(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
3. November 2016 (03.11.2016)

WIPO | PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 2016/173884 A1

(51) Internationale Patentklassifikation:
C01B 17/66 (2006.01) *D21C 9/10* (2006.01)
D06L 3/10 (2006.01)

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP2016/058612

(22) Internationales Anmeldedatum:
19. April 2016 (19.04.2016)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:
15165621.2 29. April 2015 (29.04.2015) EP

(71) Anmelder: **BASF SE** [DE/DE]; Carl-Bosch-Str. 38, 67056 Ludwigshafen am Rhein (DE).

(72) Erfinder: **BECKMANN, Eberhard**; Am Oberdörfer Weg 11, 67435 Neustadt (DE). **WEIGUNY, Sabine**; Dr. Kausch Str. 4a, 67251 Freinsheim (DE). **GÄRTNER, Martin**; Dreihornmühlengasse 36b, 67549 Worms (DE). **FEDERSEL, Katharina**; Steinhofweg 98, 69123 Heidelberg (DE).

(74) Anwalt: **BASF IP ASSOCIATION**; BASF SE, ZRX-C6, 67056 Ludwigshafen (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, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JP, KE, KG, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, 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, ST, 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: STABILIZATION OF SODIUM DITHIONITE BY MEANS OF VARIOUS ADDITIVES

(54) Bezeichnung : STABILISIERUNG VON NATRIUMDITHIONIT MIT DIVERSEN ADDITIVEN

(57) Abstract: The invention relates to a method for reducing or preventing the decomposition of a composition Z, containing Z1 a salt of dithionous acid in an amount in the range of 50 to 100 wt% and possibly Z2 an additive selected from the group consisting of alkali metal carbonate, alkaline-earth metal carbonate, alkali metal or alkaline-earth metal tripolyphosphate ($Na_5P_3O_{10}$), alkali metal or alkaline-earth metal sulfite, disulfite, or sulfate, dextrose, and complexing agent in a total amount in the range of 0.0001 to 40 wt %, wherein the components Z1 and, if applicable, Z2 in a solid and/or dry state or in a state of suspension in a solvent are brought into contact with at least one of the following compounds V in a solid and/or dry state or in a state of suspension in a solvent, wherein the compounds V are selected from the group consisting of: (a) oxides of the alkali metals lithium, sodium, potassium, rubidium, cesium, or magnesium, (b) sodium tetrahydroborate ($NaBH_4$), (c) water-free copper(II) sulfate ($Cu(SO_4)$), phosphorus pentoxide, and (d) basic amino acids arginine, lysine, histidine, characterized in that the solvent for Z1, Z2 if applicable, and V is practically free of water.

(57) Zusammenfassung: Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zur Verminderung oder Verhinderung der Zersetzung einer Zusammensetzung Z enthaltend Z1 ein Salz der dithionigen Säure in einer Menge im Bereich von 50 bis 100 Gew.-% und gegebenenfalls Z2 ein Additiv ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Alkalimetallcarbonat, Erdalkalimetallcarbonat, Alkalimetall- oder Erdalklimetalltripolyphosphat ($Na_5P_3O_{10}$), Alkalimetall- oder Erdalkalimetallsulfit, -disulfit oder -sulfat, Dextrose und Komplexbildner in einer Gesamtmenge im Bereich von 0,0001 bis 40 Gew.-%, worin man die Komponenten Z1 und gegebenenfalls Z2 in festem und/oder trockenen oder in einem Lösungsmittel gelösten oder suspendierten Zustand mit mindestens einer der folgenden Verbindungen V in festem und/oder trockenen oder in einem Lösungsmittel gelösten oder suspendierten Zustand in Berührung bringt, wobei die Verbindungen V ausgewählt werden aus der Gruppe bestehend aus: (a) Oxiden der Alkalimetalle Lithium, Natrium, Kalium, Rubidium, Cäsium, oder des Magnesiums, (b) Natriumtetrahydroborat ($NaBH_4$), (c) wasserfreies Kupfer(ll)sulfat ($Cu(SO_4)$), Phosphorpentoxid und (d) basische Aminosäuren Arginin, Lysin, Histidin, dadurch gekennzeichnet, dass das Lösungsmittel für Z1, gegebenenfalls Z2 und V praktisch wasserfrei ist.

WO 2016/173884 A1

Stabilisierung von Natriumdithionit mit diversen Additiven

Beschreibung

Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zur Verminderung oder Verhinderung der Zersetzung einer Zusammensetzung Z enthaltend ein Salz der dithionigen Säure und ein Salz der dithionigen Säure enthaltende Zusammensetzungen Z, jeweils wie in den Ansprüchen definiert.

Es ist bekannt, dass sich beispielsweise Natriumdithionit ($Na_2S_2O_4$) oder Produkte die beispielsweise Natriumdithionit ($Na_2S_2O_4$) enthalten bei höherer Temperatur von ca. 80 °C und/oder der Anwesenheit von Wasser oder Protonensäuren spontan und heftig zersetzen können, wobei unter anderem Schwefeldioxid freigesetzt wird was auch sicherheitstechnisch nicht erwünscht ist. Auch bei Umgebungstemperatur von ca. 20 °C kann eine langsame Zersetzung von beispielsweise Natriumdithionit stattfinden, was sich beispielsweise durch unerwünschten Schwefeldioxidgeruch von geöffneten Gebinden eines Natriumdithionit-haltigen Handelsprodukts bemerkbar machen kann. Als Konsequenz der genannten Zersetzung sinkt üblicherweise der Dithionitgehalt des Produktes und damit in der Regel auch dessen Qualität, beispielsweise Reduktionskraft. Außerdem kann es zu Verbackungen und Verklumpungen des Produkts kommen, die eine Dosierung bei der Weiterverarbeitung erschweren. Es ist auch möglich, dass sich bei der Zersetzungsreaktion des Salzes der dithionigen Säure und/oder eines diesem zugesetzten Additives (beispielsweise Soda) Gase bilden die zum Druckaufbau in den verschlossenen Gebinden, die beispielsweise Natriumdithionit ($Na_2S_2O_4$) enthalten, führt. Alle diese nachteiligen Effekte können gemeinsam oder unabhängig voneinander auftreten.

Um diese Nachteile abzustellen oder zumindest zu vermindern, wurde bereits vorgeschlagen insbesondere Natriumdithionit diverse Stoffe, beispielsweise Bariumoxid oder Calciumoxid, zuzusetzen, wie zum Beispiel in US 5,296,210 (Hoechst Celanese Corporation), Spalte 1, Zeile 51 bis Spalte 2, Zeile 58 und der darin genannten Literatur zu entnehmen ist.

Das Problem der Zersetzungsneigung und der damit üblicherweise verbundenen, oben beschriebenen Verbackungs-, Geruchs- und Druckaufbauproblematik der im Stand der Technik genannten Dithionite ist nach wie vor noch nicht optimal gelöst, so dass hier noch Raum für Verbesserungen ist.

Der vorliegenden Erfindung liegt daher die Aufgabe zugrunde, gegen Zersetzung stabilere Salze der dithionigen Säure, insbesondere Natriumdithionit, zur Verfügung zu stellen, so dass beispielsweise dithionithaltige Produkte ohne signifikanten Abbau des Dithionit-Wirkstoffgehalts längere Zeit und/oder unter erhöhter Temperatur und/oder Luftfeuchtigkeit sicherer transportiert und/oder gelagert werden können und die oben beschriebenen Verbackungs-, Geruchs- und Druckaufbauprobleme zumindest zum Teil reduziert oder beseitigt werden.

Die Aufgabe wurde mit dem vorliegenden Verfahren und der vorliegenden Zusammensetzung gelöst.

Salze Z1 der dithionigen Säure ($H_2S_2O_4$) – die Säure selbst wurde bisher noch nicht isoliert - sind hierin alle Metallsalze oder substituierten (NR_4^+) oder unsubstituierten (NH_4^+) Ammoniumsalze dieser Säure, beispielsweise die Alkalimetallsalze, Erdalkalimetallsalze, Salze der Metalle der Gruppe 12 des Periodensystems der Elemente, sowie Ammonium (NH_4^+)- Salze.

Bevorzugte Salze der dithionigen Säure Z1 sind hierin Natriumdithionit ($Na_2S_2O_4$), Kaliumdithionit ($K_2S_2O_4$), Calciumdithionit (CaS_2O_4), Zinkdithionit (ZnS_2O_4), Ammoniumdithionit ($(NH_4)_2S_2O_4$), ganz besonders bevorzugt ist Natriumdithionit ($Na_2S_2O_4$). Diese und andere Dithionite werden in der Fachwelt und hierin auch als „Hydrosulfit(e)“ bezeichnet.

Salze der dithionigen Säure Z1, inklusive der oben bevorzugten, umfassen die reine Verbindung, besonders bevorzugt reines Natriumdithionit ($Na_2S_2O_4$), aber auch Zusammensetzungen enthaltend ein Salz der dithionigen Säure, besonders bevorzugt Natriumdithionit ($Na_2S_2O_4$), welche weitere Nebenbestandteile einzeln oder in beliebiger Kombination enthalten können, zum Beispiel Wasser, auch in Form von Kristallwasser, beispielsweise Natriumdithionit-Dihydrat $Na_2S_2O_4 \times 2\ H_2O$, Alkohole, Sulfite ($SO_3^{2-}$), Disulfite ($S_2O_5^{2-}$), Thiosulfate ($S_2O_3^{2-}$), Formiate ($HCOO^-$) und weitere schwefelhaltige, organische und anorganische Komponenten, wobei die Gesamtmenge dieser Nebenbestandeile üblicherweise im Bereich von 0,0001 bis 20 Gew.-%, bezogen auf die Komponente Z1, liegt. Die genannten Nebenbestandteile sind üblicherweise, insbesondere für den Fall des Natriumdithionits, das Resultat des Herstellprozesses für das Salz der dithionigen Säure.

Ein besonders bevorzugtes Salz der dithionigen Säure hierin ist das Natriumdithionit ($Na_2S_2O_4$) bzw. $Na_2S_2O_4 \times 2\ H_2O$, das beispielsweise in Ullmann’s Encyclopedie of Industrial Chemistry, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim, 20102, Seiten 701 bis 704 (DOI: 10.1002/14356007.a25_477), hierin mit „Ullmann“ bezeichnet, beschrieben wird und beispielsweise als Natriumdithionit-Produkt von BASF SE unter den Namen Blankit® oder Blankit®S in den Handel gebracht wird.

Natriumdithionit kann auf diversen Wegen kommerziell hergestellt werden, beispielsweise mit dem sogenannten Formiatverfahren. Näheres siehe in Ullmann, DE 1592013 A oder DE 27 03 282 A.

Die Zusammensetzung Z enthält das wie oben, inklusive aller Ausführungsformen, beschriebene Salz der dithionigen Säure Z1, insbesondere Natriumdithionit, in einer Menge im Bereich von 50 bis 100 Gew.-%, vorzugsweise im Bereich von 70 bis 95 Gew.-%, jeweils bezogen auf die Zusammensetzung Z.

Die Zusammensetzung Z kann darüber hinaus ein Additiv Z2, enthalten, vorzugsweise ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Alkalimetallcarbonat, Erdalkalimetallcarbonat, besonders bevorzugt praktisch kristallwasserfreies Natriumcarbonat (Na_2CO_3), Alkalimetall- oder Erdalkalimetalltripolyphosphat ($Na_5P_3O_{10}$), Alkalimetall- oder Erdalkalimetallsulfit, -disulfit oder -sulfat, Dextrose, Komplexbildner beispielsweise Ethylendiamintetraessigsäure ($C_{10}H_{16}N_2O_8$) oder ihre Salze oder Nitrilotriessigsäure ($C_6H_9NO_6$) oder ihre Salze in einer Gesamtmenge im Bereich

von 0,0001 bis 40 Gew.-%, vorzugsweise 0,0001 bis 10 Gew.-%, besonders bevorzugt 1 bis 5 Gew.-%, jeweils bezogen auf die Zusammensetzung Z.

Die Verbindungen V werden ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus:

(a) Oxiden der Alkalimetalle Lithium, Natrium, Kalium, Rubidium, Cäsium, wie Li_2O, Na_2O, K_2O oder des Magnesiums, wie MgO, vorzugsweise Lithiumoxid Li_2O, Natriumoxid Na_2O, Magnesiumoxid MgO;
(b) Natriumtetrahydroborat ($NaBH_4$);
(c) wasserfreies Kupfer(II)sulfat ($Cu(SO_4)$), Phosphorpentoxid und
(d) Basische Aminosäuren Arginin, Lysin, Histidin, vorzugsweise Arginin, Lysin.

Die Summe der die Zusammensetzung Z bildenden Komponenten ist 100 %.

Eine Ausführungsform (I) der Zusammensetzungen Z, besonders bevorzugt enthaltend Natriumdithionit Z1, enthält kein Additiv Z2.

Eine weitere Ausführungsform (II) der Zusammensetzungen Z, besonders bevorzugt enthaltend Natriumdithionit Z1, enthält ein Additiv Z2, vorzugsweise ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Alkalimetall- oder Erdalkalimetallcarbonat, besonders bevorzugt praktisch kristallwasserfreies Natriumcarbonat (Na_2CO_3), Alkalimetall- oder Erdalklimetalltrispolyphosphat ($Na_5P_3O_{10}$), Alkalimetall- oder Erdalkalimetallsulfit, -disulfit oder -sulfat, Dextrose, Komplexbildner wie beispielsweise Ethylendiamintetraessigsäure ($C_{10}H_{16}N_2O_8$) oder ihre Salze oder Nitrilotriessigsäure ($C_6H_9NO_6$) oder ihre Salze in einer Gesamtmenge im Bereich von 0,0001 bis 40 Gew.-%, vorzugsweise 0,0001 bis 10 Gew.-%, besonders bevorzugt 1 bis 5 Gew.-%, jeweils bezogen auf die Zusammensetzung Z.

Eine weitere Ausführungsform (III) der Zusammensetzungen Z, besonders bevorzugt enthaltend Natriumdithionit Z1, enthält die Verbindungen V ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus: (a) Oxiden der Alkalimetalle Lithium, Natrium, Kalium, Rubidium, Cäsium, wie Li_2O, Na_2O, K_2O oder des Magnesiums wie MgO, vorzugsweise Lithiumoxid Li_2O, Natriumoxid Na_2O, Magnesiumoxid MgO; (b) Natriumtetrahydroborat ($NaBH_4$); (c) wasserfreies Kupfer(II)sulfat ($Cu(SO_4)$), Phosphorpentoxid und(d) basische Aminosäuren Arginin, Lysin, Histidin, vorzugsweise Arginin, Lysin, besonders bevorzugt Magnesiumoxid MgO, Natriumtetrahydroborat ($NaBH_4$) in einer Gesamtmenge im Bereich von 0,01 bis 0,9 Gew.-%, außer für $NaBH_4$ welches auch in einer Gesamtmenge im Bereich von 0,01 bis 5 Gew.-% enthalten sein kann.

Eine weitere Ausführungsform (IV) der Zusammensetzungen Z, besonders bevorzugt enthaltend Natriumdithionit Z1, stellt die Kombination der obigen Ausführungsformen (I) und/oder (II) mit der Ausführungsform (III) dar.

Die Zusammensetzung Z erhält man in der Regel, indem man die Komponenten Z1 und gegebenenfalls Z2, wie oben inklusive aller Ausführungsformen definiert, in festem und/oder trockenen Zustand oder in einem Lösungsmittel gelösten oder suspendierten Zustand mit mindestens

einer der oben inklusive aller Ausführungsformen definierten Verbindungen V in festem und/oder trockenen Zustand oder in einem Lösungsmittel gelösten oder suspendierten Zustand in Berührung bringt.

Die Komponente Z1, besonders bevorzugt Natriumdithionit, kann mit den bekannten Verfahren, vorzugsweise mit dem Formiatverfahren, wie beispielsweise in Ullmann beschrieben, erhalten werden.

Lösungs- oder Suspendiermittel für die oben inklusive aller Ausführungsformen definierten Komponeten Z1, Z2 und V sind praktisch wasserfrei, vorzugsweise enthalten sie weniger als 1000 Gew.-ppm, besonders bevorzugt weniger als 100 Gew.-ppm Wasser.

Gut geeignete derartige Lösungsmittel sind üblicherweise jene, welche die Komponeten Z1, Z2 und V unter gewöhlichen Bedingungen, beispielsweise bei ca. 20 bis 50 °C chemisch nicht zersetzen und/oder solche, die mit Wasser mischbar sind, wie offenkettige C_2- bis C_{10}-Ether, beispielsweise Diethylether, cyclische C_4- bis C_{10}-Ether wie Tetrahydrofuran, aliphatische C_1- bis C_6-Alkohole, besonders bevorzugt Methanol, Ethanol, die Isomeren des Propanols sowie des Butanols, besonders bevorzugt Ethanol und Methanol, ganz besonders bevorzugt Methanol oder auch oder cycloaliphatische C_5- bis C_8-Alkohole, wie cyclo-Hexanol.

In einem gut geeigneten Verfahren kann der nach der Synthese des Dithionits Z1, vorzugsweise des via Formiatverfahrens gewonnenen Natriumdithionits Z1, erhältliche Filterkuchen, vorzugsweise möglichst von Wasser befreit, mit einer Suspension einer der oben inklusive aller Ausführungsformen definierten Verbindungen V, in gelöstem oder vorzugsweise suspendierten Zustand in Berührung gebracht werden. Dies geschieht üblicherweise bei Umgebungstemperatur, beispielsweise 15 bis 30 °C und Normaldruck von ca. 1 atm (abs.). Es können aber auch höhere oder tiefere Temperaturen und/oder Drücke angewendet werden.

In einem weiteren gut geeigneten Verfahren wird das nach der Synthese des Dithionits Z1, vorzugsweise des via Formiatverfahrens gewonnenen Natriumdithionits Z1, erhältliche noch lösungsmittelfeuchte Produkt mit üblichen Methoden, vorzugsweise auch unter vermindertem Druck, getrocknet und dann mit einer der oben inklusive aller Ausführungsformen definierten Verbindungen V, in festem und/oder trockenen Zustand in Berührung gebracht. Dies geschieht üblicherweise bei Umgebungstemperatur, beispielsweise 15 bis 30 °C und Normaldruck von ca. 1 atm (abs.). Es können aber auch höhere oder niedrigere Temperaturen und/oder Drücke angewendet werden.

Der feste Zustand ist hierin im Allgemeinen der Zustand, in welchem die oben inklusive aller Ausführungsformen definierten Verbindungen V nicht flüssig oder pastös sondern rieselfähig sind, wobei sie in der Regel als Pulver oder Granulat, zum Beispiel mit einem mittleren Teilchendurchmesser im Bereich von 0,1 bis 10 mm, vorliegen.

Der trockene Zustand ist im Allgemeinen der Zustand, in welchem die oben inklusive aller Ausführungsformen definierten Verbindungen V praktisch kein Suspendier- oder Lösungsmittel mehr enthalten, vorzugsweise enthalten sie in diesem Zustand weniger als 1 Gew.-% Lösungs-

oder Suspendiermittel, beispielsweise organische Lösungsmittel wie Carbonsäuren, Alkohole und/oder Wasser.

Nach derzeitigem Kenntnisstand ist die Reihenfolge des Inberührungbringens der Komponenten Z1, gegebenenfalls Z2 und V nicht kritisch. So kann beispielsweise Komponente V zu Z1 und gegebenenfalls Z2 gegeben werden, aber auch die umgekehrte Reihenfolge ist möglich.

Das Inberührungbringen der Komponenten Z1, gegebenenfalls Z2 und V kann auf mannigfaltige und übliche Weise geschehen, wie schlichtes Zugeben einer oder mehrerer Komponenten aus Z1, Z2 und V zu der/den jeweiligen anderen Komponenten oder es kann ein Mischen in oder mit den hierfür üblicherweise verwendeten Vorrichtungen sein, zum Beispiel eine Rüttelrinne oder ein Mischer diversen Typs, was in der Regel zu einem gleichmäßigen Verteilen der Komponeten Z1, Z2 und V in der Zusammensetzung Z führt.

Das Inberührungbringen der Komponenten Z1, gegebenenfalls Z2 und V in Lösung oder Suspension kann ebenfalls auf mannigfaltige und übliche Weise geschehen, beispielsweise durch Aufsprühen oder in einem Filter.

Das Inberührungbringen der Komponenten Z1, gegebenenfalls Z2 und V kann aber auch darin bestehen, dass man die Komponente V, beispielsweise vor, während oder vorzugsweise nach Abfüllen der Komponenten Z1 und gegebenenfalls Z2 in Gefäße, zum Beispiel Transportgefäße wie Fässer, Intermediate Bulk Container (IBC), auf die Oberfläche der Mischung von Z1 und gegebenenfalls Z2 flächendeckend oder nur einen Teil der Oberfläche deckend schichtet. Die vorgenannte Schichtung der Komponente V kann dann vorzugsweise so geschehen, dass man die Schicht von V ohne größeren Aufwand wieder entfernen kann; hierzu kann beispielsweise zwischen der Mischung aus Z1 und gegebenfalls Z2 und der Schicht V ein gegenüber Z1, gegebenenfalls Z2 und V inertes Material platziert werden, welches gas- und feuchtigkeitsdurchlässig ist aber V von Z1 und gegebenenfalls Z2 wirksam separiert, beispielsweise eine poröse Metall- oder Polymerfolieo oder Papier, Vlies, Textil.

Das Inberührungbringen der Komponenten Z1, gegebenenfalls Z2 und V kann aber auch darin bestehen, dass man die Komponente V, nicht mit den restlichen Komponenten innig vermischt sondern getrennt von den restlichen Komponenten unterbringt, zum Beispiel abgefüllt in vorzugsweise kleinen Gebinden aus gegenüber Z1, gegebenenfalls Z2 und V inertem Material welches gas- und feuchtigkeitsdurchlässig ist, beispielsweise Beutel aus poröser Metall oder Polymerfolie, oder Papier, Vlies, Textil beispielsweise vor, während oder vorzugsweise nach Abfüllen der Komponenten Z1 und gegebenfalls Z2 in Gefäße, zum Beispiel Transportgefäße wie Fässer, Intermediate Bulk Container (IBC), in, unter oder auf der Mischung von Z1 und gegebebenfalls Z2 plaziert.

Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist auch ein Salz der dithionigen Säure Z1, vorzugsweise Natriumdithionit, enthaltende Zusammensetzung Z, wie hierin inklusive aller Ausführungsformen definiert, erhältlich nach einem wie hierin beschriebenen Verfahren.

Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist auch die Verwendung von mindestens einer der folgenden Verbindungen V ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus: (a) Oxiden der Alkalimetalle Lithium, Natrium, Kalium, Rubidium, Cäsium, wie Li_2O, Na_2O, K_2O oder des Magnesiums wie MgO, (b) Natriumtetrahydroborat ($NaBH_4$), (c) wasserfreies Kupfer(II)sulfat ($Cu(SO_4)$), Phosphorpentoxid und (d) basische Aminosäuren Arginin, Lysin, Histidin zur Verminderung oder Verhinderung der Zersetzung einer Zusammensetzung Z enthaltend Z1 ein Salz der dithionigen Säure in einer Menge im Bereich von 50 bis 100 Gew.-% und gegebenenfalls Z2 ein Additiv ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Alkalimetallcarbonat, Erdalkalimetallcarbonat, Alkalimetall- oder Erdalklimetalltripolyphosphat ($Na_5P_3O_{10}$), Alkalimetall- oder Erdalkalimetallsulfit, -disulfit oder -sulfat, Dextrose und Komplexbildner in einer Gesamtmenge im Bereich von 0,0001 bis 40 Gew.-%.

Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist auch die Verwendung der hierin inklusive aller Ausführungsformen definierten,Zusammensetzung Z zur Bleiche und Entfärbung von Zellstoff oder von Fasern zur Papierherstellung, von Holz, zur Färbung von Textilien oder zur Textilfarbenherstellung.

Das erfindungsgemäße Verfahren liefert eine erfindungsgemäße Zusammensetzung Z, welche sich durch signifikant geringere Zersetzungsneigung, bestimmt mit der in den Beispielen beschriebenen Methode, und daraus resultierende erhöhte Lager- und Transportstabilität auszeichnet. Auch nach längerer Lagerzeit, vorzugsweise bei Temperaturen unter 60°C, von beispielsweise 2 bis 4 Jahren der erfindungsgemäßen Zusammensetzung Z ist deren Wirkstoffgehalt an Z1 üblicherweise um höchsten 2 Gew.-% im Vergleich mit dem Ausgangsgehalt gesunken.

Die erfindungsgemäße Zusammensetzung Z eignet sich gut zur Verwendung in der Holzwerkstoff- oder Zellstoffindustrie, beispielsweise zur Bleiche, in der Papierindustrie und bei der Herstellung von Textilfarbstoffen oder dem Färben von Textilien.

Beispiele

Die quantitative Bestimmung des Natiumdithionitgehalts geschah jeweils iodometrisch.

Beispiel 1a:

45 g Natriumdithionit (Produkt Hydrosulfit F der BASF SE) enthaltend 2 bis 4 Gew.-% Natriumcarbonat (wasserfrei) wurden bei Raumtemperatur und geringer Luftfeuchtigkeit mit der Komponente V trocken als Feststoff, gemäß Angaben in der folgenden Tabelle 1, vermischt und im mit einem gegen Überdruck gesicherten Septum verschlossenen Ampullenfläschchen 7 Tage bei 65 °C getempert. Danach wurde der Natriumdithionitgehalt der getemperten Mischung bestimmt sowie deren Rieselfähigkeit durch Ausschütten der getemperten Mischung aus dem jeweiligen Ampullenfläschchen beurteilt. Der Rieselfähigkeit wurden Werte von 0 (völlig verbacken) bis 100 (sofort rieselfähig) zugeordnet. Die Gew.-%-Angaben in der Tabelle 1a beziehen sich auf die Gesamtmischung.

Tabelle 1a

Komponente V	[Gew.-%] Komponente V	Natriumdithionit [Gew.-%]	Rieselfähigkeit
-	-	60-72	20-40
Magnesiumoxid MgO	1	76	80
Natriumoxid Na_2O	0,5	82	100
Lithiumoxid Li_2O	1	78	90
Lithiumoxid Li_2O	0,5	77	90
Natriumborhydrit $NaBH_4$	1	91	90
Phosphorpentoxid	1	82	90
Kupfer(II)sulfat ($CuSO_4$) wasser-frei	2	83	100
Arginin	1	84	95
Lysin	1	82	90

Beispiel 1b

Es wurde wie in Beispiel 1a gearbeitet, allerdings enthielt das Natriumdithionit-Produkt weniger als 1 Gew.-% Natriumcarbonat (wasserfrei). Die Ergebnisse sind in Tabelle 1b dargestellt. Die Gew.-%-Angaben in der Tabelle 1b beziehen sich auf die Gesamtmischung.

Tabelle 1b

Komponente V	[Gew.-%] Komponente V	Natriumdithionit [Gew.-%]	Rieselfähigkeit
Phosphorpentoxid	1	80	90

Beispiel 2:

50 g Natriumdithionit (Produkt Hydrosulfit F der BASF SE) enthaltend 0,8 Gew.-% Natriumcarbonat (wasserfrei) wurden bei Raumtemperatur mit der Komponente V trocken als Feststoff, gemäß Angaben in der folgenden Tabelle 4, vermischt und in 100 ml verschließbare Schottglasflaschen gefüllt. In den Flaschenhals wurde jeweils ein Kunststoffschwamm, getränkt mit 0,5 ml Wasser, eingesetzt und dann die Schottglasflasche mit dem Schraubdeckel dicht verschlossen und 7 Tage bei 30 °C (Trockenschrank) gelagert. Danach wurde der Natriumdithionitgehalt bestimmt sowie die Rieselfähigkeit durch Ausschütten der getemperten Mischung aus der jeweiligen Schottglasflasche beurteilt. Der Rieselfähigkeit wurden Werte von 0 (völlig verbacken) bis 100 (sofort rieselfähig) zugeordnet. Die Gew.-%-Angaben in der Tabelle 1b beziehen sich auf die Gesamtmischung.

Tabelle 2

[Gew.-%] Komponente V	Komponente V	Natriumdithionit [Gew.-%]	Rieselfähigkeit
1	Phosphorpentoxid	78	50
1	L-Arginin	86	80

Ansprüche

1. Verfahren zur Verminderung oder Verhinderung der Zersetzung einer Zusammensetzung Z enthaltend Z1 ein Salz der dithionigen Säure in einer Menge im Bereich von 50 bis 100 Gew.-% und gegebenenfalls Z2 ein Additiv ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Alkalimetallcarbonat, Erdalkalimetallcarbonat, Alkalimetall- oder Erdalklimetalltripolyphosphat ($Na_5P_3O_{10}$), Alkalimetall- oder Erdalkalimetallsulfit, -disulfit oder -sulfat, Dextrose und Komplexbildner in einer Gesamtmenge im Bereich von 0,0001 bis 40 Gew.-%, worin man die Komponenten Z1 und gegebenenfalls Z2 in festem und/oder trockenen oder in einem Lösungsmittel gelösten oder suspendierten Zustand mit mindestens einer der folgenden Verbindungen V in festem und/oder trockenen oder in einem Lösungsmittel gelösten oder suspendierten Zustand in Berührung bringt, wobei die Verbindungen V ausgewählt werden aus der Gruppe bestehend aus: (a) Oxiden der Alkalimetalle Lithium, Natrium, Kalium, Rubidium, Cäsium, oder des Magnesiums, (b) Natriumtetrahydroborat ($NaBH_4$), (c) wasserfreies Kupfer(II)sulfat ($Cu(SO_4)$), Phosphorpentoxid und (d) basische Aminosäuren Arginin, Lysin, Histidin, dadurch gekennzeichnet, dass das Lösungsmittel für Z1, gegebenenfalls Z2 und V praktisch wasserfrei ist.

2. Verfahren wie in Anspruch 1 definiert, dadurch gekennzeichnet, dass das Salz der dithionigen Säure Z1 Natriumdithionit ist.

3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass die Verbindung V in einer Gesamtmenge im Bereich von 0,01 bis 0,9 Gew.-%, bezogen auf die Zusammensetzung Z verwendet wird, außer für Natriumtetrahydroborat ($NaBH_4$) welches auch in einer Gesamtmenge im Bereich von 0,01 bis 5 Gew.-% enthalten sein kann.

4. Ein Salz der dithionigen Säure Z1 enthaltende Zusammensetzung Z, erhältlich nach einem Verfahren wie in den Ansprüchen 1 bis 3 definiert.

5. Verwendung von mindestens einer der folgenden Verbindungen V ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus: (a) Oxiden der Alkalimetalle Lithium, Natrium, Kalium, Rubidium, Cäsium, oder des Magnesiums; (b) Natriumtetrahydroborat ($NaBH_4$), (c) wasserfreies Kupfer(II)sulfat ($Cu(SO_4)$), Phosphorpentoxid und (d) Basische Aminosäuren Arginin, Lysin, Histidin zur Verminderung oder Verhinderung der Zersetzung einer Zusammensetzung Z enthaltend Z1 ein Salz der dithionigen Säure in einer Menge im Bereich von 50 bis 100 Gew.-% und gegebenenfalls Z2 ein Additiv ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Alkalimetallcarbonat, Erdalkalimetallcarbonat, Alkalimetall- oder Erdalklimetalltripolyphosphat ($Na_5P_3O_{10}$), Alkalimetall- oder Erdalkalimetallsulfit, -disulfit oder -sulfat, Dextrose und Komplexbildner in einer Gesamtmenge im Bereich von 0,0001 bis 40 Gew.-%..

6. Verwendung der in den Ansprüchen 1 bis 3 definierten Zusammensetzung Z zur Bleiche und Entfärbung von Zellstoff oder von Fasern zur Papierherstellung, von Holz, zur Färbung von Textilien oder zur Textilfarbenherstellung.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/EP2016/058612

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
INV. C01B17/66 D06L3/10 D21C9/10
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)
C01B D06L D21C

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, WPI Data

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	DE 21 07 959 A1 (BASF AG) 31 August 1972 (1972-08-31)	4
A	claim 1	1-3,5,6

X	DE 26 57 329 A1 (DIAMOND SHAMROCK CORP) 30 June 1977 (1977-06-30)	4
A	claims 1-5,11	1-3,5,6

A	US 3 669 895 A (SHASTRI SHIRI) 13 June 1972 (1972-06-13) claims 1-11 example 1	1-6

A	DE 20 41 566 A1 (BASF AG) 24 February 1972 (1972-02-24) claims 1-7	1-6

☐ 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	Date of mailing of the international search report
7 June 2016	14/06/2016

Name and mailing address of the ISA/	Authorized officer
European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Fax: (+31-70) 340-3016	Gerwann, Jochen

1

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No
PCT/EP2016/058612

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
DE 2107959 A1	31-08-1972	CA 982305 A	27-01-1976
		DE 2107959 A1	31-08-1972
		FI 52700 B	01-08-1977
		GB 1374029 A	13-11-1974
		NO 134847 B	13-09-1976
		SE 379186 B	29-09-1975
		US 3819807 A	25-06-1974
DE 2657329 A1	30-06-1977	DE 2657329 A1	30-06-1977
		FR 2335595 A2	15-07-1977
		IT 1076000 B	22-04-1985
		JP S5289594 A	27-07-1977
		NL 7614072 A	21-06-1977
US 3669895 A	13-06-1972	NONE	
DE 2041566 A1	24-02-1972	NONE	

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen
PCT/EP2016/058612

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES
INV. C01B17/66 D06L3/10 D21C9/10
ADD.

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

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)
C01B D06L D21C

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, WPI Data

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	DE 21 07 959 A1 (BASF AG) 31. August 1972 (1972-08-31)	4
A	Anspruch 1	1-3,5,6

X	DE 26 57 329 A1 (DIAMOND SHAMROCK CORP) 30. Juni 1977 (1977-06-30)	4
A	Ansprüche 1-5,11	1-3,5,6

A	US 3 669 895 A (SHASTRI SHIRI) 13. Juni 1972 (1972-06-13) Ansprüche 1-11 Beispiel 1	1-6

A	DE 20 41 566 A1 (BASF AG) 24. Februar 1972 (1972-02-24) Ansprüche 1-7	1-6

☐ 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	Absendedatum des internationalen Recherchenberichts
7. Juni 2016	14/06/2016

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde	Bevollmächtigter Bediensteter
Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Fax: (+31-70) 340-3016	Gerwann, Jochen

1

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen
PCT/EP2016/058612

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
DE 2107959 A1	31-08-1972	CA 982305 A	27-01-1976
		DE 2107959 A1	31-08-1972
		FI 52700 B	01-08-1977
		GB 1374029 A	13-11-1974
		NO 134847 B	13-09-1976
		SE 379186 B	29-09-1975
		US 3819807 A	25-06-1974
DE 2657329 A1	30-06-1977	DE 2657329 A1	30-06-1977
		FR 2335595 A2	15-07-1977
		IT 1076000 B	22-04-1985
		JP S5289594 A	27-07-1977
		NL 7614072 A	21-06-1977
US 3669895 A	13-06-1972	KEINE	
DE 2041566 A1	24-02-1972	KEINE	