

19



Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets



11 Veröffentlichungsnummer: **0 476 257 A1**

12

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

21 Anmeldenummer: **91111718.2**

51 Int. Cl.⁵: **C11D 3/39, D06L 3/02**

22 Anmeldetag: **13.07.91**

30 Priorität: **15.09.90 DE 4029297**

43 Veröffentlichungstag der Anmeldung:
25.03.92 Patentblatt 92/13

84 Benannte Vertragsstaaten:
DE FR GB IT

71 Anmelder: **HÜLS AKTIENGESELLSCHAFT**
Patentabteilung / PB 15 - Postfach 13 20
W-4370 Marl 1(DE)

72 Erfinder: **Lüders, Harald, Dr.**
Frankensteiner Strasse 58 a
W-6100 Darmstadt-Eberstadt(DE)

54 **Aminodicarbonsäuren und deren Derivate als Stabilisatoren für die Sauerstoffbleiche bei der Textilwäsche.**

57 Verwendung von aus natürlichem Material oder biotechnologisch hergestellten Aminosäuren aus Bleichstabilisatoren.

Herkömmliche Bleichstabilisatoren besitzen eine schlechte biologische Abbaubarkeit und sind meistens sehr aufwendig herstellbar.

Es werden nunmehr Aminosäuren als Bleichstabilisatoren vorgeschlagen, die natürlich oder biotechnologisch hergestellt sind. Zum Einsatz können u. a. L-Glutaminsäure oder L-Asparaginsäure und/oder deren Bernsteinsäure- und/oder Maleinsäureamiden und/oder Monocarboxymethylaten sowohl in der Säureform als auch in der Form ihrer Alkalimetallsalze kommen.

Es wird ebenfalls ein Verfahren zur gewerblichen Textilwäsche beschrieben.

EP 0 476 257 A1

Die Erfindung betrifft chemische Verbindungen oder Stoffgemische mit der Eigenschaft, die Bleichwirkung von bleichaktiven Sauerstoff der Oxidationsstufe -1 enthaltenden Bleichmitteln bei der Textilwäsche/Textilbleiche in Gegenwart von Spuren von Schwermetallionen zu steigern.

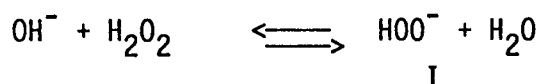
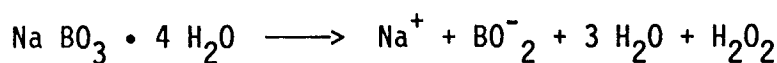
Als Bleichmittel für die Textilbleiche beim Waschen werden in West-Europa fast ausschließlich Natriumperborat oder Wasserstoffperoxid eingesetzt, die neben den Tensiden und anderen Wirkstoffen während des Waschvorganges zur Schmutzablösung und Gewebeaufhellung beitragen sollen. Zu typischen An-

schmutzungen, die ohne Bleichmittel kaum zu entfernen sind, zählen z. B. rote und blaue Anthocyanfarbstoffe des Obstes, Curcuma-Farbstoffe aus Curry und Senf, braune Gerbstoffe des Tees, Huminsäuren von Kaffee, Tee, Kakao sowie carotinoide Farbstoffe aus Möhren und Tomaten.

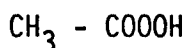
Die prinzipielle Wirkungsweise der Bleichmittel umfaßt die chemische Sättigung delokalisierter Doppelbindungssysteme der farbigen Verschmutzungen durch Hydroxilierung und ihre anschließende oxidative Fragmentierung zu wasserlöslichen Produkten.

Eine hohe Effektivität der Bleiche setzt einen möglichst selektiven oxidativen Angriff auf die Doppelbindungen der farbigen Verschmutzungen voraus. Damit werden gleichzeitig die in großem Überschuß vorliegenden Textilfasern vor oxidativen Schädigungen geschützt. Die chemischen Reaktionsmechanismen von effektiver Bleiche und faserschädigenden Nebenreaktionen unterscheiden sich erheblich. Hier eröffnen sich Möglichkeiten in die Wirkungsweise der Bleichmittel steuernd einzugreifen. Aus der Bearbeitung solcher Problemstellungen können als Problemlösung sogenannte Bleichsysteme resultieren.

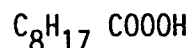
Natriumperborat bzw. Wasserstoffperoxid bilden in der alkalischen Waschflotte Peroxid-Anionen (I), die bei höheren Waschttemperaturen über etwa 70 °C bleichend wirken.



Heutzutage sind niedrigere Waschttemperaturen von 30 °C - 60 °C gebräuchlich. Daher muß das Perborat "aktiviert" werden. Man setzt Waschmitteln beispielsweise Tetraacetythyldiamin (TAED) oder Natrium-p-isononanoylbenzolsulfonat (ISO-NOBS) zu, die mit dem aus Natriumperborat entstehenden Wasserstoffperoxid unter Bildung von Persäuren, nämlich Peroxiessigsäure (II) aus TAED bzw. Peroxiisononansäure (III) aus iso-NOBS reagieren. Die Persäuren wirken schon bei niedrigen Waschttemperaturen bleichend.



II



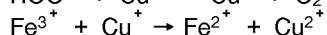
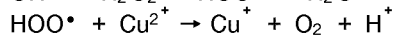
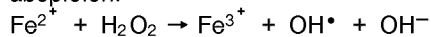
III

Die Peroxid-Anionen I greifen Doppelbindungen von farbigen Verschmutzungen nucleophil an, während sie von den Percarbonsäuren II bzw. III elektrophil attackiert werden. Die Textilfasern sind ionisch praktisch nicht oxidierbar, da sie entweder gar keine oder chemisch desaktivierte Doppelbindungen enthalten.

Obwohl dem homolytischen Zerfall des intermediär entstehenden oder direkt als Bleichmittel eingesetzten Wasserstoffperoxids in reiner Form eine hohe Aktivierungsenergiebarriere von 48 kcal/mol entgegensteht, muß diese Reaktion besonders beachtet werden.

Die Homolyse des Wasserstoffperoxids wird durch im Waschprozeß unvermeidliche Spuren von Schwermetallionen katalysiert und kann so zur Hauptreaktion werden. Hydroxyl- und Perhydroxylradikale wirken unselektiv, greifen auch gesättigte Stoffe, d. h. Textilfasern, an und bleichen deshalb schlecht.

Nach W. Trieselt, Melliand Textilberichte 1970, 1094 könnte sich beispielsweise folgende Reaktion abspielen:



Der in diesem Beispiel entstehende molekulare Sauerstoff wirkt nicht bleichend und verläßt die

Waschflotte als Gas. Die intermediären Radikale können die Fasern angreifen. Das auf Eisen- und Kupferionen bestehende Katalysatorsystem regeneriert sich ständig selbst.

J. Dannacher und W. Schlenken, Textilveredlung 25, 205 (1990) sagen allerdings, daß der Mechanismus der Textilbleiche noch nicht aufgeklärt ist.

Die Bildung von Radikalen aus Wasserstoffperoxid kann durch Maskierung der Schwermetallionen z. B. mit Komplexierungsmitteln unterdrückt werden. DE-OS 703 604 beschreibt ein Verfahren zur Stabilisierung von Perverbindungen während der Textilwäsche durch Magnesiumsilikat. Zur Stabilisierung und Faserschonung werden 0,2 % bis 1,5 % Magnesiumsilikat in Waschmitteln empfohlen.

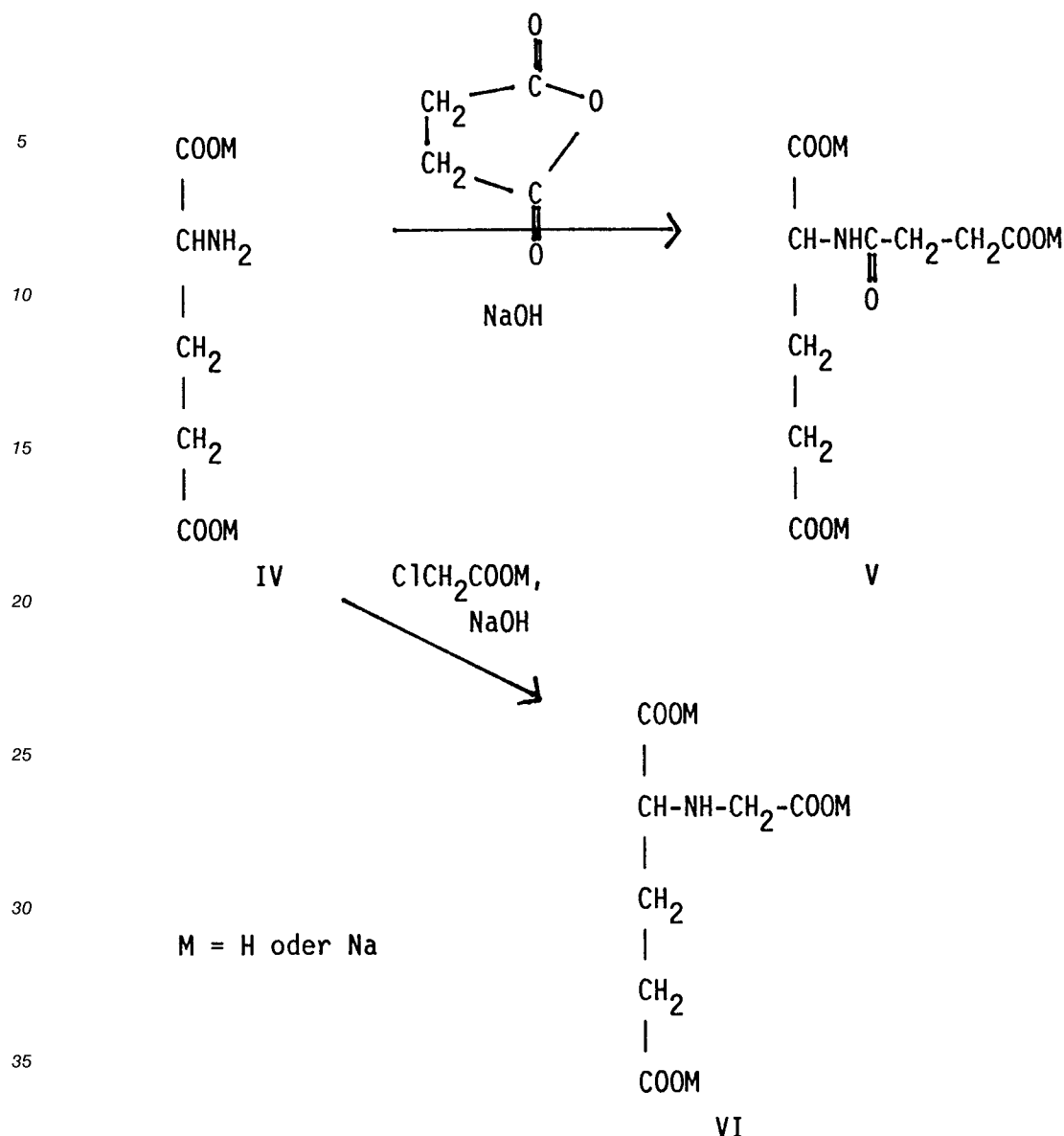
Auch heutzutage wird Magnesiumsilikat in Waschmitteln eingesetzt. Seine Wirkung wird durch Kombination mit Ethylendiamintetraacetat (EDTA) oder auch Phosphonate z. B. 1-Hydroxiethan-1,1-diphosphonsäure noch gesteigert. Die Rahmenrezepturen für pulverförmige Vollwaschmittel enthalten nach G. Jakobi und A. Löhr, Detergents and Textile Washing, VCH Verlagsgesellschaft, Weinheim 1987 S. 106, 0,2 % - 0,5 % EDTA oder Phosphonate als Stabilisatoren. G. Jakobi und M. Schwuger, Chemiker-Zeitung 99, 182 (1975) beschreiben, daß aber die biologische Abbaubarkeit von EDTA und auch 1-Hydroxiethan-1,1-diphosphonsäure unter den Bedingungen des "geschlossenen Flaschentests" als gering eingestuft werden muß. Kürzlich wurde von Ch. Gousetis et. al., Tenside Surf. Det. 27, 41 (1990) Isoserindiessigsäure als neuer, biologisch abbaubarer Komplexbildner für Wasch- und Reinigungsmittel vorgestellt. Die Herstellung von Isoserindiessigsäure ist technisch sehr aufwendig. DE-OS 23 39 888 beschreibt die Herstellung und Anwendung von N,N-Biscarboxymethyl-L-glutaminsäure als Komplexierungsmittel für Waschmittel. Bei der Herstellung dieses Produktes wird ein großer Überschuß an Chloressigsäure benötigt.

Aufgabe der vorliegenden Erfindung war es daher, neue umweltfreundliche Bleichstabilisatoren zur Verfügung zu stellen, die technisch leicht herstellbar sind.

Die Aufgabe wurde gelöst durch Verwendung von natürlichen oder biotechnologisch leicht herstellbaren Aminosäuren.

Gegenstand der Erfindung ist daher die Verwendung von aus natürlichem Material oder biotechnologisch hergestellten Aminosäuren und/oder deren Bernsteinsäureamiden und/oder deren Maleinsäureamiden und/oder deren Mono-carboxymethylaten in Säureform oder in Form ihrer Alkalimetallsalze als Bleichstabilisatoren.

Typische Vertreter sind die im Formelschema aufgeführten Substanzen L-Glutaminsäure IV, L-Glutaminsäurebernsteinsäureamid V sowie L-Glutaminsäure, N-Carboxymethyl-L-Glutaminsäure VI bzw. deren Natriumsalze:



Es wurde überraschend gefunden, daß die ungiftigen Naturprodukte L-Glutaminsäure bzw. L-Asparaginsäure sowie ihre Bernsteinsäure- oder Maleinsäureamide oder Monocarboxymethylatderivate eine hohe Wirkung als Bleichstabilisatoren bei Wasserstoffperoxid bzw. Wasserstoffperoxid-generierenden Bleichmitteln, insbesondere bei Natriumperborat, in Gegenwart von Spuren von Schwermetallionen bei der Textilwäsche besitzen. Die erfindungsgemäß eingesetzten Verbindungen sind in niedriger Konzentration von 5 - 30 mg/l, vorzugsweise 10 - 20 mg/l, in der Waschflotte wirksam. Eine weitere günstige Eigenschaft der L-Glutaminsäure bzw. L-Asparaginsäure ist ihre mittels biotechnischer Verfahren großtechnische Verfügbarkeit, die eine leichte und umweltfreundliche Herstellung gewährleistet.

Nach Römpp, Chemielexikon 9. Aufl., Bd. 2, S. 1606 (Thieme Verlag, 1990) kann L-Glutaminsäure bzw. Natrium-L-Glutamat aus Proteinhydrolysaten isoliert oder großtechnisch durch Fermentation von D-Glucose und Ammoniak erhalten werden.

Nach Römpp, Chemielexikon 9. Aufl., Bd. 1, S. 267 (Thieme Verlag, 1989) ist L-Asparaginsäure technisch durch chemische oder biotechnologische Anlagerung von Ammoniak an Malein- bzw. Fumarsäure zugänglich.

Die Derivatisierung der Aminodicarbonsäuren zu Aminotricarbonsäuren kann beispielsweise durch Umsetzungen von L-Glutaminsäure mit Chloressigsäure analog Beispiel 12 erfolgen. Die Herstellung der Bernsteinsäure- bzw. Maleinsäureamide von L-Glutaminsäure ist in den Beispielen 13 - 14 beschrieben. Als Reaktionsprodukte fallen Stoffgemische an, die analytisch spezifiziert wurden und die ohne weitere Aufarbeitung direkt als Komplexmierungsmittel verwendet wurden. Vorteilhaft ist zu bemerken, daß die Umsetzun-

gen in Wasser erfolgen, welches nach der Reaktion als Lösemittel für die Produkte dient.

Die folgenden Beispiele 1 - 11 verdeutlichen die Wirkungsweise der beanspruchten Verbindungen anhand von Waschversuchen. Zum Vergleich sind in den Versuchsreihen je ein Beispiel ohne Stabilisator und eines mit EDTA als Stabilisator durchgeführt worden.

Beispiele 1 - 6

In einer Linitest-Laborwaschmaschine werden WFK-Baumwolltestgewebe mit Rotweinschmutzung (11 x 18 cm) 30 Minuten lang bei 60 ° C in 250 ml Waschlösung gewaschen und anschließend ausgespült und getrocknet. Die Remissionsdifferenz DR wird spektralphotometrisch bei $\lambda = 560$ nm mit einem Photometer (Datacolor 3890) gegenüber einem ungewaschenen Testgewebe bestimmt (Tabelle 1).

Die Waschlösungen hatten folgende Zusammensetzung:

438 mg	Zeolith A (Wessalith P) / Cobuilder (Sokalan CP5) 9:1
81 mg	Alkylbenzolsulfonat (Marlon A)
32 mg	Fettalkoholoxethylat (Marlipal 013/100)
38 mg	Kokosseife
213 mg	Natriumsulfat
74 mg	Natronwasserglas
171 mg	Natriumperborat-tetrahydrat
24 mg	Tetraacetylenhydriamin (TAED)
9 mg	Magnesiumsilikat
2,3 mg	Stabilisator nach Tabelle 1 (außer in Beispielen 1 und 6) Leitungswasser 13° dH ad 250 ml
5 ppm	Kupfer (II)-ionen (außer in Beispiel 6).

Tabelle 1

Beispiel Nr.	Stabilisator	DR (%)
1	-	12.5
2	EDTA	18.8
3	L-Glutaminsäuremononatriumsalz	21.1
4	L-Glutaminsäuresuccinamidtrinitriumsalz	20.7
5	L-Glutaminsäuremaleinamidtrinitriumsalz	18.3
6	- (ohne Kupferionenzusatz)	18.8

Beispiele 7 - 11

In einer Haushaltswaschmaschine (Bosch V 630) werden 4 kg weißes Baumwollballastgewebe zusammen mit WFK-Baumwolltestgewebe mit Teeanschmutzung bei 60 ° Wascht Temperatur gewaschen (45 min. Hauptwaschgang und 35 min. Spülgänge). Nach Beschicken der Waschmaschine mit dem Waschgut erfolgte die Zugabe von 10 ml einer 2,7%igen Kupfer II chlorid-dihydrat-Lösung und des Waschmittels mit folgender Zusammensetzung in den zulaufenden Leitungswasserstrom (13° dH):

22,5 g	Marlon A350 (= 11.25 g Alkylbenzolsulfonat)
6,0 g	Marlipal 24/70 (Kokosfettalkoholoxethylat)
4,2 g	Edenor W35 (Pulverseife)
37,5 g	Wessalith P (Zeolith A)
6,0 g	Sokalan CP5 (Acrylsäure/Maleinsäure-Copolymerisat)
15,0 g	Soda
4,5 g	Natriummetasilikat pentahydrat
1,5 g	Carboxymethylcellulose
30,0 g	Natriumsulfatdekahydrat
0,7 g	Savinase (Enzym)
30,0 g	Natriumperborat-tetrahydrat
4,5 g	Tetraacetylenhydriamin (TAED)
0,3 g	Stabilisator nach Tabelle 2 (außer in Beispiel 7) Wasser ad 500 ml

Nach Ablauf des Waschprogramms wird das Testgewebe getrocknet und die Remissionsdifferenz DR

Spektrophotometrisch bei $\lambda = 560$ nm mit einem Photometer (Datacolor 3890) gegenüber ungewaschenem Testgewebe bestimmt. Die Werte befinden sich in Tabelle 2.

Tabelle 2

Beispiel Nr.	Stabilisator	DR (%)
7	-	10.9
8	EDTA	15.7
9	L-Glutaminsäuremononatriumsalz	17.5
10	N-Carboxymethyl-L-glutaminsäure-dinatriumsalz	17.9
11	Asparaginsäuremononatriumsalz	14.9

Beispiel 12: N-Carboxymethyl-L-glutaminsäure-dinatriumsalz

In einem Rührkolben mit Innenthermometer werden 84,55 g Mononatrium-L-glutamat in 76,2 g Wasser und 60 g 40%iger Natronlauge gelöst. Der Ansatz wird auf 70 °C erhitzt. Innerhalb 20 min. wird eine Lösung von 47,25 g Chloressigsäure in 80 g Wasser zugetropft. Schließlich werden noch 40 g 40%iger Natronlauge hinzugefügt und 3 h lang bei 70 °C nachgerührt.

Ausbeute: 388 g klare wäßrige Lösung, pH = 6,7

Wirkstoffgehalt: 32 %, NaCl 7,5 %

Beispiel 13: L-Glutaminsäurebernsteinsäureamid-trinatriumsalz

In einem Rührkolben mit Innenthermometer und Rückflußkühler werden 352 g Wasser vorgelegt, 160 g 50%ige Natronlauge hinzugefügt und darin 169 g Mononatrium-L-glutamat aufgelöst. Der Ansatz wird auf 60 °C erhitzt. Innerhalb von 3 min. werden portionsweise 100 g Bernsteinsäureanhydrid hinzugefügt. Während der Zugabe steigt die Temperatur auf 80 °C an. Schließlich wird 1 h lang bei 60 °C nachgerührt.

Ausbeute: 781 g klare wäßrige Lösung.

Nach 1-H-NMR-spektroskopischer Analyse (250 MHz, D₂O) ergibt sich die Zusammensetzung der Lösung aus der Auswertung der Integrale des 2-H der Glutaminsäure (dd, $\delta = 3,7$ ppm) bzw. des Amids (dd, $\delta = 4,1$ ppm). In diesem Falle wird ein Verhältnis L-Glutamat : Amid von 7,9 : 13,0 erhalten. Das entspricht folgender Produktverteilung in der Lösung: 195 g L-Glutaminsäurebernsteinsäureamid-trinatriumsalz, 72 g Dinatrium-L-glutamat und 61 g Dinatriumsuccinat.

Beispiel 14: L-Glutaminsäuremaleinsäureamid-trinatriumsalz

Es wird wie in Beispiel 13 verfahren mit folgenden Stoffmengen: 360 g Wasser, 160 g 50%ige Natronlauge, 169 g Mononatrium-L-glutamat und 98 g Maleinsäureanhydrid.

Ausbeute: 787 g klare wäßrige Lösung.

Aus dem Signalverhältnis von 12 : 21 ergibt sich folgende Produktverteilung in der Lösung: 198 g L-Glutaminsäuremaleinamid-trinatriumsalz, 70 g L-Glutaminsäure-dinatriumsalz und 58 g Dinatriummaleinat.

Patentansprüche

- Verwendung von aus natürlichem Material isolierten oder biotechnologisch hergestellten Aminosäuren und/oder deren Bernsteinsäure- und/oder deren Maleinsäureamiden und/oder deren Monocarboxymethylaten in Säureform oder in Form ihrer Alkalimetallsalze als Bleichstabilisatoren.
- Verwendung von natürlich oder biotechnologisch hergestellten Aminosäuren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß als Aminosäuren L-Glutamin- und/oder L-Asparaginsäure eingesetzt werden.
- Verwendung von natürlich oder biotechnologisch hergestellten Aminosäuren nach den Ansprüchen 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß die Verbindungen in Waschmitteln, die Natriumperborat enthalten, eingesetzt werden.

4. Verwendung von natürlich oder biotechnologisch hergestellten Aminosäuren nach den Ansprüchen 1 bis 3,
dadurch gekennzeichnet,
daß die Einsatzkonzentration in der Waschflotte 5 - 30 mg/l beträgt.

5

5. Verfahren zur gewerblichen Textilwäsche,
dadurch gekennzeichnet,
daß Verbindungen nach den Ansprüchen 1 oder 2 der Waschflotte zugesetzt werden und diese
während eines Bleichvorganges mit Natriumperborat und/oder Wasserstoffperoxid anwesend sind.

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55



Europäisches
Patentamt

EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

Nummer der Anmeldung

EP 91 11 1718

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE					
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betrifft Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int. Cl.5)		
X	EP-A-0 013 886 (S.C. JOHNSON & SON) * Seite 4, Zeile 10 - Seite 5, Zeile 12; Ansprüche * - - -	1,4,5	C 11 D 3/39 D 06 L 3/02		
X	CHEMICAL ABSTRACTS, Band 97, Nr. 18, November 1982, Seite 104, Zusammenfassung Nr. 146580p, Columbus, Ohio, US; & JP-A-82 59 998 (SHOWA DENKO K.K.) 10-04-1982 - - -	1			
X	CHEMICAL ABSTRACTS, Band 97, Nr. 20, November 1982, Seite 115, Zusammenfassung Nr. 164963v, Columbus, Ohio, US; & JP-A-82 60 000 (SHOWA DENKO K.K.) 10-04-1982 - - -	1			
A	FR-A-2 195 594 (PROD. ORG. DU SANTERRE - L'AIR LIQUIDE) * Ansprüche; Seite 4, Zeilen 12-26 * & DE-A-2 339 888 (Kat. D) - - - - -	1,2			
			RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (Int. Cl.5)		
			C 11 D D 06 L		
Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt					
Recherchenort Den Haag		Abschlußdatum der Recherche 30 Oktober 91	Prüfer GOLLER P.		
<table border="0"><tr><td>KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTE X: von besonderer Bedeutung allein betrachtet Y: von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer anderen Veröffentlichung derselben Kategorie A: technologischer Hintergrund O: nichtschriftliche Offenbarung P: Zwischenliteratur T: der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze</td><td>E: älteres Patentdokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmeldedatum veröffentlicht worden ist D: in der Anmeldung angeführtes Dokument L: aus anderen Gründen angeführtes Dokument ----- &: Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument</td></tr></table>				KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTE X: von besonderer Bedeutung allein betrachtet Y: von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer anderen Veröffentlichung derselben Kategorie A: technologischer Hintergrund O: nichtschriftliche Offenbarung P: Zwischenliteratur T: der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze	E: älteres Patentdokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmeldedatum veröffentlicht worden ist D: in der Anmeldung angeführtes Dokument L: aus anderen Gründen angeführtes Dokument ----- &: Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument
KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTE X: von besonderer Bedeutung allein betrachtet Y: von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer anderen Veröffentlichung derselben Kategorie A: technologischer Hintergrund O: nichtschriftliche Offenbarung P: Zwischenliteratur T: der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze	E: älteres Patentdokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmeldedatum veröffentlicht worden ist D: in der Anmeldung angeführtes Dokument L: aus anderen Gründen angeführtes Dokument ----- &: Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument				