
dosiert. Nachdem bei 100°C eine klare Lösung erhalten worden war, wurden 130 g =
30 2 Mol 26,2 %ige wässrige Ammoniaklösung hinzugegeben, wobei eine Abkühlung auf
65°C stattfand. Die Lösung wurde anschließend in einem 0,7-Liter Autoklav bei
120°C 6 h lang gerührt. Nach Zugabe von 250 g Wasser und 80 g = 1 Mol 50%ige

Natronlauge wurden Ammoniak und Wasser bei Temperaturen von 94-111°C abdestilliert. Das Produkt wurde auf 850 g mit Wasser verdünnt und filtriert. Der Feststoffgehalt betrug 39,6 Gew.-%. Folgende Ausbeuten (% der Theorie) wurden erhalten: 2,1 % Maleinsäure, 9,0 % Fumarsäure, 79,5 % Iminodibernsteinsäure und 5 10,1 % Asparaginsäure.

Beispiel 5

MSA : NaOH : NH₃ : H₂O-Molverhältnis = 2:3:2:12, 120°C, 6 h.

10 240 g = 3 Mol 50 %ige Natronlauge wurden vorgelegt und auf 60°C erwärmt. 196 g = 2 Mol MSA-Schmelze wurden bei 70°C eindosiert. Nachdem bei 100°C eine Lösung erhalten worden war, wurden 130 g = 2 Mol 26,2%ige wässrige Ammoniaklösung bei 60-70°C zugegeben. Die resultierende Lösung wurde in einem 0,7-Liter Autoklav bei 120°C 6 h lang gerührt. Nach Zugabe von 200 g Wasser und 80 g = 1
15 Mol 50%ige Natronlauge wurden 220 g Ammoniak und Wasser bei 75°C und 240 mbar abdestilliert. Das Produkt wurde mit Wasser auf 750 g verdünnt und filtriert. Der Feststoffgehalt betrug 44,9 Gew.-%. Folgende Ausbeuten (% der Theorie) wurden erhalten: 2,1 % Maleinsäure, 8,3 % Fumarsäure, 76,0 % Iminodibernsteinsäure und 11,0 % Asparaginsäure.

Beispiel 6

MSA : NaOH : NH₃ : H₂O-Molverhältnis = 2:3:2:12,6, 120°C, 6 h.

In eine Vorlage aus 19 kg Wasser und 306 kg = 3,825 kMol 50%ige Natronlauge 25 wurden 250 kg = 2,55 kMol MSA-Schuppen eindosiert. Nach der Zugabe von 162 kg = 2,57 kMol 27 %iger wässriger Ammoniaklösung wurde das Gemisch bei 120°C 6 h lang gerührt. Unter Zusatz von 102,5 kg = 1,28 kMol 50 %iger Natronlauge und 755 kg Wasser wurden 450 kg Ammoniak und Wasser bei 70-80°C und 300 mbar abdestilliert. Nach der Filtration wurden 1144,5 kg Produktlösung mit einem Feststoffgehalt von 37,5 Gew.-% und Ausbeuten (% der Theorie) von 2,5 % Maleinsäure, 9,2 30 % Fumarsäure, 4,1 % Äpfelsäure, 77,0 % Iminodibernsteinsäure und 10,0 % Asparaginsäure erhalten. Das Produkt zeigte im OECD 301 E nach 28d einen biologischen Abbau von 80 %.

Beispiel 7

MSA : NaOH : NH₃ : H₂O-Molverhältnis = 2:3:2:6,7, 120°C, 3 h.

5 In eine Vorlage aus 240 g = 3 Mol 50 %ige Natronlauge wurden 196 g = 2 Mol MSA-Schmelze bei Temperaturen >75°C eindosiert. Nach der Zugabe von 34 g = 2 Mol Ammoniak (flüssig) wurde das Reaktionsgemisch bei 120°C 3 h lang gerührt. Nach der Zugabe von 730 g Wasser und 40 g = 1 Mol NaOH wurden bei 70°C und 240 mbar 500 g Wasser und Ammoniak abdestilliert. Das Produkt wurde mit Wasser 10 auf 1000 g verdünnt und filtriert. Der Feststoffgehalt betrug 33,7 Gew.-%. Folgende Ausbeuten (% der Theorie) wurden erhalten: 5,9 % Maleinsäure, 7,5 % Fumarsäure, 78,5 % Iminodibernsteinsäure und 8,4 % Asparaginsäure.

Beispiel 8

15

MSA : NaOH : NH₃ : H₂O-Molverhältnis = 2:3:2:6,7, 120°C, 3 h.

196 g = 2 Mol MSA wurden in 120 g = 6,7 Mol Wasser gelöst. Nach der Zugabe von 120 g = 3 Mol NaOH und 34 g = 2 Mol Ammoniak wurde das Gemisch bei 120°C 3 h gerührt. Nach der Verdünnung mit Wasser auf 1200 g und der Zugabe von 40 g = 20 NaOH wurden 500 g Ammoniak und Wasser bei 70°C und 240 mbar abdestilliert. Das Produkt wurde mit Wasser auf 1000 g verdünnt und filtriert. Der Feststoffgehalt betrug 33,7 Gew.-%. Folgende Ausbeuten (% der Theorie) wurden erhalten: 4,7 % Maleinsäure, 8,8 % Fumarsäure, 77,5 % Iminodibernsteinsäure und 8,6 % Asparaginsäure.

25

Beispiel 9

MSA : NaOH : NH₃ : H₂O-Molverhältnis = 2:4:2:12,6, 100°C, 96 h.

196 g = 2 Mol MSA wurden in 227 g = 12,6 Mol Wasser gelöst. Nach der Zugabe von 160 g = 4 Mol NaOH und 34 g = 2 Mol Ammoniak wurde das Gemisch bei 30 100°C 96 h gerührt. Nach der Verdünnung mit Wasser auf 1200 g wurden 500 g Ammoniak und Wasser bei 70°C und 240 mbar abdestilliert. Das Produkt wurde mit Wasser auf 1500 g verdünnt und filtriert. Der Feststoffgehalt betrug 22,5 Gew.-%.

Folgende Ausbeuten (%) der Theorie) wurden erhalten: 2,7 % Maleinsäure, 5,6 %.

- Fumarsäure, 80,5 % Iminodibernsteinsäure und 7,3 % Asparaginsäure.

Beispiel 10

5

MSA : NaOH : NH₃ : H₂O-Molverhältnis = 2:2:2:12,6, 110°C, 12 h.

196 g = 2 Mol MSA wurden in 227 g = 12,6 Mol Wasser gelöst. Nach der Zugabe von 80 g = 2 Mol NaOH und 34 g = 2 Mol Ammoniak wurde das Gemisch bei 110°C 12 h gerührt. Nach der Verdünnung mit Wasser auf 1200 g und der Zugabe von 80 g = 2 Mol NaOH wurden 500 g Ammoniak und Wasser bei 70°C und 240 mbar abdestilliert. Das Produkt wurde mit Wasser auf 1000 g verdünnt und filtriert. Der Feststoffgehalt betrug 33,7 Gew.-%. Folgende Ausbeuten (% der Theorie) wurden erhalten: 0,5 % Maleinsäure, 6,7 % Fumarsäure, 77,0 % Iminodibernsteinsäure und 11,8 % Asparaginsäure.

15

Beispiel 11

MSA : NaOH : NH₃ : H₂O-Molverhältnis = 2:2:2:12,6, 120°C, 3 h.

196 g = 2 Mol MSA wurden in 227 g = 12,6 Mol Wasser gelöst. Nach der Zugabe von 80 g = 2 Mol NaOH und 34 g = 2 Mol Ammoniak wurde das Gemisch bei 120°C 3 h gerührt. Nach der Verdünnung mit Wasser auf 1200 g und der Zugabe von 80 g = 2 Mol NaOH wurden 500 g Ammoniak und Wasser bei 70°C und 240 mbar abdestilliert. Das Produkt wurde mit Wasser auf 1000 g verdünnt und filtriert. Der Feststoffgehalt betrug 33,7 Gew.-%. Folgende Ausbeuten (% der Theorie) wurden erhalten: 2,7 % Maleinsäure, 7,2 % Fumarsäure, 75,0 % Iminodibernsteinsäure und 11,9 % Asparaginsäure.

Beispiel 12

MSA : NaOH : NH₃ : H₂O-Molverhältnis = 2:2:3:12,6, 100°C, 24 h.

196 g = 2 Mol MSA wurden in 227 g = 12,6 Mol Wasser gelöst. Nach der Zugabe von 80 g = 2 Mol NaOH und 51 g = 3 Mol Ammoniak wurde das Gemisch bei 100°C 24 h gerührt. Nach der Verdünnung mit Wasser auf 1200 g und der Zugabe von 80g = 2 Mol NaOH wurden 500 g Ammoniak und Wasser bei 70°C und 240 mbar abdestilliert. Das Produkt wurde mit Wasser auf 1500 g verdünnt und filtriert. Der Feststoffgehalt betrug 22,5 Gew.-%. Folgende Ausbeuten (% der Theorie) wurden erhalten: 0,6 % Maleinsäure, 4,5 % Fumarsäure, 79,5 % Iminodibernsteinsäure und 15,4 % Asparaginsäure.

Beispiel 13

15 MSA : NaOH : NH₃ : H₂O-Molverhältnis = 2:2:4:12,6, 100°C, 12 h.

196 g = 2 Mol MSA wurden in 227 g = 12,6 Mol Wasser gelöst. Nach der Zugabe von 80 g = 2 Mol NaOH und 68 g = 3 Mol Ammoniak wurde das Gemisch bei 100°C 12 h gerührt. Nach der Verdünnung mit Wasser auf 1200 g und der Zugabe von 80 g = 2 Mol NaOH wurden 500 g Ammoniak und Wasser bei 70°C und 240 mbar abdestilliert. Das Produkt wurde mit Wasser auf 1500 g verdünnt und filtriert. Der Feststoffgehalt betrug 22,5 Gew.-%. Folgende Ausbeuten (% der Theorie) wurden erhalten: 3,4 % Maleinsäure, 4,5 % Fumarsäure, 76,5 % Iminodibernsteinsäure und 14,5 % Asparaginsäure.

Beispiel 14

MSA : NaOH : NH₃ : H₂O-Molverhältnis = 2:2:2:10, 120°C, 3,5 h.

In eine Vorlage aus 180 g = 10 Mol Wasser und 80 g = 2 Mol NaOH wurden in einen Autoklav 196 g = 2 Mol MSA-Schmelze bei Temperaturen von >75°C gepumpt. Nach der Zugabe von 34 g = 2 Mol Ammoniak wurde das Gemisch bei 120°C 3,5 h lang gerührt. Das Umsetzungsgemisch wurde mit 200 g Wasser und 80 g = 2 Mol NaOH versetzt, und ca. 130 g Ammoniak und Wasser wurden abdestilliert. Dabei stieg die Temperatur an. Bei 110°C wurden unter Normaldruck innerhalb von 1 h

100 g Wasser hinzugesetzt und wiederum abdestilliert. Das nahezu geruchsfreie Produkt wurde mit Wasser auf 800 g verdünnt und filtriert. Der Feststoffgehalt betrug 42,1 Gew.-%. Folgende Ausbeuten (% der Theorie) wurden erhalten: 0,6 % Maleinsäure, 6,7 % Fumarsäure, 75,5 % Iminodibernsteinsäure und 13,3 % Asparaginsäure.

5

Beispiel 15

MSA : NaOH : NH₃ : H₂O-Molverhältnis = 2:2:2:10, 110°C, 7 h.

10 In eine Vorlage aus 180 g = 10 Mol Wasser und 80 g = 2 Mol NaOH wurden in einen Autoklav 196 g = 2 Mol MSA-Schmelze bei Temperaturen von >75°C gepumpt. Nach der Zugabe von 34g = 2 Mol Ammoniak wurde das Gemisch bei 110°C 7 h lang gerührt. Das Umsetzungsgemisch wurde mit 200 g Wasser und 80 g = 2 Mol NaOH versetzt, und ca. 130 g Ammoniak und Wasser wurden abdestilliert. Dabei stieg die Temperatur an. Bei 110°C wurden unter Normaldruck innerhalb von 1 h 100 g Wasser hinzugesetzt und wiederum abdestilliert. Das nahezu geruchsfreie Produkt wurde mit Wasser auf 800 g verdünnt und filtriert. Der Feststoffgehalt betrug 42,1 Gew.-%. Folgende Ausbeuten (% der Theorie) wurden erhalten: 1,3 % Maleinsäure, 5,9 % Fumarsäure, 80,0 % Iminodibernsteinsäure und 11,2 % Asparaginsäure.

15

20

Beispiel 16

MSA : NaOH : NH₃ : H₂O-Molverhältnis = 2:2:2:10, 130°C, 1,5 h.

25 In eine Vorlage aus 180 g = 10 Mol Wasser und 80 g = 2 Mol NaOH wurden in einen Autoklav 196 g = 2 Mol MSA-Schmelze bei Temperaturen von >75°C gepumpt. Nach der Zugabe von 34 g = 2 Mol Ammoniak wurde das Gemisch bei 130°C 1,5 h lang gerührt. Das Umsetzungsgemisch wurde mit 200 g Wasser und 80 g = 2 Mol NaOH versetzt, und ca. 130 g Ammoniak und Wasser wurden abdestilliert. Dabei steigt die Temperatur an. Bei 110°C wurden unter Normaldruck innerhalb von 1 h 100 g Wasser hinzugesetzt und wiederum abdestilliert. Das nahezu geruchsfreie Produkt wurde mit Wasser auf 800 g verdünnt und filtriert. Der Feststoffgehalt betrug 42,1 Gew.-%. Folgende Ausbeuten (% der Theorie) wurden erhalten: 0,6 %

30

Maleinsäure, 6,5 % Fumarsäure, 75,0 % Iminodibernsteinsäure und 15,6 % Asparaginsäure.

Beispiel 17

5

In einen 1-Liter Rührkesselreaktor wurden in eine vorgelegte Maleinsäure-Na-Salzlösung der herzustellenden Zusammensetzung simultan und kontinuierlich 355 g/h = 3,62 Mol/h MSA und 501 g/h = 3,86 Mol/h 30,8 Gew.-%ige Natronlauge unter Kühlung bei einer Temperatur von 118°C eindosiert. Die entstehende Lösung wurde kontinuierlich in eine aus drei Reaktoren mit einem Gesamtvolumen von 7,4 Litern bestehende Rührkesselkaskade gepumpt. Im ersten Reaktor der Kaskade wurden 68 g/h = 4 Mol/h Ammoniak gasförmig zugemischt. Die Temperatur der Reaktionslösung wurde auf 109-114°C gehalten. Anschließend wurde das Umsetzungsprodukt in einem statischen Mischer kontinuierlich mit 991 g/h = 3,92 Mol/h 15,8 Gew.-%iger Natronlauge vermischt. Danach wurde die Lösung auf den Kopf einer aus zehn Böden bestehenden und mit ca. 520 g/h Strippdampf betriebenen Glockenbodenkolonne gefahren. Bei einer Sumpftemperatur von 112°C, einer Kopfttemperatur von 101°C und einem Flüssigkeitsvolumen von ca. 1,3 Liter wurden 1037 g/h Ammoniak und Wasser abdestilliert und 1398 g/h an Produktlösung erhalten. Der Feststoffgehalt betrug 43,8 Gew.-%. Folgende Ausbeuten (% der Theorie) wurden erhalten. 2,3 % Maleinsäure, 9,2 % Fumarsäure, 77,0 % Iminodibernsteinsäure und 11,5 % Asparginsäure.

Verwendungsbeispiel 1

25

Erhöhung von Weißgrad und Helligkeit bei der oxidativen Bleiche von Holzstoff (Thermo-Mechanical-Pulp) durch den Einsatz des Produktes aus Beispiel 6 in der Vorbehandlung.

30

Der Holzstoff wurde bei einer Stoffdichte von 4 % im Desintegrator bei 3000 U/min über 10 min aufgeschlagen. Zu der gerührten Suspension wurde das Produkt aus Beispiel 6 als 1,3 Gew.-%ige Lösung, bezogen auf Feststoff, gegeben. Die Feststoff-Menge (= Summe aller Na-Salze) entsprach dabei 0,13-0,52 %, bezogen auf ofentrockenen (otro) Faserstoff. Die Einwirkzeit betrug 30 min bei einer Temperatur

von 80°C. Mittels einer Laborfilterpresse erfolgte die Entwässerung auf die für den Bleichvorgang benötigte Stoffdichte von 25 %. Dadurch wurde ein Teil der komplexierten Schwermetallionen über das Filtrat von dem Faserstoff abgetrennt. Zu dem resultierenden Faserstoff wurden 0,7 % NaOH als 1 Gew.-%ige Lösung und 2 % Wasserstoffperoxid als 20 Gew.-%ige Lösung, bezogen auf den otro Faserstoff, gegeben. Mittels eines Labormixers wurde eine intensive Durchmischung und gleichmäßige Verteilung erreicht. Die Bleichdauer betrug 2,5 h bei 60°C. Nach der Bleiche wurden mit einem Rapid-Köthen-Blattbildner Probeblätter hergestellt und Weißgrad und Helligkeit nach DIN 53.145 beziehungsweise 53.140 bestimmt. Zum Vergleich wurde ein Versuch ohne die Zugabe eines Komplexiermittels in der Vorbehandlung durchgeführt. Folgende Ergebnisse wurden erhalten.

Zugabe von Produkt aus Beispiel 6; Feststoff [%], bez. auf otro Faserstoff	Weißgrad [%]	Helligkeit [%]
0,00	57,4	71,2
0,13	57,7	72,3
0,26	58,8	73,6
0,39	60,5	75,3
0,52	61,9	76,6

In Gegenwart des Produktes aus Beispiel 6 ist eine deutliche Erhöhung von Weißgrad und Helligkeit festzustellen.

Verwendungsbeispiel 2

Erhöhung von Weißgrad und Helligkeit bei der oxidativen Bleiche von Holzstoff (Thermo-Mechanical-Pulp) durch den Einsatz des Produktes aus Beispiel 6:

Der Holzstoff wurde wie im Verwendungsbeispiel 1 bei einer Stoffdichte von 4 % im Desintegrator bei 3000 U/min aufgeschlagen. Nach einer Einwirkzeit von 30 min bei 80°C wurde die Suspension mittels einer Laborfilterpresse auf eine Stoffdichte von 25 % aufkonzentriert. Zu dem resultierenden Faserstoff wurden 0,7 % NaOH als 1 %-ige Lösung, 2 % Wasserstoffperoxid als 20 %-ige Lösung und 0,13-0,52 % Pro-

- dukt (entspricht dem Feststoff) aus Beispiel 6 als 1,3 %ige Lösung gegeben. Der jeweilige Mengeneinsatz bezieht sich auf den otro Faserstoff. Mittels eines Labormixers wurde eine intensive Durchmischung und gleichmäßige Verteilung erreicht. Die Bleichdauer betrug 2,5 h bei 60°C. Nach der Bleiche wurden mit einem Rapid-Köthen-Blattbildner Probeblätter hergestellt und Weißgrad und Helligkeit nach DIN 53.145 beziehungsweise 53.140 bestimmt. Zum Vergleich wurde ein Bleichversuch ohne Komplexiermittel durchgeführt. Folgende Ergebnisse wurden erhalten:

Zugabe von Produkt aus Beispiel 6;	Weißgrad [%]	Helligkeit [%]
Feststoff [%], bez. auf otro Faserstoff		
0,00	57,4	71,2
0,13	58,7	72,2
0,26	59,5	73,2
0,39	60,4	74,3
0,52	61,0	75,0

10 In Gegenwart des Produktes aus Beispiel 6 ist eine deutliche Erhöhung von Weißgrad und Helligkeit festzustellen.

Verwendungsbeispiel 3

15 Erhöhung des Weißgrades bei der reduktiven Bleiche von Holzstoff (Thermo-Mechanical-Pulp) durch den Einsatz des Produktes aus Beispiel 6:

Der Holzstoff wurde bei einer Stoffdichte von 4 % bei 60°C mit 0,26-0,52 % Produkt (entspricht dem Feststoff) aus Beispiel 6 und unter Luftausschluß mit 1,0-1,5 % Natriumdithionit techn. (ca. 85 %ig) versetzt. Der jeweilige Mengeneinsatz bezieht sich auf den otro Faserstoff. Nach einer Bleichdauer von 1h bei 60°C (Beutelbleiche) und einem pH-Wert von 6,0 wurde der Weißgrad des TMP bestimmt. Zum Vergleich wurde ein Bleichversuch ohne Komplexiermittel durchgeführt. Folgende Ergebnisse wurden erhalten:

Zugabe von Produkt aus Beispiel 6; Feststoff [%], bez. auf otro Faserstoff	Weißgrad [%] bei 1,0 % Na ₂ S ₂ O ₄	Weißgrad [%] bei 1,5 % Na ₂ S ₂ O ₄
0,00	52,3	53,1
0,26	53,6	54,3
0,39	54,0	54,1
0,52	53,8	53,9

In Gegenwart des Produktes aus Beispiel 6 ist eine Erhöhung des Weißgrades festzustellen.

Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung von Iminodibernsteinsäurealkalisalzen, dadurch gekennzeichnet, daß Maleinsäureanhydrid (MSA), Alkalimetallhydroxid (MeOH), Ammoniak (NH_3) und Wasser im Molverhältnis von MSA : MeOH : NH_3 : $\text{H}_2\text{O} = 2:0,1-4:1,1-6:5-30$ bei Temperaturen von 70-170°C, unter Drücken von 1-80 bar und Reaktionszeiten von 0,1-100 h umgesetzt werden, aus dem Umsetzungsgemisch unter Zusatz von Wasser und 0-4 Mol MeOH pro 2 Mol ursprünglich eingesetztem MSA Ammoniak und Wasser bei Temperaturen von 50-170°C unter Drücken von 0,1-50 bar innerhalb von 0,1-50 h abdestilliert werden und nach der Destillation Wasser in einer solchen Menge zugesetzt wird, daß die entstehende Lösung einen Feststoffgehalt von 5-60 %, bezogen auf das Gesamtgewicht der Lösung, enthält.
10
- 15 2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß MSA, MeOH, Ammoniak und Wasser bei Temperaturen von 80-160, bevorzugt bei 85-150, besonders bevorzugt bei 90-145°C, umgesetzt werden.
- 20 3. Verfahren nach Ansprüchen 1 und 2, dadurch gekennzeichnet, daß nach der Reaktion Ammoniak und Wasser unter Zusatz von Wasser und 0,5-3,5 Mol, bevorzugt 0,7-3,0 Mol, besonders bevorzugt 0,9-2,5 Mol MeOH pro 2 Mol ursprünglich eingesetztem MSA, abdestilliert werden.
- 25 4. Verfahren nach Ansprüchen 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß nach der Reaktion Ammoniak und Wasser bei Temperaturen von 60-150°C, bevorzugt 70-140°C, besonders bevorzugt 80-135°C und Drücken von 0,5-20 bar innerhalb von 0,3-30 h, bevorzugt 0,5-25 h, besonders bevorzugt 0,9-20 h, abdestilliert werden.
- 30 5. Verfahren nach Ansprüchen 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß nach der Destillation von Ammoniak und Wasser die Produktlösung durch Zugabe von Wasser auf Feststoffgehalte, gerechnet als Summe aller Alkalisalze, von 10-58

Gew.-%, bevorzugt 15-55 Gew.-%, besonders bevorzugt 20-50 Gew.-% eingestellt und gegebenenfalls einer Klärfiltration unterzogen wird.

6. Verfahren nach Ansprüchen 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß NaOH in
5 einer solchen Menge eingesetzt wird, daß Iminodibernsteinsäure-(Na)₂ bis -(Na)₄-Salze, bevorzugt (Na)₃- bis (Na)₄-Salze, besonders bevorzugt (Na)₄-Salze, erhalten werden, wobei gegebenenfalls die übrigen Carboxylgruppen als freie Säure sowie als Lithium-, Kalium- oder Ammonium-Salz vorliegen.

10 7. Verfahren nach Ansprüchen 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß die Verfahrensschritte Reaktion und Aufarbeitung sowie die dazugehörigen Dosierungen der Komponenten sowohl diskontinuierlich als auch kontinuierlich durchgeführt werden können.

15 8. Verfahren nach Ansprüchen 1 bis 7 dadurch gekennzeichnet, daß der Reihenfolge nach wässrige Natronlauge, MSA und Ammoniak oder eine wässrige Ammoniak-Lösung im Molverhältnis von MSA : NaOH : NH₃ : Wasser = 2:1,5-3,5:1,5-3,5:6-20 in einen Reaktor dosiert werden, bei Temperaturen von 90-145°C und Reaktionszeiten von 0,3-25 h umgesetzt werden, unter Zugabe von Wasser und 0,5-2,5 Mol NaOH pro Mol ursprünglich eingesetztem MSA Ammoniak und Wasser bei Temperaturen von 80-135°C innerhalb von 0,5-25 h abdestilliert werden und nach der Destillation Wasser in einer solchen Menge zugesetzt wird, daß die entstehende Lösung einen Feststoffgehalt von 5 bis 60 %, bezogen auf das Gesamtgewicht der Lösung, enthält.

25 9. Verfahren nach Ansprüchen 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, daß MSA und wässrige Natronlauge simultan und kontinuierlich im Molverhältnis von MSA : NaOH : H₂O = 2:1,5-3,5:6-20 in eine entsprechend zusammengesetzte vorgelegte Maleinsäuresalzlösung eindosiert werden, diese Lösung nach Verweilzeiten von 0,1-5 h in einem separaten Mischer kontinuierlich mit Ammoniak oder wässriger Ammoniaklösung in einem Molverhältnis von MSA : NH₃ = 2:1,5-3,5 versetzt wird, die resultierende Lösung unter Verweilzeiten von 0,3-25 h bei Temperaturen von 90-145°C in einem Kontireaktor umgesetzt werden, aus

dem Umsetzungsgemisch kontinuierlich Ammoniak und Wasser unter kontinuierlichem Zusatz von Wasser und 0,5-2,5 Mol NaOH pro 2 Mol ursprünglich eingesetztem MSA abdestilliert werden und nach der Destillation Wasser kontinuierlich in einer solchen Menge zugesetzt wird, daß die entstehende Lösung einen Feststoffgehalt von 5-60%, bezogen auf das Gesamtgewicht der Lösung, enthält.

- 5 10. Verwendung von Iminodibernsteinsäurealkalisalzen nach Ansprüchen 1 bis 9 zur Steigerung von Weißgrad und Helligkeit von pflanzlichen Fasern bei der Papierherstellung.
- 10 15. 11. Verwendung nach Anspruch 10, dadurch gekennzeichnet, daß die Iminodibernsteinsäurealkalisalze in der Vorbehandlung vor der Bleiche eingesetzt werden.
12. Verwendung nach Anspruch 10, dadurch gekennzeichnet, daß die Iminodibernsteinsäurealkalisalze in der reduktiven oder oxidativen, bevorzugt reduktiven Bleiche eingesetzt werden.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Internat Application No
PCT/EP 98/01670

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
IPC 6 C07C229/24 C07C227/08

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 6 C07C

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.
A	DATABASE WPI Section Ch, Week 9507 Derwent Publications Ltd., London, GB; Class D25, AN 95-048800 XP002069425 & JP 06 329 606 A (NIPPON SHOKUBAI CO LTD) cited in the application see abstract --- A DATABASE WPI Section Ch, Week 9616 Derwent Publications Ltd., London, GB; Class D25, AN 96-157376 XP002069426 & JP 08 041 490 A (NIPPON SHOKUBAI CO LTD) see abstract --- -/-/	1 1

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

Date of mailing of the international search report

25 June 1998

03/08/1998

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

Goetz, G

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Internat Application No

PCT/EP 98/01670

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	DATABASE WPI Section Ch, Week 9612 Derwent Publications Ltd., London, GB; Class D25, AN 96-112673 XP002069427 & JP 08 012 631 A (NITTO CHEM IND CO LTD) see abstract ---	1
E	EP 0 831 165 A (BAYER AG) 25 March 1998 see page 3, line 21-34 see claims 1-9 -----	10-12

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

Internal Application No

PCT/EP 98/01670

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
EP 0831165 A	25-03-1998	DE 19638569 A JP 10110195 A	02-04-1998 28-04-1998

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internat. Ies Aktenzeichen

PCT/EP 98/01670

A. KLASIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES
IPK 6 C07C229/24 C07C227/08

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierte Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)

IPK 6 C07C

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 ³	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	DATABASE WPI Section Ch, Week 9507 Derwent Publications Ltd., London, GB; Class D25, AN 95-048800 XP002069425 & JP 06 329 606 A (NIPPON SHOKUBAI CO LTD) in der Anmeldung erwähnt siehe Zusammenfassung --- DATABASE WPI Section Ch, Week 9616 Derwent Publications Ltd., London, GB; Class D25, AN 96-157376 XP002069426 & JP 08 041 490 A (NIPPON SHOKUBAI CO LTD) siehe Zusammenfassung --- -/--	1
A		1

Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen

Siehe Anhang Patentfamilie

³ 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 erforderlicher Tätigkeit beruhend betrachtet werden

"Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erforderlicher 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

Absendedatum des internationalen Recherchenberichts

25.Juni 1998

03/08/1998

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

Goetz, G

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHTInternat. les Aktenzeichen
PCT/EP 98/01670**C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN**

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	DATABASE WPI Section Ch, Week 9612 Derwent Publications Ltd., London, GB; Class D25, AN 96-112673 XP002069427 & JP 08 012 631 A (NITTO CHEM IND CO LTD) siehe Zusammenfassung ---	1
E	EP 0 831 165 A (BAYER AG) 25.März 1998 siehe Seite 3, Zeile 21-34 siehe Ansprüche 1-9 -----	10-12

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internat es Aktenzeichen

PCT/EP 98/01670

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
EP 0831165 A	25-03-1998	DE 19638569 A JP 10110195 A	02-04-1998 28-04-1998