

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

(19) Weltorganisation für geistiges

Eigentum

Internationales Büro

(43) Internationales

Veröffentlichungsdatum

27. Februar 2014 (27.02.2014)



(10) Internationale Veröffentlichungsnummer

WO 2014/029480 A1

(51) Internationale Patentklassifikation:

C07C 51/02 (2006.01) C07C 51/41 (2006.01)

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP2013/002454

(22) Internationales Anmeldedatum:

14. August 2013 (14.08.2013)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:

10 2012 016 463.7

18. August 2012 (18.08.2012)

DE

(71) Anmelder: CLARIANT INTERNATIONAL LTD
[CH/CH]; Rothausstrasse 61, 4132 Muttenz (CH).

(72) Erfinder: REINHARDT, Gerd; Freiherr-vom-Stein-
Strasse 37, 65779 Kelkheim (DE). BEST, Michael;
Hauptstrasse 69, 65812 Bad Soden (DE). LADWIG,
Miriam; Offenbacher Strasse 54, 63128 Dietzenbach (DE).

(74) Anwälte: ACKERMANN, Joachim et al.; Postfach 11 13
26, 60048 Frankfurt am Main (DE).

(81) Bestimmungsstaaten (soweit nicht anders angegeben, für
jede verfügbare nationale Schutzrechtsart): AE, AG, AL,

AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW,
BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DK, DM,
DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT,
HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KN, KP, KR,
KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME,
MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ,
OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA,
SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM,
TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM,
ZW.

(84) Bestimmungsstaaten (soweit nicht anders angegeben, für
jede verfügbare regionale Schutzrechtsart): ARIPO (BW,
GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, SZ,
TZ, UG, ZM, ZW), eurasisches (AM, AZ, BY, KG, KZ,
RU, TJ, TM), europäisches (AL, AT, BE, BG, CH, CY,
CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT,
LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE,
SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA,
GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Veröffentlicht:

— mit internationalem Recherchenbericht (Artikel 21 Absatz
3)

(54) Title: PROCESS FOR PREPARING CARBOXYMETHYLOXYSUCCINIC ACID AND SALTS THEREOF FROM
GLYOXAL

(54) Bezeichnung : VERFAHREN ZUR HERSTELLUNG VON CARBOXYMETHYLOXY-BERNSTEINSÄURE UND DEREN
SALZEN AUSGEHEND VON GLYOXAL

(57) Abstract: The invention relates to a process for preparing carboxymethyloxysuccinic acid (CMOS) and/or salts thereof in a
stepwise reaction starting out from glyoxal, in which, in a first stage, glyoxal is reacted in water with calcium oxide, calcium
hydroxide or calcium carbonate at a temperature in the range from 10 to 100°C to form calcium glycolate, the Ca glycolate formed is
subsequently reacted in a second stage in water with maleic acid or with maleic anhydride to form Ca-CMOS. In a third stage, the
Ca-CMOS formed is subsequently separated off from the reaction mixture and isolated or converted into CMOS (free acid) or alkali
metal or ammonium salts thereof.

(57) Zusammenfassung: Die Erfindung betrifft ein Verfahren zum Herstellen von Carboxymethyloxybernsteinsäure (CMOS)
und/oder deren Salzen in einer stufenweisen Reaktion ausgehend von Glyoxal, bei dem in einer ersten Stufe Glyoxal in Wasser mit
Calciumoxid, Calciumhydroxid oder Calciumcarbonat bei einer Temperatur im Bereich von 10 bis 100 °C zu Calcium-Glykolat
umgesetzt wird, daran anschließend in einer zweiten Stufe das gebildete Ca-Glykolat in Wasser mit Maleinsäure oder mit
Maleinsäureanhydrid zu Ca-CMOS umgesetzt wird. Anschließend wird in einer dritten Stufe das gebildete Ca-CMOS vom
Reaktionsgemisch abgetrennt und isoliert oder in CMOS (freie Säure) oder deren Alkali- oder Ammoniumsalze umgewandelt.



WO 2014/029480 A1

Verfahren zum Herstellen von Carboxymethyloxy-bernsteinsäure und deren Salzen ausgehend von Glyoxal

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zum Herstellen von

- 5 Carboxymethyloxybernsteinsäure (im Folgenden kurz: CMOS) und deren Salzen. Die Verbindungen werden in einer stufenweisen Reaktion ausgehend von Glyoxal und einem Calciumsalz, aber ohne Isolierung des intermediär gebildeten Calcium-Glykolats, und durch nachfolgende Umsetzung mit Maleinsäure oder Maleinsäureanhydrid im alkalischen Milieu bei einem pH-Wert von 10 bis 13
- 10 hergestellt.

Phosphatersatzstoffe zum Einsatz in Wasch- und Reinigungsmitteln sind im Allgemeinen seit langem bekannte Verbindungen, die unter anderem auch als "Builder" oder Wasserenthärter in Haushaltwasch- und Reinigungsmitteln

- 15 Verwendung finden. Sie kommen in fester Form als Pulver oder als Granulat oder als wässrige Lösung zum Einsatz. Meistens besitzen sie ein hohes Ca^{2+} und Mg^{2+} Bindevermögen und sie sind meist gut biologisch abbaubar (siehe hierzu: Tenside 12, 47 (1975)).

- 20 Weitere Einsatzgebiete der Phosphatersatzstoffe finden sich in der industriellen Textilbehandlung, der Abwasserreinigung oder in industriellen Prozessen, wie z. B. in Molkereibetrieben zur Reinigung von Anlagen und zur Beseitigung von Calciumphosphatrückständen.

- 25 In den vergangenen Jahren sind dabei insbesondere stickstoffhaltige Verbindungen als Phosphatersatzstoffe entwickelt und in den Markt eingeführt worden. Aktuell besteht insbesondere ein Bedarf an solchen Verbindungen in maschinellen Geschirrspülmitteln, weil aufgrund ihrer multifunktionellen Wirkweise Phosphate in diesen Anwendungen nur schwer zu ersetzen sind, jedenfalls ohne
- 30 Leistungseinbußen. Bekannteste Vertreter sind neben Nitrilotriessigsäure (NTA), ss-Alanindiessigsäure (ss-ADA), Isoserindiessigsäure (ISDA), insbesondere aber Methylglycindiessigsäure (MGDA) und Glutamin-N,N-diessigsäure (GLDA), daneben aber auch Polymere der Asparaginsäure.

Obwohl toxikologisch wenig bedenklich und meist gut biologisch abbaubar, könnte der verstärkte Einsatz stickstoffhaltiger Builder oder Co-builder langfristig gesehen ähnliche Auswirkungen auf die Umwelt haben wie derzeit die Phosphate.

5

Seit den 60er Jahren wird deshalb auch an stickstoff-freien Komplexmierungsmitteln gearbeitet. Neben den bekannten Verbindungen wie Zitronensäure, Itaconsäure oder Weinsäure in monomolekularer oder polymerer Form (z. B. Polyitaconsäure), sind hierfür insbesondere Ethercarbonsäuren oder Etherpolycarbonsäuren von

10

Interesse. Bekannteste Vertreter dieser Verbindungsklassen sind

Oxidibernsteinsäure (ODS), 1-Hydroxi-3-oxapentan-1,2,4,5-tetracarbonsäure (TMS) und 3,6-Dioxaoctan-1,2,4,5,7,8-hexacarbonsäure (TDS), daneben aber auch Ethylendiamindibernsteinsäure (EDDS).

15

Eine weitere Verbindung dieser Klasse ist Carboxymethoxy-bernsteinsäure (CMOS). CMOS ist ein Isomer der Zitronensäure. Sie zeichnet sich durch ein gutes Metall- und Erdalkalimetallbindevermögen, gute toxikologische und ökotoxikologische Eigenschaften, insbesondere aber auch durch ihre anaerobe Abbaubarkeit aus. In der Anwendung ist insbesondere ihre überraschend

20

synergistische Wirkung mit Bleichmitteln auf Basis von Sauerstoff (siehe DE-A 24 56 633) hervorzuheben.

Weiterhin könnten CMOS und deren Salze von besonderem Interesse sein für die Wiedergewinnung Seltener Erden aus Elektronikschrott. CMOS bildet nämlich

25

1 zu 1 und 1 zu 2 Komplexe mit allen Selten Erd Elementen (siehe: Jeroen van Westrenen, Lanthanide(II) catalyzed O-alkylation of hydroxyl compounds with maleate, Thesis University Delft, 1990). Die hohen Stabilitätskonstanten für diese CMOS-Selten Erd-Komplexe lassen dieses Anwendungsgebiet besonders vielversprechend erscheinen.

30

Für Herstellung und Isolierung von CMOS und deren Salzen sind eine ganze Reihe von Verfahren beschrieben z. B. in US 3,914,297, DE-A 2 738 825 und DE-A 2 812 194. Die Herstellung erfolgt normalerweise durch Addition einer

hydroxylgruppenhaltigen Komponente (Glykolsäure) an die Doppelbindung von Maleinsäure oder deren Salze im Sinne einer Michael-Addition. Als Katalysatoren kommen üblicherweise Erdalkalie-, Zink- oder Lanthanidensalze, -oxide, -hydroxide oder -carbonate zum Einsatz.

5

Nachteilig bei diesem Verfahren ist jedoch die Verwendung von Glykolsäure. Sie kann u. a. durch Cannizzaro Reaktion von Glyoxal hergestellt werden kann.

Beispiele für diese Reaktion sind u. a. in "G.D. Yadav und V.R. Gupta, Process Biochemistry 36 (2000)" beschrieben. Hierbei wird Glyoxal in Wasser in

10 Gegenwart von Natronlauge bei pH 13.4 disproportioniert. Insbesondere die Isolierung der reinen Glykolsäure aus dem Natriumsalz ist dabei besonders kostenintensiv.

15 Theoretisch sollte es möglich sein, die beschriebene Herstellung von Glykolsäure aus Glyoxal in Gegenwart von Natronlauge mit dem Schritt der Kondensation der Glykolsäure mit Maleinsäure oder deren Salzen zu verknüpfen. Folgt man dem Stand der Technik, zeigen sich aber erhebliche Schwierigkeiten bei der großtechnischen Umsetzung der Reaktionsfolge (siehe Vergleichsbeispiel).

20 Aufgabe der vorliegenden Erfindung war es deshalb, ein neues Verfahren zum Herstellen von CMOS aufzuzeigen, das insbesondere auch in großtechnischem Maßstab durchführbar ist, wobei auf den Einsatz von „isolierter“ Glykolsäure bzw. ihres Natriumsalzes verzichtet werden kann.

25 Es wurde nun überraschend gefunden, dass CMOS in einfacher Weise ausgehend von Glyoxal hergestellt werden kann, wenn die Cannizzaro Reaktion nicht in Gegenwart von Natron- oder Kalilauge, sondern in Anwesenheit von Calciumoxid, Calciumhydroxid oder Calciumcarbonat durchgeführt wird. Das dabei erhaltene Ca-Glykolat lässt sich anschließend unter kontrollierten, an sich
30 bekannten Bedingungen mit Salzen der Maleinsäure zu Ca-CMOS umsetzen, woraus dann CMOS entweder als freie Säure oder als deren Alkalisalz oder deren Amin oder deren Ammoniumsalz gewonnen werden kann.

Gegenstand der Erfindung ist deshalb ein Verfahren zum Herstellen von Carboxymethyloxybernsteinsäure und deren Alkali- und/oder Ammoniumsalzen, dadurch gekennzeichnet, dass man

- 5 - in einer ersten Stufe Glyoxal in Wasser mit Calciumoxid, Calciumhydroxid oder Calciumcarbonat bei einer Temperatur im Bereich von 10 bis 100 °C, vorzugsweise von 15 bis 35 °C, zu Calcium-Glykolat umsetzt,
- anschließend in einer zweiten Stufe das gebildete Ca-Glykolat in Wasser mit Maleinsäure oder deren Salzen umsetzt, wobei das Reaktionsgemisch
10 durch Zugabe von Calciumoxid oder Calciumhydroxid und/oder eines Alkalimetallhydroxides auf einen pH-Wert von 10 bis 13, vorzugsweise von 11,0 bis 12,0, eingestellt und auf eine Temperatur von 80 bis 120 °C, vorzugsweise von 90 bis 105 °C, erhitzt wird, und
- 15 - im Anschluss daran in einer dritten Stufe dann das gebildete Calcium-CMOS vom Reaktionsgemisch abtrennt.

Der feuchte Ca-CMOS-Filterkuchen kann anschließend in an sich bekannter Art und Weise in CMOS (freie Säure) oder deren Salze überführt werden. Er kann
20 z. B. in Wasser aufgeschlämmt und bei erhöhter Temperatur im Bereich von 40 bis 80 °C mit Natriumcarbonat versetzt werden. Danach wird das gebildete Calciumcarbonat abgetrennt und CMOS in Form einer wässrigen Lösung des Natriumsalzes erhalten. Dieses Natriumsalz kann, wie z. B. in DE-A 23 29 429 beschrieben, durch Reinigung in Methanol in definierte, nicht hygroskopische
25 Hydratformen ($\text{NaCMOS} \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$ oder $\text{NaCMOS} \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$) überführt werden.

Alternativ kann der Ca-CMOS-Filterkuchen, wie in US 3,948,985 beschrieben, mit Schwefelsäure umgesetzt, das gebildete CaSO_4 abfiltriert und die CMOS Säure isoliert werden. Aus dieser können dann die verschiedensten Salze des CMOS
30 hergestellt werden.

Im Einzelnen lässt sich das erfindungsgemäße Verfahren wie folgt beschreiben:

- 1,0 Mol einer wässrigen Glyoxal-Lösung werden in einer ersten Stufe bei einer Temperatur von 10 bis 100 °C, vorzugsweise von 15 bis 35 °C, mit 0,8 bis 1,6 Mol, vorzugsweise mit 1,0 bis 1,4 Mol, Calciumoxid, Calciumhydroxid oder Calciumcarbonat im Sinne einer Cannizzaro
5 Reaktion zu Calcium-Glykolat umgesetzt,
- anschließend wird in einer zweiten Stufe das gebildete Ca-Glykolat in Wasser mit von 0,7 bis 1,2 Mol, vorzugsweise mit 0,8 bis 1 Mol Maleinsäure zu Ca-CMOS umgesetzt, wobei das Reaktionsgemisch durch Zugabe von
10 Calciumoxid oder Calciumhydroxid und/oder eines Alkalimetallhydroxides auf einen pH-Wert von 10 bis 13, vorzugsweise von 11,0 bis 12,0, besonders bevorzugt von 11,2 bis 11,8, eingestellt und auf eine Temperatur von 80 bis 120 °C, vorzugsweise von 90 bis 105 °C, erhitzt wird.
- 15 - Daran anschließend wird in der dritten Stufe das gebildete Calcium-CMOS noch vom Großteil der Reaktionslösung abgetrennt und mit Wasser gewaschen.

Das verwendete Glyoxal kann in fester Form oder bevorzugt als technische
20 40 %-ige Lösung eingesetzt werden. Vorzugsweise wird diese Glyoxal-Lösung in eine Lösung oder Aufschlämmung von Calciumhydroxid, Calciumoxid oder Calciumcarbonat gegeben, wodurch die Temperatur im Reaktionsgemisch bis 60 °C ansteigen kann. Der Verlauf der Umsetzung zum Ca-Glykolat kann mittels ¹H-NMR verfolgt werden. Die Reaktion verläuft weitgehend quantitativ. Das
25 gebildete Ca-Glykolat kann zwar prinzipiell durch Entwässern in fester Form isoliert werden, es wird aber erfindungsgemäß bevorzugt ohne Isolierung als wässrige Lösung weiterverwendet.

In der zweiten Stufe, der Additionsstufe, wird das wässrige Ca-Glykolat im Sinne
30 einer Michael-Addition an die Doppelbindung der Maleinsäure addiert. In technischem Maßstab kann an Stelle der Maleinsäure auch Maleinsäureanhydrid zum Einsatz kommen. In einer bevorzugten Ausführungsform wird Maleinsäureanhydrid portionsweise zur Lösung von Ca-Glykolat hinzugegeben,

wobei die Temperatur der Reaktionsmischung deutlich ansteigt. Anschließend wird das Reaktionsgemisch auf einen pH-Wert von 10 bis 13, vorzugsweise von 11,0 bis 12,0, insbesondere aber von 11,2 bis 11,8 eingestellt und auf eine Temperatur von 80 bis 120 °C, vorzugsweise von 90 bis 105 °C, erhitzt. Die Umsetzungsrate wird 1H-NMR spektroskopisch verfolgt. Ca-CMOS scheidet sich im Laufe der Reaktion aus dem Reaktionsgemisch ab.

Die Einstellung des pH-Wertes erfolgt mittels Zugabe von Natronlauge, oder durch Calciumoxid oder Calciumhydroxid, gegebenenfalls durch ein Gemisch des Calciumsalzes und Natronlauge. Das Verhältnis von gebildetem CMOS zu gesamt vorhandenen Ca-Ionen im Reaktionsgemisch sollte 1 zu 1 bis 1 zu 2, vorzugsweise 1 zu 1,2 bis 1 zu 1,7 Mol-Teile entsprechen.

Die Einstellung des pH-Wertes ist für den optimalen Reaktionsverlauf besonders kritisch und wird deshalb bevorzugt an einer auf Raumtemperatur abgekühlten Probe bestimmt. Ein zu hoher pH-Wert oder eine zu lange Reaktionszeit haben zur Folge, dass gebildetes CMOS gleich anschließend im Sinne einer Retro-Michael-Reaktion zu Glykolat und dem Salz der Fumarsäure gespalten wird.

Zur Isolierung und Reinigung des gebildeten Ca-CMOS wird das Reaktionsgemisch auf 90 °C abgekühlt, ggf. der pH-Wert auf pH 7 bis 9 erniedrigt, und das Produkt durch Filtration oder mittels Zentrifuge von der Reaktionslösung abgetrennt und mit Wasser gewaschen. Im Filtrat findet sich überschüssiges Ca-Glykolat, sowie geringe Mengen an gelöstem Ca-CMOS. Ein solches Filtrat kann problemlos in der ersten Stufe der Herstellung wiederverwendet werden, wodurch der Anteil an frischem Glyoxal entsprechend reduziert werden kann.

Das abgetrennte Calcium-CMOS der letzten Reaktionsstufe kann anschließend gemäß dem Stand der Technik in CMOS-Säure oder vorzugsweise in deren Kalium-, Natrium- oder Ammoniumsalze überführt werden. Hierzu wird eine Suspension von Ca-CMOS mit Kalium-, Natrium- oder Ammoniumcarbonat bei erhöhter Temperatur im Bereich von 50 bis 100 °C versetzt, wodurch schwerlösliches Calciumcarbonat gebildet und vom gelösten Tri-Salz des CMOS

durch Filtration oder Zentrifugieren abgetrennt wird. Besonders bevorzugt ist die Herstellung von Tri-Natrium-CMOS durch Umsetzung mit Natriumcarbonat bei 60 bis 70 °C. Nach Abtrennung des gebildeten Calciumcarbonates kann die erhaltene Reaktionslösung als solche verwendet oder aufkonzentriert werden.

- 5 Auch ist es möglich, das Tri-Natrium-CMOS daraus durch Sprühtrocknung in Pulverform zu isolieren.

Zur Reinigung des Produktes kann sich gegebenenfalls eine wie in

- DE-A 23 19 429 beschriebene Methanolfällung anschließen. Dabei wird eine
10 Lösung der Natriumsalze von CMOS in Wasser mit 0,5 bis 10 Gewichtsteilen Methanol pro Gewichtsteil wässrige Lösung versetzt, wobei insbesondere die Natriumsalze von CMOS gefällt werden und die Salze der Verunreinigungen in Lösung bleiben. Dieser Vorgang kann mehrmals wiederholt werden. Das isolierte Tri-Natrium Produkt wird dann nur noch getrocknet.

15

Eine Möglichkeit zur Herstellung der CMOS Säure aus dem Ca-CMOS bietet die Verwendung eines Ionenaustauschers.

- Durch das vorstehend beschriebene, erfindungsgemäße Verfahren gelingt es,
20 ausgehend von Glyoxal in einer zwei-stufigen Reaktionsfolge großtechnisch Carboxymethyloxybernsteinsäure bzw. deren Salze herzustellen, wobei es besonders überrascht hat, dass auf den Einsatz von teurer Glykolsäure verzichtet werden kann.

- 25 Das nach dem erfindungsgemäßen Verfahren hergestellt CMOS bzw. deren Salze, insbesondere die Natrium- oder Ammoniumsalze können in verschiedenen Anwendungsformen zu Einsatz kommen. Während sie in flüssigen Anwendungen bevorzugt als wässrige Lösungen eingesetzt werden, können sie zur Verwendung in pulverförmigen Anwendungen als getrocknetes Pulver oder durch Aufsprühen
30 der wässrigen Lösung auf ein Trägermaterial in feste Form überführt werden.

Als Trägermaterialien eignen sich anorganische Salze, wie Natriumsulfat, Natriumcarbonat oder Natriumchlorid, daneben insbesondere Zeolithe, wie Zeolith

A oder Zeolith X. In einer besonderen Ausgestaltungsform wird Tri-Natrium-CMOS mit Silikaten kombiniert. Das geschieht durch Aufsprühen des Tri-Natrium-CMOS auf amorphe oder kristalline Silikate. Als Träger eignen sich insbesondere amorphe Silikate, wie sie z. B. als Britesil® im Markt verfügbar sind. Als kristallines Silikat sind insbesondere Schichtsilikate, z. B. SKS-6®, bevorzugt. Gegebenenfalls kann auch eine wässrige Lösung von CMOS in Form der freien Säure mit den alkalischen Silikaten kombiniert und neutralisiert werden. Alternativ kann Trinatrium-CMOS Pulver in einem Kompaktierungsprozess zusammen mit einem amorphen oder kristallinen Silikat zu einem Compound mit einer Teilchengröße von bevorzugt 200 bis 1600 µm verarbeitet werden. Solche Compounds sind insbesondere zum Einsatz in festen Wasch- und Reinigungsmitteln geeignet.

Als Einsatzgebiete für das nach dem erfindungsgemäßen Verfahren hergestellte CMOS oder deren Salze eignen sich Wasch- und Reinigungsmittel, insbesondere zur Reinigung von Textilien oder harten Oberflächen. Insbesondere bevorzugt ist die Verwendung in flüssigen, gel-artigen, pulverförmigen oder tablettierten Maschinengeschirrspülmitteln. Hier können sie gut mit anderen Builderkomponenten, wie z. B. Phosphaten, Zeolithen oder Silikaten kombiniert werden. Bevorzugt ist ihre Verwendung in Phosphat- und Zeolith-freien Formulierungen. In solchen Formulierungen können CMOS und deren Salze als alleiniges Buildersystem, oder aber in Kombination mit anderen Phosphatersatzstoffen wie MGDA, GLDA, Polyasparaginsäure und deren Salzen, EDDS oder TMS/TDS kombiniert werden.

Das nach dem erfindungsgemäßen Verfahren hergestellte CMOS und deren Salze werden in maschinellen Maschinengeschirrspülmitteln insbesondere in Kombination mit einem Sauerstoff-haltigen Bleichmittel verwendet. Zum Einsatz kommen dabei anorganische Salze, wie Natriumpercarbonat, Natriumperborat oder Caroate.

Weiterhin bevorzugt sind Kombinationen von CMOS und/oder deren Salzen mit organischen Persäuren, insbesondere Peressigsäure, Peroctan- oder Pernonansäure oder Phthaloylaminoperoxycapronsäure (PAP).

Werden CMOS oder deren Salze mit einem anorganischen Persalz kombiniert, dann ist es vorteilhaft einen Bleichaktivator, z. B. Tetraacetyl ethylendiamin (TAED), Nonanoyloxibenzolsulfonsäure-Natriumsalz (NOBS) oder

- 5 Decanoyloxibenzoesäure (DOBA) zur Steigerung der Bleichleistung hinzuzusetzen. An Stelle eines Bleichaktivators oder aber zusätzlich kann das Wasch- und Reinigungsmittel noch einen oder mehrere Bleichkatalysatoren enthalten. Verwendung finden können insbesondere Mangan- oder Eisensalze oder deren Komplexverbindungen. Insbesondere bevorzugt als
- 10 Bleichkatalysatoren sind Manganacetat, Mangansulfat, Manganoxalate oder Bis(N,N',N''-trimethyl-1,4,7-triazacyclononan)- trioxo-dimangan (IV) di(hexafluorophosphat) monohydrat (MnTACN).

- Neben dem Einsatz in Haushalt können erfindungsgemäß hergestelltes CMOS
- 15 oder deren Salze auch in industriellen Prozessen, z. B. in der Textil- oder Papierherstellung als Builder oder Komplexmittel für Metallionen Verwendung finden. Ein Beispiel hierfür ist die Stabilisierung von Wasserstoffperoxidlösungen. Das gute Komplexierungsverhalten gegenüber Metall-Ionen kann auch in Recyclingprozessen genutzt werden, um wertvolle Rohstoffe wiederzugewinnen.
- 20 Insbesondere die Affinität von CMOS und deren Salzen gegenüber Selten Erd Metallionen kann zum Recycling dieser Elemente genutzt werden.

Ausführungsbeispiele

- 25 Die Prozentangaben in den nachfolgenden Beispielen stellen in aller Regel mol-% Angaben dar, sofern keine anders lautenden Angaben dazu vorhanden sind.

Vergleichsbeispiel 1 (nicht erfindungsgemäß)

Synthese von CMOS-3Na ausgehend von Glyoxal:

30

36,28 g (= 0,25 Mol) Glyoxal (40 %-ig) wurden in 250 ml Wasser vorgelegt und mit einer Lösung von 20 g (0,25 Mol) Natronlauge (50 %-ig) in 250 ml Wasser versetzt. Die Temperatur stieg dabei auf 35 °C an und es wurde 2 h nachgerührt.

Nach ^1H -NMR-Analyse ist danach die Umsetzung zu Natrium-Glykolat zu $> 95 \%$ erfolgt.

5 Anschließend wurden 19,6 g (0,2 Mol) Maleinsäureanhydrid (MSA) hinzugegeben und 15 min nachgerührt. Die klare Lösung wurde anschließend portionsweise mit 27 g (0,36 Mol) Calciumhydroxid versetzt und über eine Zeitdauer von 2 h am Rückfluss gerührt. Während dieser Zeit trat eine so starke Verdickung der Reaktionslösung auf, dass eine gute Durchrührung nicht mehr gewährleistet war. Die aus dem Natriumglykolat im Laufe der Addition freigesetzten Natriumionen
10 haben dazu geführt, dass der optimale pH-Wert der Reaktion von 11,3 - 11,5 nicht eingehalten werden konnte und dass sich zudem der pH-Wert nur sehr schwer bestimmen ließ. Gegen Ende der Reaktion wurde eine gebildete Suspension abgesaugt und der Filterkuchen mit Wasser gewaschen und getrocknet.

15 Ausbeute: 37,6 g Ca-CMOS (entspr. 75,4 % Ausbeute, bezogen auf MSA).

Wegen der aufgetretenen technischen Schwierigkeiten lässt sich diese Reaktionsfolge ausgehend von Glyoxal über die Stufe des Natrium-Glykolats in einen großtechnischen Prozess nicht übertragen.

20

Beispiel 1 (erfindungsgemäß)

Herstellung von CMOS-3Na ausgehend von Glyoxal

451,9 g (= 6,1 Mol) Calciumhydroxid wurden in 1600 ml Wasser vorgelegt und
25 unter Kühlung mit 696,5 g einer 40 %-igen, wässrigen Glyoxal-Lösung (entsprechend 278,6 g oder 4,8 Mol Glyoxal) versetzt (Dauer: 1 h, Temperaturanstieg auf 35°C). Es wurde 60 min nachgerührt. Anschließend wurden portionsweise innerhalb von 30 min 392,2 g (= 4,0 Mol) Maleinsäureanhydrid (MSA) zugegeben, wobei die Temperatur auf 60°C anstieg.
30 Nach beendeter Zugabe wurde eine Probe entnommen und der pH-Wert bei Raumtemperatur bestimmt. Dann wurde so lange Calciumhydroxid zugegeben bis der pH-Wert 11,4 erreichte. Hierzu wurden 45,2 g (= 0,61 Mol) Calciumhydroxid

benötigt. Anschließend wurde über eine Zeitaauer von 2 h unter Rückfluss gerührt.

Nach dem Abkühlen auf 90 °C wurde der gebildete Feststoff abfiltriert und mit
5 1000 ml 80 bis 90 °C heißem Wasser gewaschen und trockengesaugt. Der feuchte Filterkuchen wurde dann im Vakuumtrockenschrank bei 60 °C getrocknet. Man erhielt das Calciumsalz des CMOS als einen weißen beigefarbenen Feststoff.

Ausbeute: 1214,5 g (Trockengehalt: 84 %), entspr. 1019 g Ca-CMOS.

10 Umsetzungsrate, bezogen auf eingesetztes MSA (bestimmt durch ¹H-NMR): 93,7 %; Ca-Gehalt des Produktes: 23,5 %

Der Feststoff wurde in 1600 g Wasser suspendiert, auf 60 °C erhitzt und mit
635,9 g (6,0 Mol) Natriumcarbonat versetzt. Danach wurde noch für 15 min bei
15 60 °C nachgerührt und das entstandene Calciumcarbonat abfiltriert; der feuchte Filterkuchen wurde mit 1000 ml kaltem Wasser gewaschen (Filtrationszeit: ca. 6 min) und noch 30 min lang trockengesaugt.

Ausbeute:

20 feuchter Filterkuchen (CaCO₃): 1133,2 g (Trockengehalt: 75,0 %)
getrocknetes CaCO₃: 849,9 g; Filtrat: 3317,7 g (Trockengehalt: 29,6 %)

Das erhaltene Filtrat wurde am Rotationsverdampfer (Wasserbad: 50 °C, Druck:
20 mbar) zur Trockene eingedampft und der Feststoff im Vakuumtrockenschrank
25 bei 60 °C bis zur Gewichtskonstanz getrocknet. Man erhielt das Produkt als weißen Feststoff.

Ausbeute: 981,9 g weißes Pulver.

30 Zusammensetzung der organischen Bestandteile nach ¹H-NMR (Gew.-%):

CMOS-3Na: 92,1 %

Na-Fumarat: 3,0 %

Na-Glykolat: 2,5 %
Na-Maleat: 1,2 %
Na-Malat: 1,2 %

5

Beispiel 2 (erfindungsgemäß)

Herstellung von CMOS-3Na (1. Filtrat-Recycling)

420,0 g (= 5,67 Mol) Calciumhydroxid wurden in 1700 g Filtrat aus der CMOS-
10 Eintopfsynthese vorgelegt und mit 560,4 g einer 40 %-igen, wässrigen
Glyoxallösung (entspr. 224,2 g oder 3,9 Mol Glyoxal) versetzt. Es wurde für 60 min
nachgerührt. Anschließend wurde portionsweise innerhalb von 30 min 392,2 g
(= 4,0 Mol) Maleinsäureanhydrid zugegeben. Nach beendeter Zugabe wurde eine
Probe entnommen und der pH-Wert bei Raumtemperatur bestimmt. Dann wurde
15 so lange Calciumhydroxid zugegeben, bis ein pH-Wert von 11,4 erreicht war.
Hierzu wurden 18,7 g (= 0,25 Mol) Calciumhydroxid benötigt. Dann wurde noch
2 h unter Rückfluss gerührt. Nach dem Abkühlen auf 90 °C wurde der Feststoff
abfiltriert und mit 1000 ml 80 bis 90 °C heißen Wassers gewaschen und
trockengesaugt. Der feuchte Rückstand wurde im Vakuumtrockenschrank bei
20 60 °C getrocknet, man erhielt einen weiß-beigefarbenen Feststoff.

Ausbeute:

feuchter Filterkuchen: 1323 g (Trockengehalt: 80,3 %)

Filtrat: 2578 g; Produkt: 1062 g

25

Analytik:

Umsetzungsrate, bezogen auf eingesetztes MSA (bestimmt durch $^1\text{H-NMR}$):

93,5 %; Ca-Gehalt des Produktes: 18,5 %

30 Der Feststoff wurde in 1600 g Wasser suspendiert, auf 60 °C erhitzt und mit
635,9 g (= 6,0 Mol) Natriumcarbonat versetzt. Es wurde für 15 min bei 60 °C

nachgerührt und das entstandene Calciumcarbonat abfiltriert. Der feuchte Filterkuchen wurde mit kaltem Wasser gewaschen und trockengesaugt.

Ausbeute:

- 5 feuchter Filterkuchen (CaCO_3): 1167,6 g (Trockengehalt: 72,9 %)
getrocknetes CaCO_3 : 851,7 g; Filtrat: 3391,3 g (Trockengehalt: 30,2 %)

Das erhaltene Filtrat wurde danach zur Trockene eingedampft und der Feststoff im Vakuumtrockenschrank bei 60 °C bis zur Gewichtskonstanz getrocknet. Man

- 10 erhielt so das Produkt als weißen Feststoff.

Ausbeute:

Produkt: 1023,6 g weißes Pulver.

- 15 Zusammensetzung der org. Bestandteile nach NMR (Gew.-%):

	CMOS-3Na:	90,1 %
	Na-Fumarat:	3,4 %
	Na-Glykolat:	2,7 %
20	Na-Maleat:	1,3 %
	Na-Malat:	2,5 %

Patentansprüche

1. Verfahren zum Herstellen von Carboxymethyloxy-bernsteinsäure (CMOS) und/oder deren Salzen in einer stufenweisen Reaktion ausgehend von Glyoxal,
5 dadurch gekennzeichnet,
 - dass man in einer ersten Stufe Glyoxal in Wasser mit Calciumoxid, Calciumhydroxid oder Calciumcarbonat bei einer Temperatur im Bereich von 10 bis 100 °C, vorzugsweise von 15 bis 35 °C, zu Calcium-Glykolat umsetzt,
 - 10 - dass man anschließend in einer zweiten Stufe das gebildete Ca-Glykolat in Wasser mit Maleinsäure oder mit Maleinsäureanhydrid oder mit deren Salzen umsetzt, wobei das Reaktionsgemisch durch Zugabe von Calciumoxid oder Calciumhydroxid und/oder eines Alkalimetallhydroxids auf pH 10 bis 13, vorzugsweise 11,0 bis 12,0, eingestellt und auf 80 bis 120 °C, vorzugsweise 90 bis 105 °C, erhitzt wird, und
 - 15 - dass man anschließend in einer dritten Stufe das gebildete Calcium-CMOS vom Reaktionsgemisch abtrennt und gegebenenfalls in CMOS (freie Säure) oder deren Alkali- oder Ammoniumsalze umwandelt.
- 20 2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass man in einer ersten Stufe 1,0 Mol Glyoxal mit 0,8 bis 1,6 Mol, bevorzugt mit 1,0 bis 1,4 Mol, Calciumhydroxid, Calciumoxid oder Calciumcarbonat zu Calcium-Glykolat umsetzt
3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass man in
25 einer zweiten Stufe dem in der ersten Stufe gebildeten Calcium-Glykolat 0,7 bis 1,2 Mol, vorzugsweise 0,8 bis 1,0 Mol eines Salzes der Maleinsäure oder Maleinsäure oder Maleinsäureanhydrid zusetzt.
4. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet,
30 dass zum Isolieren und Reinigen des gebildeten Ca-CMOS das Reaktionsgemisch auf 90 °C abgekühlt, ggf. der pH-Wert auf pH 7 bis 9 erniedrigt, und das Produkt durch Filtration oder mittels Zentrifuge von der Reaktionslösung abgetrennt und mit Wasser gewaschen wird.

5. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, dass das Filtrat, in dem überschüssiges Ca-Glykolat sowie geringe Mengen an gelöstem Ca-CMOS enthalten sind, in die erste Stufe der Herstellung
5 zurückgeführt und dort wiederverwendet wird.

6. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, dass man das erhaltene Calcium-CMOS in CMOS Säure oder deren Salze überführt.
10

7. Verfahren nach Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, dass das erhaltene Ca-CMOS in Wasser aufgeschlämmt und bei erhöhter Temperatur mit Natriumcarbonat versetzt wird, dass danach das gebildete Calciumcarbonat abgetrennt und CMOS in Form einer wässrigen Lösung des Natriumsalzes
15 erhalten wird, das dann durch Reinigung in Methanol in definierte Hydratformen ($\text{NaCMOS} \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$ oder $\text{NaCMOS} \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$) überführt wird.

8. Verwendung von Carboxymethyloxy-bernsteinsäure (CMOS) hergestellt nach einem Verfahren der Ansprüche 1 bis 7 als Builder, Co-builder,
20 Komplexiermittel in Wasch- und Reinigungsmitteln, insbesondere zum Reinigen von Textilien oder harten Oberflächen.

9. Verwendung von Carboxymethyloxy-bernsteinsäure (CMOS) hergestellt nach einem Verfahren der Ansprüche 1 bis 7 in flüssigen, gel-artigen,
25 pulverförmigen oder tablettierte Maschinengeschirrspülmitteln, ggf. in Kombination mit anderen Builderkomponenten, wie z. B. Phosphaten, Zeolithen oder Silikaten.

10. Verwendung nach Anspruch 8 oder 9 in phosphatfreien Wasch- und
30 Reinigungsmitteln zum Reinigen von Textilien oder harten Oberflächen.

11. Verwendung von Carboxymethyloxy-bernsteinsäure (CMOS) hergestellt nach einem Verfahren der Ansprüche 1 bis 7 als Komplexmittel zur Gewinnung oder Wiedergewinnung von Selten Erd Metallen.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No

PCT/EP2013/002454

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

INV. C07C51/02 C07C51/41
ADD.

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)

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 practicable, search terms used)

EPO-Internal, CHEM ABS Data

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	US 3 821 296 A (BLUMBERGS J ET AL) 28 June 1974 (1974-06-28) example 2; table IV -----	1-11
A	US 4 243 820 A (LAMBERTI VINCENT) 6 January 1981 (1981-01-06) example 1 -----	1-11
A	PENTTI SALOMAA ET AL: "The Kinetics of the Cannizzaro Reaction of Glyoxal.", ACTA CHEMICA SCANDINAVICA, vol. 10, 1 January 1956 (1956-01-01), pages 311-319, XP055085772, ISSN: 0904-213X, DOI: 10.3891/acta.chem.scand.10-0311 Experiment; page 319 -----	1-11



Further documents are listed in the continuation of Box C.



See patent family 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 application or patent 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

30 October 2013

Date of mailing of the international search report

08/11/2013

Name and mailing address of the ISA/

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

Authorized officer

Scheid, Günther

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No

PCT/EP2013/002454

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
US 3821296	A	28-06-1974	NONE	

US 4243820	A	06-01-1981	NONE	

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES
 INV. C07C51/02 C07C51/41
 ADD.

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

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)
 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)

EPO-Internal, CHEM ABS Data

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	US 3 821 296 A (BLUMBERGS J ET AL) 28. Juni 1974 (1974-06-28) Beispiel 2; Tabelle IV -----	1-11
A	US 4 243 820 A (LAMBERTI VINCENT) 6. Januar 1981 (1981-01-06) Beispiel 1 -----	1-11
A	PENTTI SALOMAA ET AL: "The Kinetics of the Cannizzaro Reaction of Glyoxal", ACTA CHEMICA SCANDINAVICA, Bd. 10, 1. Januar 1956 (1956-01-01), Seiten 311-319, XP055085772, ISSN: 0904-213X, DOI: 10.3891/acta.chem.scand.10-0311 Experiment; Seite 319 -----	1-11



Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen



Siehe Anhang Patentfamilie

* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

"A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

"E" frühere Anmeldung oder Patent, die bzw. das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

"L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

"O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

"P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

"T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

"X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden

"Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren 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

30. Oktober 2013

Absendedatum des internationalen Recherchenberichts

08/11/2013

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde

Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2
 NL - 2280 HV Rijswijk
 Tel. (+31-70) 340-2040,
 Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Scheid, Günther

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2013/002454

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
US 3821296	A	28-06-1974	KEINE
US 4243820	A	06-01-1981	KEINE