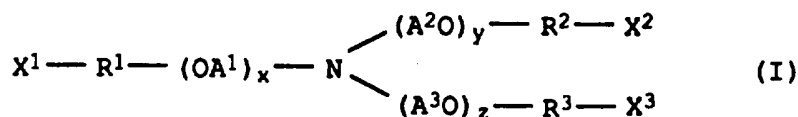


PCTWELTORGANISATION FÜR GEISTIGES EIGENTUM
Internationales BüroINTERNATIONALE ANMELDUNG VERÖFFENTLICHT NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE
INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT)

(51) Internationale Patentklassifikation ⁶ : C07C 229/16, 217/50, 227/02	A1	(11) Internationale Veröffentlichungsnummer: WO 96/22964 (43) Internationales Veröffentlichungsdatum: 1. August 1996 (01.08.96)
<p>(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP96/00169</p> <p>(22) Internationales Anmeldedatum: 17. Januar 1996 (17.01.96)</p> <p>(30) Prioritätsdaten: 195 02 294.7 26. Januar 1995 (26.01.95) DE</p> <p>(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten ausser US): BASF AKTIENGESELLSCHAFT [DE/DE]; D-67056 Ludwigshafen (DE).</p> <p>(72) Erfinder; und (75) Erfinder/Anmelder (nur für US): GREINDL, Thomas [DE/DE]; Am Tiergarten 8, D-94127 Neuburg (DE). POTTHOFF-KARL, Birgit [DE/DE]; Grünerstrasse 7, D-67061 Ludwigshafen (DE). OFTRING, Alfred [DE/DE]; Im Röhrich 49, D-67098 Bad Dürkheim (DE). FETZER, Thomas [DE/DE]; Wormser Landstrasse 144, D-67346 Speyer (DE). BAUR, Richard [DE/DE]; Nelkenstrasse 1, D-67112 Mutterstadt (DE). TRIESEL, Wolfgang [DE/DE]; Hohenzollernstrasse 53, D-76135 Karlsruhe (DE).</p> <p>(74) Gemeinsamer Vertreter: BASF AKTIENGESELLSCHAFT; D-67056 Ludwigshafen (DE).</p>	<p>(81) Bestimmungsstaaten: CA, CN, JP, US, europäisches Patent (AT, BE, CH, DE, DK, ES, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE).</p> <p>Veröffentlicht Mit internationalem Recherchenbericht. Vor Ablauf der für Änderungen der Ansprüche zugelassenen Frist. Veröffentlichung wird wiederholt falls Änderungen eintreffen.</p>	

(54) Title: USE OF TRI-ACIDS BASED ON ALKOXYLATED TERTIARY AMINES AS COMPLEX FORMERS

(54) Bezeichnung: VERWENDUNG VON TRISÄUREN AUF BASIS ALKOXYLIERTER TERTIÄRER AMINE ALS KOMPLEXBILDER

**(57) Abstract**

The invention relates to the use of tri-acids of formula (I) in which X¹ to X³ are mutually independently carboxylic acid groups of the formula COOM, sulphonic acid groups of the formula SO₃M or phosphonic acid groups of the formula PO₃M₂, in which M is hydrogen, alkaline metal, ammonium or substituted ammonium, A¹ to A³ are mutually independently 1,2 alkylene with 2 to 18 C atoms, R¹ to R³ are mutually independently C₁ to C₈ alkylene and x, y and z are mutually independently a number from 0 to 10, in which the sum x+y+z is greater than or equal to 1, as complex formers for complexing heavy metals or for the production of heavy metal complexes to alter the redox potential and as builders in washing and cleaning agents.

(57) Zusammenfassung

Verwendung von Trisäuren (I), wobei X¹ bis X³ unabhängig voneinander Carbonsäuregruppen der Formel COOM, Sulfonsäuregruppen der Formel SO₃M oder Phosphonsäuregruppen der Formel PO₃M₂ bedeuten, wobei M für Wasserstoff, Alkalimetall, Ammonium oder substituiertes Ammonium steht, A¹ bis A³ unabhängig voneinander 1,2-Alkylen mit 2 bis 18 C-Atomen bezeichnen, R¹ bis R³ unabhängig voneinander C₁- bis C₈-Alkylen bedeuten und x, y und z unabhängig voneinander für eine Zahl von 0 bis 10 stehen, wobei die Summe x+y+z größer oder gleich 1 sein muß, als Komplexbildner zur Komplexbildung von Schwermetallen oder zur Herstellung von Schwermetallkomplexen zur Veränderung des Redoxpotentials sowie als Builder in Wasch- und Reinigungsmitteln.

LEDIGLICH ZUR INFORMATION

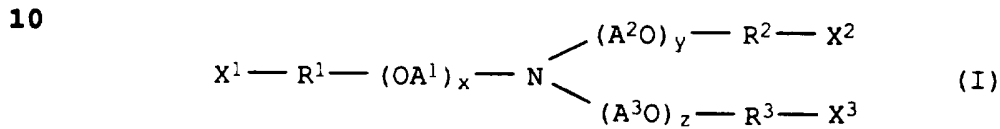
Codes zur Identifizierung von PCT-Vertragsstaaten auf den Kopfbögen der Schriften, die internationale Anmeldungen gemäss dem PCT veröffentlichen.

AM	Armenien	GB	Vereinigtes Königreich	MX	Mexiko
AT	Österreich	GE	Georgien	NE	Niger
AU	Australien	GN	Guinea	NL	Niederlande
BB	Barbados	GR	Griechenland	NO	Norwegen
BE	Belgien	HU	Ungarn	NZ	Neuseeland
BF	Burkina Faso	IE	Irland	PL	Polen
BG	Bulgarien	IT	Italien	PT	Portugal
BJ	Benin	JP	Japan	RO	Rumänien
BR	Brasilien	KE	Kenya	RU	Russische Föderation
BY	Belarus	KG	Kirgisistan	SD	Sudan
CA	Kanada	KP	Demokratische Volksrepublik Korea	SE	Schweden
CF	Zentrale Afrikanische Republik	KR	Republik Korea	SG	Singapur
CG	Kongo	KZ	Kasachstan	SI	Slowenien
CH	Schweiz	LI	Liechtenstein	SK	Slowakei
CI	Côte d'Ivoire	LK	Sri Lanka	SN	Senegal
CM	Kamerun	LR	Liberia	SZ	Swasiland
CN	China	LT	Litauen	TD	Tschad
CS	Tschechoslowakei	LU	Luxemburg	TG	Togo
CZ	Tschechische Republik	LV	Lettland	TJ	Tadschikistan
DE	Deutschland	MC	Monaco	TT	Trinidad und Tobago
DK	Dänemark	MD	Republik Moldau	UA	Ukraine
EE	Estland	MG	Madagaskar	UG	Uganda
ES	Spanien	ML	Mali	US	Vereinigte Staaten von Amerika
FI	Finnland	MN	Mongolei	UZ	Usbekistan
FR	Frankreich	MR	Mauretanien	VN	Vietnam
GA	Gabon	MW	Malawi		

Verwendung von Trisäuren auf Basis alkoxylierter tertiärer Amine als Komplexbildner

5 Beschreibung

Die vorliegende Erfindung betrifft die Verwendung von Trisäuren der allgemeinen Formel I



in der

15

X^1 bis X^3 unabhängig voneinander Carbonsäuregruppen der Formel COOM, Sulfonsäuregruppen der Formel SO_3M oder Phosphonsäuregruppen der Formel PO_3M_2 bedeuten, wobei

20 M

für Wasserstoff, Alkalimetall, Ammonium oder substituiertes Ammonium steht,

A^1 bis A^3 unabhängig voneinander 1,2-Alkylen mit 2 bis 18 C-Atomen bezeichnen,

25

R^1 bis R^3 unabhängig voneinander C_1 - bis C_8 -Alkylen bedeuten und

x , y und z unabhängig voneinander für eine Zahl von 0 bis 10 stehen, wobei die Summe $x+y+z$ größer oder gleich 1 sein

30

muß,

als Komplexbildner zur Komplexierung von Schwermetallen oder zur Herstellung von Schwermetallkomplexen zur Veränderung des Redoxpotentials sowie als Builder in Wasch- und Reinigungsmitteln.

35

Da ein Teil der Verbindungen I neue Stoffe darstellt, betrifft die Erfindung weiterhin diese neuen Stoffe. Außerdem betrifft die Erfindung Verfahren zur Herstellung der Trisäuren I sowie die Verwendung dabei auftretender Zwischenprodukte und deren Herstel-

40 lung.

Als Komplexbildner für Schwermetallionen auf den verschiedensten technischen Gebieten mit ihren teilweise stark voneinander abweichenden Anforderungs- und Problemfeldern werden üblicherweise im-

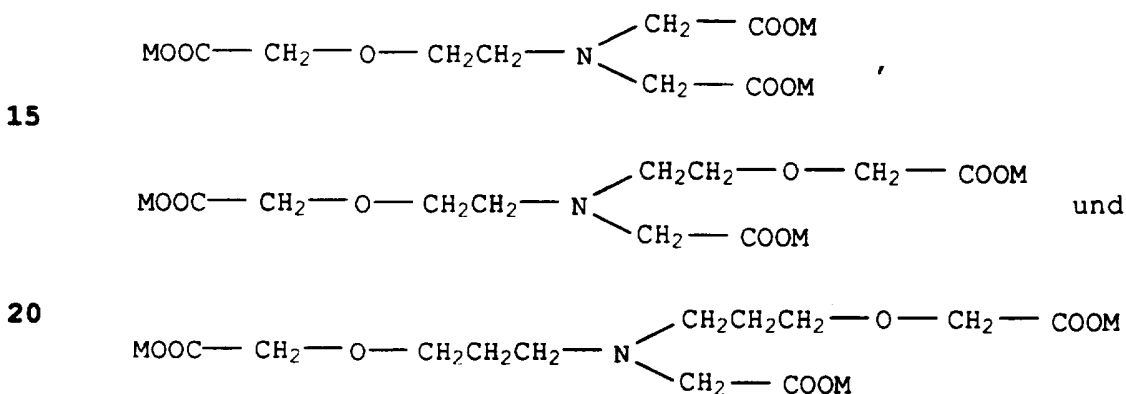
45

mer noch altbekannte und bewährte Systeme wie Polyphosphate, Nitrilotriessigsäure oder Ethylendiamintetraessigsäure eingesetzt. Diese Mittel zeigen allerdings gewisse Nachteile, prinzi-

2

pielle Schwachpunkte sind insbesondere ihr noch verbesserungsbedürftiges Schwermetall-Bindevermögen, ihre noch nicht optimale stabilisierende Wirkung in Bleichbädern und Bleichsystemen sowie ihre meist unzureichende biologische Abbaubarkeit bzw. Eliminierbarkeit.

In der US-A 2 316 636 wird ein Verfahren zur Herstellung von Aminopolycarbonsäuren und deren Salzen aus den zugrunde liegenden Alkoholaminen beschrieben. Als einzelne Aminopolycarbonsäuren werden u.a. die Verbindungen



genannt. Derartige Aminopolycarbonsäuren werden für die technischen Gebiete der Waschmittel und Waschhilfsmittel, der Wasserenthärtung, der Wasserbehandlung und der Textilbleiche empfohlen.

Aufgabe der vorliegenden Erfindung war es, Komplexbildner bereitzustellen, welche die Nachteile des Standes der Technik nicht mehr aufweisen.

Demgemäß wurde die eingangs definierte Verwendung der Trisäuren I gefunden.

35 Die beschriebenen Trisäuren I auf Basis alkoxylierter tertiärer Amine können sowohl in Form der freien Säuren (M = Wasserstoff) als auch in Form ihrer Mono-, Di- oder Trisalze (bei Carbon- oder Sulfonsäuren) bzw. Mono- bis Hexasalze (bei Phosphonsäuren) eingesetzt werden.

40 Als derartige Salze eignen sich vor allem die Natrium-, Kalium- und Ammoniumsalze, insbesondere (bei Carbon- oder Sulfonsäuren) das Trinatrium-, Trikalium- und Triammoniumsalz sowie organische Triaminsalze mit einem tertiären Stickstoffatom.

45

3

Als den organischen Aminsalzen zugrunde liegenden Basen kommen insbesondere tertiäre Amine, wie Trialkylamine mit 1 bis 4 C-Atomen im Alkyl, wie Trimethyl- und Triethylamin, und Trialkanolamine mit 2 oder 3 C-Atomen im Alkanolrest, bevorzugt Triethanolamin, Tri-n-propanolamin oder Triisopropanolamin, in Betracht.

Bevorzugt werden Trisäuren I, bei denen X^1 bis X^3 Carbonsäuregruppen der Formel COOM bedeuten.

- 10 Als 1,2-Alkylengruppen A^1 bis A^3 kommen vorzugsweise solche mit 2 bis 4 C-Atomen, insbesondere von Ethylenoxid, Propylenoxid oder Butylenoxid abgeleitete Gruppierungen, in Betracht. Vorzugsweise bezeichnen A^1 bis A^3 dabei 1,2-Ethylen oder 1,2-Propylen. A^1 bis A^3 können aber auch für größere Gruppierungen stehen, beispielsweise für von Styroloxid oder von längerkettigen Epoxiden wie Decenoxid oder Dodecenoxid abgeleitete Gruppierungen.

- 20 Als C_1 - bis C_8 -Alkylengruppen R^1 bis R^3 eignen sich vor allem lineare oder verzweigte C_1 - bis C_4 -Alkylengruppen, insbesondere jedoch Methylen, 1,1-Ethylen, 1,1-Propylen und 1,2-Ethylen.

- 25 Die Variablen x, y und z stehen vorzugsweise unabhängig voneinander für eine Zahl von 0 bis 5, insbesondere 0 bis 3. Besonders bevorzugt werden Trisäuren I, bei denen diese Variablen folgende Bedeutung haben:

- x = 1, y = 0, z = 0 oder
 x = 1, y = 1, z = 0 oder
 x = 1, y = 1, z = 1 oder
 30 x = 2, y = 0, z = 0 oder
 x = 2, y = 2, z = 0 oder
 x = 2, y = 2, z = 2

- 35 Bevorzugt werden weiterhin Trisäuren I, bei denen die Variablen X^1 bis X^3 und/oder A^1 bis A^3 und/oder R^1 bis R^3 jeweils gleich sind.

- 40 Hinsichtlich der erfindungsgemäßen Verwendung der beschriebenen Trisäuren I sind vor allem die Komplexierung und die Schwermetallkomplexe von Eisen, Kupfer, Zink und Mangan, daneben aber auch von Chrom, Cadmium, Nickel, Silber, Gold und Quecksilber von Interesse. Die Trisäuren I eignen sich darüber hinaus auch als Builder (Gerüststoff) in üblichen Wasch- und Reinigungsmitteln, insbesondere in Textilwaschmittel-Formulierungen.

- 45 Die beschriebenen Trisäuren I werden vorzugsweise als Schwermetall-Komplexbildner in Bleichbädern in der Papierindustrie, in Wasch- und Reinigungsmitteln, in kosmetischen oder pharmazeuti-

schen Formulierungen, bei der Seifenherstellung, in der Pflanzenernährung sowie zur Herstellung von Metallkomplexen zum Einsatz in galvanischen Bädern oder bei der Rauchgasentschwefelung eingesetzt. In galvanischen Bädern und bei der Rauchgasentschwefelung dienen die auf den Trisäuren I basierenden Metallkomplexe der Veränderung des Redoxpotentials der jeweiligen Metalle.

Eine weitere bevorzugte Verwendung der Trisäuren I ist die in Form der Mangan-Komplexe als Bleichaktivatoren in Wasch- und Reinigungsmitteln, insbesondere in Textilwaschmittel-Formulierungen.

Eine bevorzugte Verwendung für die Trisäuren I und ihre Salze liegt in Bleichbädern in der Papierindustrie. Hier werden Komplexbildner bei der reduktiven Bleiche, z.B. mit Natriumdithionit, oder bei der oxidativen Bleiche, z.B. mit Wasserstoffperoxid, benötigt, um die Effektivität des Bleichprozesses, d.h. den Weißgrad des Holzschliffes zu erhöhen. Die Komplexbildner dienen so zur Eliminierung von Schwermetallkationen, hauptsächlich von Eisen, Kupfer und insbesondere Mangan, die auch bei der Harzleimung mit Alaun und Natriumresinat störend durch die Bildung unlöslicher Salze wirken. Die Ablagerung von Eisen auf Papier führt zu "heißen Flecken", an denen die oxidative katalytische Zerstörung der Zellulose beginnt.

Eine typische Formulierung eines derartigen wäßrigen reduktiven Bleichbades in der Papierindustrie für Holzschliff (beispielsweise 4 % Stoffdichte) enthält 0,05 bis 0,1 Gew.-% Komplexbildner I und ca. 1 Gew.-% Natriumdithionit, jeweils bezogen auf den Holzschliff. Die Badtemperatur beträgt ca. 60°C, die Bleichzeit normalerweise 1 Stunde und der pH-Wert ca. 5,8.

Eine typische Formulierung eines derartigen wäßrigen oxidativen Bleichbades in der Papierindustrie für Holzschliff (beispielsweise 20 % Stoffdichte) enthält 0,05 bis 0,15 Gew.-% Komplexbildner I, ca. 2 Gew.-% Wasserglas, ca. 0,75 Gew.-% NaOH und ca. 1 Gew.-% H₂O₂, jeweils bezogen auf den Holzschliff. Die Badtemperatur beträgt ca. 50°C und die Bleichzeit normalerweise 2 Stunden.

In Pharmazeutika und Kosmetika werden die Trisäuren I und ihre Salze hauptsächlich deshalb eingesetzt, um die schwermetallkatalysierte Oxidation von olefinischen Doppelbindungen und damit das "Ranzigwerden" der Erzeugnisse zu verhindern.

In Seifen verhindern sie schwermetallkatalysierte oxidative Zersetzungen.

5

Als bevorzugte Verwendung werden in der Pflanzenernährung zur Behebung von Schwermetalldefiziten Kupfer-, Eisen-, Mangan- und Zink-Komplexe der Trisäuren I eingesetzt. Die Schwermetalle werden so als Chelate zugegeben, um die Ausfällung als biologisch inaktive, unlösliche Salze zu verhindern.

Eine bevorzugte Verwendung für die Trisäuren I und ihre Salze liegt in galvanischen Bändern hauptsächlich zur Maskierung von verunreinigenden Schwermetallkationen. Sie dienen hier als Ersatz für die hochtoxischen Cyanide.

Als typische Zusammensetzung eines derartigen wäßrigen galvanischen Bades zur Abscheidung von beispielsweise Kupfer, Nickel, Zink oder Gold sei das folgende Kupferbad angeführt:

15

ca. 10 g/l Kupfer(II)-sulfat-Pentahydrat

10 bis 12 g/l Formaldehyd

12 bis 15 g/l Komplexbildner I

1 bis 2 g/l eines C₁₃/C₁₅-Oxoalkohols, welcher mit 12 mol

20

Ethylenoxid und 6 mol Propylenoxid umgesetzt wurde, als Netzmittel.

Dieses Bad wird üblicherweise mit Natronlauge auf pH 13 eingestellt; es kann noch übliche Stabilisierungsmittel wie Amine oder Natriumcyanid enthalten.

Eine vorteilhafte Wirkung der Trisäuren I bzw. ihrer Salze liegt in der Bleichmittelstabilisierung, beispielsweise bei der Bleiche von Textilien, Zellstoff oder Papierstoff. Spuren von Schwermetallen wie Eisen, Kupfer und Mangan kommen in den Komponenten des Bleichbades selbst, im Wasser und im zu bleichenden Gut vor und katalysieren die Zersetzung des Bleichmittels. Die Komplexbildner I binden diese Metallionen und verhindern die unerwünschte Zersetzung des Bleichsystems während der Lagerung und bei der Anwendung. Dadurch erhöht sich die Effizienz des Bleichsystems und Schädigungen des zu bleichenden Gutes werden zurückgedrängt.

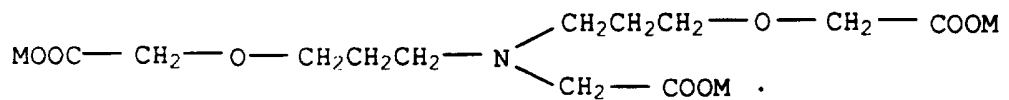
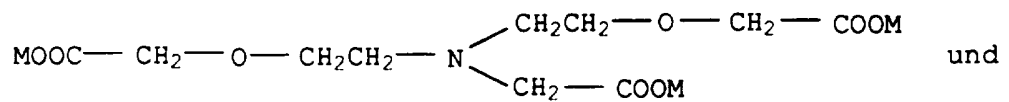
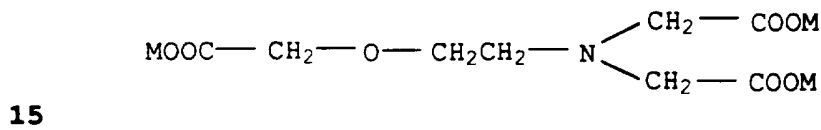
Die Trisäuren I und ihre Salze eignen sich vor allem deshalb so gut für die beschriebenen Anwendungszwecke, weil sie außerordentlich effektive Komplexbildner für Schwermetallionen, insbesondere für Eisen, Kupfer, Zink und Mangan, darstellen. Ihr Eisen-, Kupfer-, Zink- und Mangan-Bindevermögen sind außergewöhnlich hoch. Im besonderen kann durch unterschiedliche Einstellungen der Alkoxylierungsgrade x, y und z die Selektivität für einzelne Schwermetallionen gezielt gesteuert werden.

6

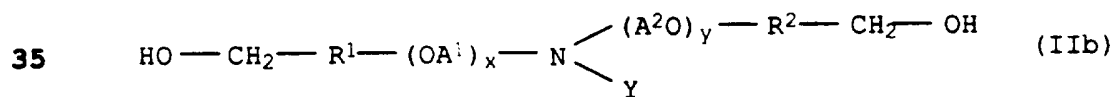
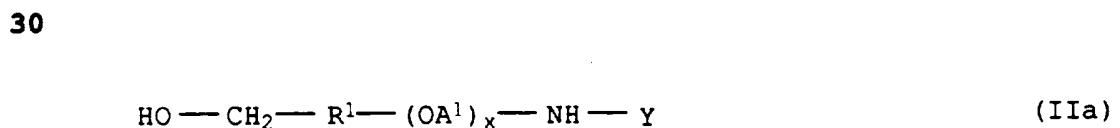
Weitere Vorteile sind ihr sehr geringes Toxizitätspotential und ihre gute biologische Abbaubarkeit. So zeigen die meisten Trisäuren I, z.B. solche mit $x=1$ oder 2 und $y=z=0$, im Zahn-Wellens-Test unter Standardbedingungen eine biologische Abbaubarkeit $> 90 \%$

5 (28-Tage-Wert), wogegen beispielsweise Ethylendiamintetraessigsäure unter gleichen Bedingungen einen Wert von $< 10 \%$ ergibt.

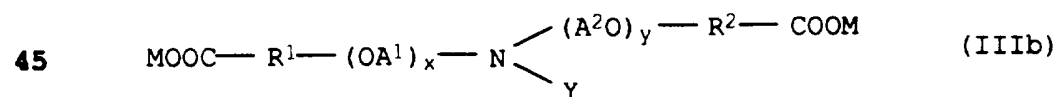
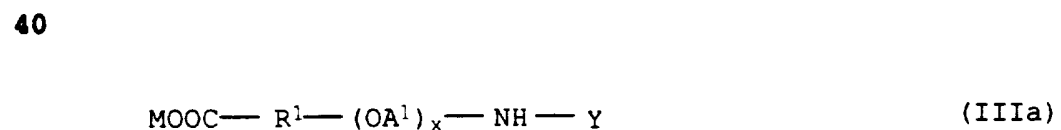
Ein Teil der Verbindungen I stellt neue Stoffe dar. Deshalb sind auch Gegenstand der vorliegenden Erfindungen Trisäuren der allgemeinen Formel I mit Ausnahme der Verbindungen



Trisäuren I, bei denen X^1 eine Carbonsäuregruppe der Formel COOM bedeutet und $x \geq 1$, $y=0$ und $z=0$ ist oder bei denen X^1 und X^2 Carbonsäuregruppen der Formel COOM bedeuten und $x \geq 1$, $y \geq 1$ und $z=0$ ist, stellt man vorteilhafterweise dadurch her, daß man Alkoholamine der allgemeinen Formel IIa oder IIb



in denen Y für eine Schutzgruppe steht, zu den entsprechenden Aminocarbonsäuren der allgemeinen Formel IIIa oder IIIb



katalytisch oxidiert, die Schutzgruppen Y abspaltet und die frei gewordene Aminogruppe durch übliche Methoden in die entsprechende N-Alkylencarbon-, -sulfon- oder -phosphonsäure-Gruppierung umwandelt.

5

Die Oxidation der Strukturen IIa bzw. IIb zu IIIa bzw. IIIb erfolgt in der Regel in flüssiger Phase mit Luft oder Sauerstoff an einem Platinmetall-Kontakt, vorzugsweise an einem Platin- oder Palladium-Kontakt, wobei sich das Edelmetall vorzugsweise auf Ak-

- 10 tivkohle als Trägermaterial befindet. Als weitere Platinmetalle können Ruthenium, Rhodium, Osmium oder Iridium verwendet werden. Es können auch Gemische verschiedener Platinmetalle eingesetzt werden. Man arbeitet hierbei üblicherweise bei Temperaturen von 20°C bis 100°C, Drücken von 0,1 bis 10 bar und im pH-Bereich von 5
- 15 bis 12; vorzugsweise arbeitet man bei 40 bis 80°C, 0,2 bis 1,0 bar und pH 8 bis 11.

Als Schutzgruppe Y wird vorzugsweise die Acetylgruppe verwendet.

Diese läßt sich beispielsweise durch Reaktion mit Acetanhydrid

- 20 einführen und alkalisch wieder abspalten. Man kann jedoch auch wie üblich amid-, imid- oder urethangeschützte Ausgangsverbindungen einsetzen.

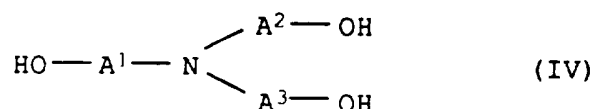
Zur Umwandlung der freien Aminogruppen in N-Alkylencarbonsäure-

- 25 Gruppierungen eignen sich insbesondere die Umsetzung mit Halogen-carbonsäuren wie Chloressigsäure, Bromessigsäure, Chlorpropionsäure oder Brompropionsäure oder die Strecker-Reaktion unter Verwendung von Cyanwasserstoff und des entsprechenden Aldehyds wie Formaldehyd oder Acetaldehyd.

30

Trisäuren I, bei denen X¹ bis X³ Carbonsäuregruppen der Formel COOM bedeuten, die Variablen R¹ bis R³ Methylen, 1,1-Ethylen oder 1,1-Propylen bezeichnen und x ≥ 1, y ≥ 1 und z ≥ 1 ist, stellt man vorteilhafterweise dadurch her, daß man Trialkoholamine der all-

- 35 gemeinen Formel IV



40

mit Alkylenoxid bis zum gewünschten Alkoxylierungsgrad x bzw. y bzw. z umgesetzt und die endständigen Hydroxylgruppen katalytisch zu den entsprechenden Carbonsäuren oxidiert. Dieses Verfahren ist deshalb besonders günstig, weil es die Synthese einer Vielzahl

- 45 von Tricarbonsäuren I ausgehend von kostengünstigen und gut zugänglichen Einsatzstoffen erlaubt. Die Produkte sind zudem chlor-

frei und die Ionenselektivität der Komplexbildner läßt sich durch den Alkoxylierungsgrad steuern.

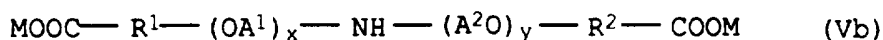
Die Oxidation erfolgt in der Regel in flüssiger Phase mit Luft
5 oder Sauerstoff oder unter dehydrierenden Bedingungen mit Wasserstoff, welcher gegebenenfalls mit Stickstoff verdünnt ist, an einem Kupferkontakt oder an einem Kontakt aus einem Gemisch aus Kupfer und Platinmetallen, d.h. Ruthenium, Rhodium, Osmium, Iridium oder insbesondere Platin oder Palladium, wobei sich der Kon-
10 takt vorzugsweise auf Zirkoniumdioxid als Trägermaterial befindet. Man arbeitet hierbei üblicherweise bei Temperaturen von 100 bis 230°C und Drücken von 1 bis 30 bar, vorzugsweise bei 120 bis 200°C und 2 bis 20 bar.

15 Die Alkoxylierung von IV mit Butylenoxid oder vorzugsweise Ethylenoxid oder Propylenoxid liefert normalerweise statistische Gemische, bei denen die Alkoxylierungsgrade - wie generell in den Verbindungen I - eine statistische Verteilung darstellen. Diese Gemische werden üblicherweise so wie sie anfallen eingesetzt.

20 Die beschriebene Synthesefolge geht von gut verfügbaren und preiswerten Ausgangsmaterialien aus und liefert die gewünschten Endprodukte in hohen Ausbeuten, Selektivität und Reinheiten. Dabei ist der Anfall an unerwünschten Nebenprodukten, z.B. an anor-
25 ganischen Salzen, gering.

Die bei der Umwandlung von IIIa bzw. IIIb in die Trisäuren I entstehenden Aminocarbonsäuren der allgemeinen Formel Va und Vb

30



35

in denen die Variablen R^1 , R^2 , A^1 , A^2 , M, x und y die oben genannte Bedeutung haben, sind ebenfalls als Zwischenprodukte zur Herstellung der Trisäuren I Gegenstand der vorliegenden Erfindung.

40

Die genannten Aminocarbonsäuren Va bzw. Vb können besonders vorteilhaft dadurch hergestellt werden, daß man Aminoalkohole IIa bzw. IIb einer katalytischen Oxidation in Gegenwart eines Oxidations-Katalysators auf Basis von Kupfer oder eines Gemisches aus

45 Kupfer und Platinmetallen, d.h. Ruthenium, Rhodium, Osmium, Iridium oder insbesondere Platin oder Palladium, unterwirft. Dieses Verfahren ist somit auch Gegenstand der vorliegenden Erfindung.

Die Vorteile dieses Verfahrens sind der Einsatz von kostengünstigen, toxikologisch unproblematischen Edukten in hoher Variationsbreite, der Verzicht auf organische Chlorverbindungen als Synthesegrundlage und die meist hohen Ausbeuten. Somit können derartige

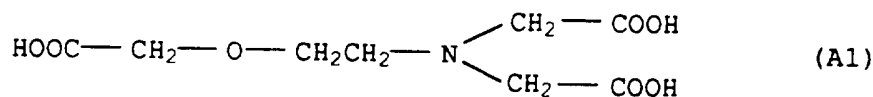
5 Aminocarbonsäuren kostengünstig auch für den Einsatz in pharmazeutischen Wirkstoffen erhalten werden.

Synthesebeispiele

10 Verfahren A: Herstellung der Trisäuren I über die Synthese von Polyetheraminocarbonsäuren IIIa/b

Beispiel A1: 5-Amino-3-oxa-pentancarbonsäure-N,N-diessigsäure

15



20 A1.1: N-Acetyl-5-amino-3-oxa-pentancarbonsäure-Natriumsalz

73,5 g N-Acetyl-5-amino-3-oxa-pentan-1-ol wurden in 425 g Wasser gelöst, dazu wurden 2,90 g Pd/C (10 gew.-%ig) gegeben. Die Lösung wurde auf 70°C erwärmt und unter starkem Rühren wurden 5 h lang

25 kontinuierlich ca. 50 ml/min O₂ bei Atmosphärendruck durch die Lösung geleitet. Während der gesamten Reaktion wurde der pH-Wert durch kontinuierliche Zudosierung von insgesamt 116 g 20 gew.-%iger wäßriger NaOH bei 10 gehalten. Danach wurde die verbleibende Lösung 3 Tage im Perforator mit Ethylacetat extrahiert. Die wäßrige Phase wurde daraufhin zur Trockne destilliert, es verblieben 77,8 g (entsprechend 85 % der Theorie) an NMR-reinem N-Acetyl-5-amino-3-oxa-pentancarbonsäure-Natriumsalz.

A1.2: 5-Amino-3-oxa-pentancarbonsäure-Natriumsalz

35

52 g N-Acetyl-5-amino-3-oxa-pentancarbonsäure-Natriumsalz wurden in 200 ml Wasser gelöst. Bei 20°C wurden 11,4 g NaOH zugegeben und anschließend wurde die Reaktionsmischung für 8 h auf 100°C erhitzt, bis kein Edukt mehr nachweisbar war. Daraufhin wurden

40 200 ml EtOH zugegeben und der pH-Wert auf ca. 6 eingestellt, dabei fiel reine 5-Amino-3-oxa-pentancarbonsäure kristallin an. Für die weitere Umsetzung konnte das Rohprodukt, welches nach Abdestillieren des Lösungsmittels zu 63,3 g im Gemisch mit Natriumacetat (entsprechend 100 % der Theorie) anfiel, ohne vorherige

45 Fällung eingesetzt werden.

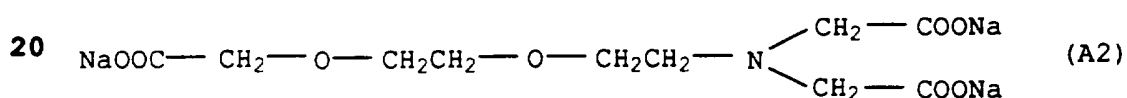
10

A1.3: 5-Amino-3-oxa-pentancarbonsäure-N,N-diessigsäure

18,9 g obiges 5-Amino-3-oxa-pentancarbonsäure-Natriumsalz wurden in 100 g Wasser aufgelöst und bei 65°C wurde eine Lösung von
5 31,2 g Chloressigsäure-Natriumsalz in 50 g Wasser über 1 h zuge-
 tropft, dabei wurde gleichzeitig durch Zugabe von insgesamt
 21,4 g 50 gew.-%iger NaOH der pH-Wert der Lösung bei 8,5 gehalten.
 Nach 4 h Reaktionszeit wurde mit 23,4 g 37 gew.-%iger wäßri-
 ger Salzsäure auf pH 2 eingestellt, das Lösungsmittel im Vakuum
10 abdestilliert, der Rückstand in Dimethylformamid gelöst und vom
 abgeschiedenen NaCl abfiltriert. Die verbleibende Mutterlauge
 wurde langsam zu 1 l Ethanol getropft, dabei fielen 21,7 g
 Produkt (entsprechend 96 % der Theorie) als farbloses Pulver mit
 einem Eisenbindevermögen von 3,76 mmol/g an.

15

Beispiel A2: 8-Amino-3,6-dioxa-octancarbonsäure-N,N-diessigsäure-
 Trinatriumsalz



A2.1: N-Acetyl-8-amino-3,6-dioxa-octancarbonsäure-Natriumsalz

25 95,5 g N-Acetyl-8-amino-3,6-dioxa-octan-1-ol wurden in 405 g Was-
 ser gelöst, dazu wurden 2,90 g Pd/C (10 gew.-%ig) gegeben. Die
 Lösung wurde auf 70°C erwärmt und unter starkem Rühren wurden 14 h
 lang kontinuierlich ca. 17 ml/min O₂ bei Atmosphärendruck durch
 die Lösung geleitet. Während der gesamten Reaktion wurde der pH-
30 Wert durch kontinuierliche Zudosierung von insgesamt 105 g
 20 gew.-%iger wäßriger NaOH bei 10 gehalten. Danach wurde die
 verbleibende Lösung 3 Tage im Perforator mit Ethylacetat extra-
 hiert. Die wäßrige Phase wurde daraufhin zur Trockne destilliert,
 es verblieben 106 g (entsprechend 94 % der Theorie) an N-Ace-
35 tyl-8-amino-3,6-dioxa-octancarbonsäure-Natriumsalz als zähflüssi-
 ges Öl.

A2.2: 8-Amino-3,6-dioxa-octancarbonsäure

40 63,5 g N-Acetyl-8-amino-3,6-dioxa-octancarbonsäure-Natriumsalz
 wurden in 200 ml Wasser gelöst. Bei 20°C wurden 11,2 g NaOH zuge-
 geben und anschließend wurde die Reaktionsmischung für 8 h auf
 100°C erhitzt, bis kein Edukt mehr nachweisbar war. Daraufhin
 wurde mit 53,7 g 37 gew.-%iger wäßriger Salzsäure auf pH-Wert 6
45 eingestellt und das Lösungsmittel im Vakuum abdestilliert. Der
 ölige Rückstand wurde in 200 ml Ethanol gelöst und vom ungelösten
 Kochsalz abfiltriert, die Mutterlauge wurde langsam in 1 l Ethyl-

11

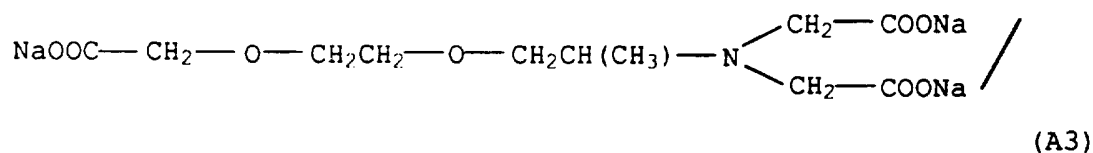
acetat getropft und die abgeschiedene Ölphase abgetrennt und im Vakuum getrocknet. Darauf wurden 40,6 g 8-Amino-3,6-dioxa-octan-carbonsäure (entsprechend 89 % der Theorie) erhalten.

5 A2.3: 8-Amino-3,6-dioxa-octan-carbonsäure-N,N-diessigsäure-Trinatriumsalz

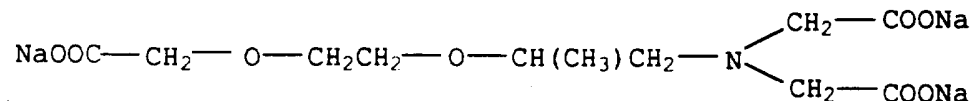
31,7 g obiger 8-Amino-3,6-dioxa-octan-carbonsäure wurden in 80 g Wasser aufgelöst und bei 65°C wurde eine Lösung von 39,9 g Chlor-
 10 essigsäure-Natriumsalz in 50 g Wasser über 1 h zugetropft, dabei wurde gleichzeitig durch Zugabe von insgesamt 45 g 50 gew.-%iger NaOH der pH-Wert der Lösung bei 8,5 gehalten. Nach 4 h Reaktionszeit wurde das Lösungsmittel im Vakuum abdestilliert, der Rückstand mit Ethanol heiß digeriert und ungelöstes NaCl abfiltriert.
 15 Nach Abdestillieren des Ethanol verblieben 52,3 g 8-Amino-3,6-dioxa-octan-carbonsäure-N,N-diessigsäure-Trinatriumsalz als farblose hygroskopische Kristalle mit einem Calciumbindevermögen von 2,8 mmol/g, entsprechend einer Ausbeute von 89 %.

20 Beispiel A3: Gemisch aus 8-Amino-3,6-dioxa-nonan-carbonsäure-N,N-diessigsäure-Trinatriumsalz und
 8-Amino-3,6-dioxa-7-methyl-octan-carbonsäure-N,N-diessigsäure-Trinatriumsalz

25



30



A3.1: N-Acetyl-8-amino-3,6-dioxa-nonan-carbonsäure-Natriumsalz/
 35 N-Acetyl-8-amino-3,6-dioxa-7-methyl-octan-carbonsäure-Natriumsalz

103 g eines Gemisches aus N-Acetyl-8-amino-3,6-dioxa-nonan-1-ol und N-Acetyl-8-amino-3,6-dioxa-7-methyl-octan-1-ol wurden in
 40 400 g Wasser gelöst, dazu wurden 2,90 g Pd/C (10 gew.-%ig) gegeben. Die Lösung wurde auf 70°C erwärmt und unter starkem Rühren wurde 15 h lang kontinuierlich ca. 17 ml/min O₂ bei Atmosphärendruck durch die Lösung geleitet. Während der gesamten Reaktion wurde der pH-Wert durch kontinuierliche Zudosierung von insgesamt
 45 111 g 20 gew.-%iger wäßriger NaOH bei 10 gehalten. Nach Abfiltrieren vom Katalysator wurde das Lösungsmittel abdestilliert, es verblieben 129 g N-Acetyl-8-amino-3,6-dioxa-nonan-carbonsäure-

12

Natriumsalz/N-Acetyl-8-amino-3,6-dioxy-7-methyl-octancarbonsäure-Natriumsalz-Gemisch als farbloses Öl mit einer Reinheit von 88 % (entsprechend 96 % der Theorie).

- 5 A3.2: 8-Amino-3,6-dioxa-nonancarbonsäure-Natriumsalz/8-Amino-3,6-dioxa-7-methyl-octancarbonsäure-Natriumsalz

- 94,3 g N-Acetyl-8-amino-3,6-dioxa-nonancarbonsäure-Natriumsalz/N-Acetyl-8-amino-3,6-dioxa-7-methyl-octancarbonsäure-Natriumsalz-
- 10 Gemisch wurden in 200 ml Wasser gelöst. Bei 20°C wurden 15,6 g NaOH zugegeben und anschließend wurde die Reaktionsmischung für 8 h auf 100°C erhitzt, bis kein Edukt mehr nachweisbar war. Daraufhin wurde mit 37,4 g 37 gew.-%iger wäßriger Salzsäure auf pH 6 eingestellt und das Lösungsmittel im Vakuum abdestilliert.
- 15 Der ölige Rückstand wurde in 200 ml Ethanol gelöst und vom ungelösten Kochsalz abfiltriert, die Mutterlauge wurde langsam in 1 l Ethylacetat getropft, die abgeschiedene Ölphase abgetrennt und im Vakuum getrocknet. Daraus wurden 64,9 g 8-Amino-3,6-dioxa-nonancarbonsäure-/8-Amino-3,6-dioxa-7-methyl-octancarbonsäure-Natrium-
- 20 salz-Gemisch (entsprechend 93 % der Theorie) erhalten.

- A3.3: 8-Amino-3,6-dioxa-nonancarbonsäure-N,N-diessigsäure-Trinatriumsalz/8-Amino-3,6-dioxa-7-methyl-octancarbonsäure-N,N-diessigsäure-Trinatriumsalz

25

- 48,0 g obiges 8-Amino-3,6-dioxa-nonancarbonsäure-Natriumsalz/8-Amino-3,6-dioxa-7-methyl-octancarbonsäure-Natriumsalz-Gemisch wurden in 100 g Wasser aufgelöst und bei 65°C wurde eine Lösung von 63,2 g Chloressigsäure-Natriumsalz in 50 g Wasser über 1 h
- 30 zugetropft, dabei wurde gleichzeitig durch Zugabe von insgesamt 61,2 g 50 gew.-%iger NaOH der pH-Wert der Lösung bei 8,5 gehalten. Nach 4 h Reaktionszeit wurde das Lösungsmittel im Vakuum abdestilliert, der Rückstand mit Ethanol heiß digeriert und ungelöstes NaCl abfiltriert. Nach Abdestillieren des Ethanols verblieben
- 35 88,5 g 8-Amino-3,6-dioxa-nonancarbonsäure-N,N-diessigsäure-Trinatriumsalz/8-Amino-3,6-dioxa-7-methyl-octancarbonsäure-N,N-diessigsäure-Trinatriumsalz-Gemisch mit einem Calciumbindervermögen von 2,7 mmol/g (entsprechend 91 % der Theorie).

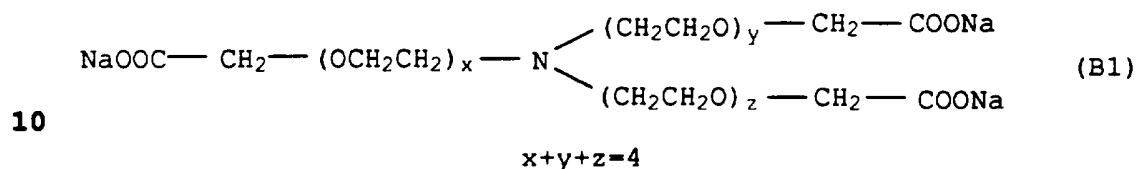
- 40 Verfahren B: Herstellung der Trisäuren I über die Synthese aus Trialkoholaminen IV

- Die Herstellung der benötigten Oxidationskatalysatoren erfolgte nach bekannten Methoden durch Copräzipitation von löslichen
- 45 Kupferverbindungen wie Kupfernitrat zusammen mit Zirkonylchlorid

13

im alkalischen Medium, Kalzinieren und anschließende Reduktion des Oxids im Wasserstoffstrom.

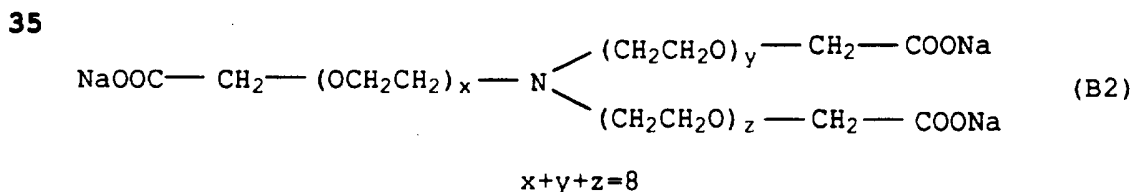
5 Beispiel B1: Trisäure-Trinatriumsalz auf Basis von Triethanolamin mit 4 Mol Ethylenoxid



209 g Triethanolamin und 0,4 g Kalium-tert.-butylat wurden bei 2 mbar Druck für 30 min auf 80°C erwärmt. Danach wurden zu der 15 Mischung unter Druck bei 120°C 246 g Ethylenoxid über 2 h zudosiert. Nach 10 h Reaktionszeit erhielt man 456 g eines Öls mit einer OH-Zahl von 531 (entsprechend 103 % der Theorie).

32,5 g dieses Öls wurden zusammen mit 50 g Wasser, 24,8 g 20 50 gew.-%iger NaOH und 21,5 g Cu/ZrO₂-Katalysator (hergestellt nach obigem Verfahren durch Reduktion von 12 Gew.-% CuO/88 Gew.-% ZrO₂ im H₂-Strom bei 160°C) in einem Stahlautoklaven vorgelegt. Der Reaktor wurde zweimal mit Stickstoff und einmal mit Wasserstoff 25 gespült, danach wurde für 10 h auf 190°C erhitzt, der entstehende Wasserstoff wurde während der Reaktion abgelassen. Nach dem Abkühlen wurde die Produktlösung vom Katalysator abfiltriert und die Mutterlauge zur Trockne eingeeengt. Es verblieben 42,2 g 30 eines farblosen wachsartigen Produktes (entsprechend 97 % der Theorie) mit einem Calciumbindevermögen von 2,17 mmol/g, entsprechend 94 % Wirksubstanz.

Beispiel B2: Trisäure-Trinatriumsalz auf Basis von Triethanolamin mit 8 Mol Ethylenoxid



149 g Triethanolamin und 0,3 g Kalium-tert.-butylat wurden bei 2 mbar Druck für 30 min auf 80°C erwärmt. Danach wurden zu der Mischung unter Druck bei 120°C 352 g Ethylenoxid über 2 h zudosiert. Nach 10 h Reaktionszeit erhielt man 502 g eines Öls mit 45 einer OH-Zahl von 364 (entsprechend 108 % der Theorie).

14

25,1 g dieses Öls wurden zusammen mit 50 g Wasser, 12,8 g 50 gew.-%iger NaOH und 5,0 g Cu/ZrO₂-Katalysator (hergestellt nach obigem Verfahren durch Reduktion von 12 Gew.-% CuO/88 Gew.-% ZrO₂ im H₂-Strom bei 160°C) in einem Stahlautoklaven vorgelegt. Der Reaktor wurde zweimal mit Stickstoff und einmal mit Wasserstoff gespült, danach wurde für 10 h auf 210°C erhitzt, der entstehende Wasserstoff wurde während der Reaktion abgelassen. Nach dem Abkühlen wurde die Produktlösung vom Katalysator abfiltriert und die Mutterlauge zur Trockne eingeeengt. Es verblieben 33,0 g eines farblosen wachsartigen Produktes (entsprechend 108 % der Theorie) mit einem Eisenbindevermögen von 1,36 mmol/g, entsprechend 83 % Wirksubstanz.

Verfahren B1 bzw. B2 lieferten gleiche Ergebnisse, wenn anstelle von Triethanolamin Ammoniak mit 7 bzw. 11 Mol Ethylenoxid umgesetzt und anschließend oxidiert wurde.

Abbauuntersuchungen

20 5-Amino-3-oxa-pentancarbonsäure-N,N-diessigsäure (Beispiel A1):

Standversuch nach Zahn-Wellens (nach EG-Richtlinie 88/302/EWG, OECD 302B, ISO 9888): DOC-Eliminationsgrad nach 4 Tagen 98 % (Kontrollsubstanz Ethylenglykol: DOC 98 %)

25

8-Amino-3,6-dioxa-octancarbonsäure-N,N-diessigsäure-Trinatriumsalz (Beispiel A2):

Standversuch nach Zahn-Wellens (nach EG-Richtlinie 88/302/EWG, OECD 302B, ISO 9888): DOC-Eliminationsgrad nach 21 Tagen 93 % (Kontrollsubstanz Ethylenglykol: DOC 98 %)

35 8-Amino-3,6-dioxa-nonancarbonsäure-N,N-diessigsäure-Trinatriumsalz/8-Amino-3,6-dioxa-7-methyl-octancarbonsäure-N,N-diessigsäure-Trinatriumsalz Gemisch (Beispiel A3):

Standversuch nach Zahn-Wellens (nach EG-Richtlinie 88/302/EWG, OECD 302B, ISO 9888): DOC-Eliminationsgrad nach 31 Tagen 60 % (Kontrollsubstanz Ethylenglykol: DOC 98 %)

40

Anwendungstechnische Daten

Struktur A1 hat ein Calcium-Bindevermögen (Ca-BV) von 425 mg CaCO₃/g, ein Calciumcarbonat-Dispergiervermögen (CCDV) von 575 mg (20°C) und 410 mg (80°C);
 Struktur A1 bindet 212 mg Mangan/g (z.Vgl. EDTA: 192 mg/g);
 Struktur A1 bindet 298 mg Kupfer/g (z.Vgl. EDTA: 217 mg/g);

15

Struktur A1 bindet 220 mg Eisen/g (z.Vgl. EDTA: 192 mg/g).
(EDTA = Ethylendiamintetraessigsäure-tetranatriumsalz)

Struktur A2 hat ein Ca-BV von 280 mg CaCO₃/g, eine CCDK von 275 mg
5 (20°C) und 265 mg (80°C) und bindet 132 mg Mn/g, 204 mg Cu/g und
119 mg Fe/g.

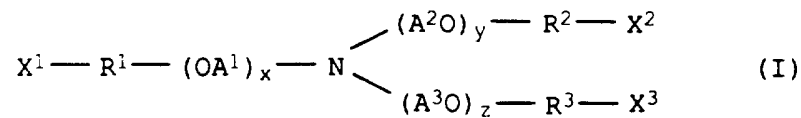
Struktur A3 hat ein Ca-BV von 290 mg CaCO₃/g, eine CCDK von 270 mg
(20°C) und 180 mg (80°C) und bindet 105 mg Mn/g, 193 mg Cu/g und
10 93 mg Fe/g.

15**20****25****30****35****40****45**

Patentansprüche

1. Verwendung von Trisäuren der allgemeinen Formel I

5



10 in der

15 X^1 bis X^3 unabhängig voneinander Carbonsäuregruppen der Formel COOM, Sulfonsäuregruppen der Formel SO_3M oder Phosphonsäuregruppen der Formel PO_3M_2 bedeuten, wobei

M für Wasserstoff, Alkalimetall, Ammonium oder substituiertes Ammonium steht,

20 A^1 bis A^3 unabhängig voneinander 1,2-Alkylen mit 2 bis 18 C-Atomen bezeichnen,

R^1 bis R^3 unabhängig voneinander C_1 - bis C_8 -Alkylen bedeuten und

25

x , y und z unabhängig voneinander für eine Zahl von 0 bis 10 stehen, wobei die Summe $x+y+z$ größer oder gleich 1 sein muß,

30 als Komplexbildner zur Komplexbildung von Schwermetallen oder zur Herstellung von Schwermetallkomplexen zur Veränderung des Redoxpotentials sowie als Builder in Wasch- und Reinigungsmitteln.

35 2. Verwendung von Trisäuren I nach Anspruch 1 als Schwermetall-Komplexbildner in Bleichbädern in der Papierindustrie, in Wasch- und Reinigungsmitteln, in kosmetischen oder pharmazeutischen Formulierungen, bei der Seifenherstellung, in der Pflanzenernährung sowie zur Herstellung von Schwermetallkomplexen zum Einsatz in galvanischen Bädern oder bei der Rauchgasentschwefelung.

40

3. Verwendung von Trisäuren I nach Anspruch 1 in Form der Mangan-Komplexe als Bleichaktivatoren in Wasch- und Reinigungsmitteln.

45

17

4. Verwendung von Trisäuren I nach den Ansprüchen 1 bis 3, bei denen X^1 bis X^3 Carbonsäuregruppen der Formel COOM bedeuten.
5. Verwendung von Trisäuren I nach den Ansprüchen 1 bis 4, bei denen A^1 bis A^3 1,2-Ethylen oder 1,2-Propylen bezeichnen.
6. Verwendung von Trisäuren I nach den Ansprüchen 1 bis 5, bei denen R^1 bis R^3 Methylen, 1,1-Ethylen, 1,1-Propylen oder 1,2-Ethylen bedeuten.
10. Verwendung von Trisäuren I nach den Ansprüchen 1 bis 6, bei denen die Variablen x , y und z die Bedeutungen

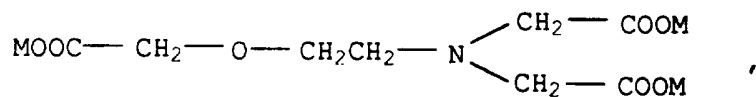
15. $x = 1, y = 0, z = 0$ oder
 $x = 1, y = 1, z = 0$ oder
 $x = 1, y = 1, z = 1$ oder
 $x = 2, y = 0, z = 0$ oder
 $x = 2, y = 2, z = 0$ oder
 $x = 2, y = 2, z = 2$

20

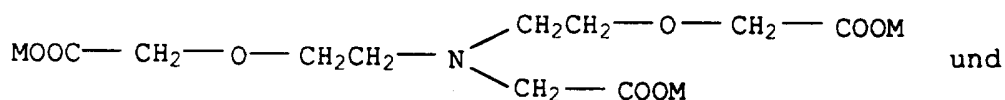
haben.

8. Trisäuren der allgemeinen Formel I gemäß Anspruch 1 mit Ausnahme der Verbindungen

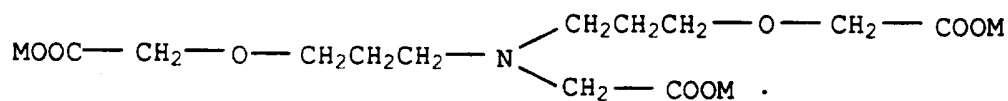
25



30

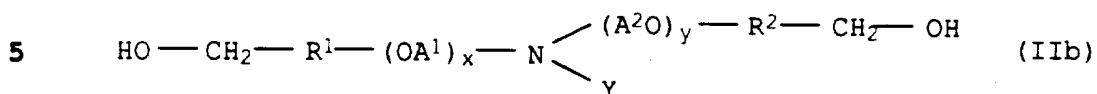
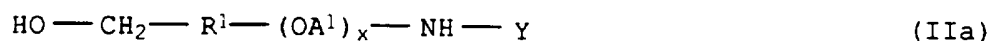


35



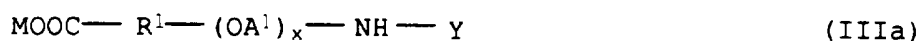
9. Verfahren zur Herstellung von Trisäuren I gemäß Anspruch 1, bei denen X^1 eine Carbonsäuregruppe der Formel COOM bedeutet und $x \geq 1, y = 0$ und $z = 0$ ist oder bei denen X^1 und X^2 Carbonsäuregruppen der Formel COOM bedeuten und $x \geq 1, y \geq 1$ und $z = 0$ ist, dadurch gekennzeichnet, daß man Alkoholamine der allgemeinen Formel IIa oder IIb

45

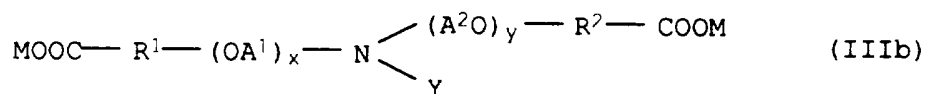


in denen Y für eine Schutzgruppe steht, zu denen entsprechenden Aminocarbonsäuren der allgemeinen Formel IIIa oder IIIb

10



15



katalytisch oxidiert, die Schutzgruppen Y abspaltet und die frei gewordene Aminogruppe durch übliche Methoden in die entsprechende N-Alkylencarbon-, -sulfon- oder -phosphonsäure-Gruppierung umwandelt.

20

10. Verfahren zur Herstellung von Trisäuren I nach Anspruch 9, dadurch gekennzeichnet, daß man als Katalysator für die Oxidation von IIa oder IIb zu IIIa bzw. IIIb Platinmetalle auf Aktivkohle verwendet.

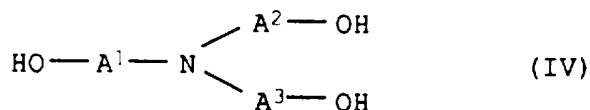
25

11. Verfahren zur Herstellung von Trisäuren I nach Anspruch 9 oder 10, dadurch gekennzeichnet, daß man Verbindungen IIa oder IIb einsetzt, bei denen die Schutzgruppe Y die Acetylgruppe ist.

30

12. Verfahren zur Herstellung von Trisäuren I gemäß Anspruch 1, bei denen X^1 bis X^3 Carbonsäuregruppen der Formel COOM bedeuten, die Variablen R^1 bis R^3 Methylen, 1,1-Ethylen oder 1,1-Propylen bezeichnen und $x \geq 1$, $y \geq 1$ und $z \geq 1$ ist, dadurch gekennzeichnet, daß man Trialkoholamine der allgemeinen Formel IV

40



mit Alkylenoxid bis zum gewünschten Alkoxylierungsgrad x bzw. y bzw. z umsetzt und die endständigen Hydroxylgruppen katalytisch zu den entsprechenden Carbonsäuren oxidiert.

45

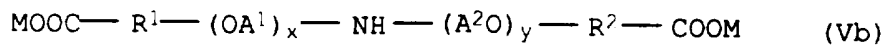
19

13. Verfahren zur Herstellung von Trisäuren I nach Anspruch 12, dadurch gekennzeichnet, daß man als Oxidationskatalysator Kupfer auf Zirkoniumdioxid oder ein Gemisch aus Kupfer und Platinmetallen auf Zirkoniumdioxid verwendet.

5

14. Verwendung von Aminocarbonsäuren der allgemeinen Formel Va und Vb

10



15

in denen die Variablen R^1 , R^2 , A^1 , A^2 , M , x und y die in Anspruch 1 genannte Bedeutung haben, als Zwischenprodukte zur Herstellung von Trisäuren I gemäß Anspruch 1.

20

15. Verfahren zur Herstellung von Aminocarbonsäuren Va oder Vb gemäß Anspruch 14, dadurch gekennzeichnet, daß man Aminoalkohole IIa oder IIb gemäß Anspruch 9 einer katalytischen Oxidation in Gegenwart eines Oxidationskatalysators auf Basis von Kupfer oder eines Gemisches aus Kupfer und Platinmetallen unterwirft.

25

30

35

40

45

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/EP 96/00169

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
 IPC 6 C07C229/16 C07C217/50 C07C227/02

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 6 C07C

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	CHEMICAL ABSTRACTS, vol. 121, no. 22, 28 November 1994 Columbus, Ohio, US; abstract no. 267696, OKADA, HISASHI: "Photographic processing compositions containing nitrogen compound metal chelates" XP002003314 see abstract & JP,A,06 180 483 (FUJI PHOTO FILM CO LTD, JAPAN) & STN Registry File RN 158877-07-7 --- -/--	1,4-8

Further documents are listed in the continuation of box C.

Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents :

- 'A' document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- 'E' earlier document but published on or after the international filing date
- 'L' document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- 'O' document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- 'P' document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- 'T' later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- 'X' document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- 'Y' document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.
- '&' document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

20 May 1996

Date of mailing of the international search report

29.05.96

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
 NL - 2280 HV Rijswijk
 Tel. (+ 31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
 Fax (+ 31-70) 340-3016

Authorized officer

Pauwels, G

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No.

PCT/EP 96/00169

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	SUPRAMOLECULAR CHEMISTRY , vol. 2, 1993, pages 247-250, XP000571128 K. RISSANEN ET AL.: "Self-assembly by coordination and strong hydrogen bonding. X-ray crystal structures of a dimeric trisodium complex of a new acidic complexing ligand and its dihydrate" see page 248	8
X	--- US,A,2 316 636 (W.O. TEETERS) 13 April 1943 cited in the application see examples see page 1, right-hand column, line 54 - page 2, right-hand column, line 2	1-7
A	--- GB,A,1 122 390 (FARBWERKE HOECHST AG.) 16 August 1965 see page 1, line 14 - line 23 see claims	1,5,6
P,X	--- CHEMICAL ABSTRACTS, vol. 123, no. 16, 16 October 1995 Columbus, Ohio, US; abstract no. 212991, OKADA, HISASHI ET AL: "Photographic processing composition and processing method" XP002003313 see abstract & JP,A,07 120 894 (FUJI PHOTO FILM CO LTD, JAPAN) & STN Registry File RN 167769-55-3 RN 167769-49-5	8
P,X	--- CHEMICAL ABSTRACTS, vol. 123, no. 18, 30 October 1995 Columbus, Ohio, US; abstract no. 241860, OKADA, HISASHI ET AL: "Photographic processing composition containing aminepolycarboxylic acid compound and processing method" XP002003315 see abstract & JP,A,07 120 899 (FUJI PHOTO FILM CO LTD, JAPAN) & STN Registry File RN 167769-49-5	8

1

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/EP 96/00169

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
US-A-2316636	13-04-43	NONE	

GB-A-1122390		BE-A- 668374	17-02-66
		CH-A- 515221	15-11-71
		DE-A- 1493673	13-11-69
		FR-A- 1488990	27-10-67
		NL-A- 6510540	15-02-66

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 96/00169

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES
 IPK 6 C07C229/16 C07C217/50 C07C227/02

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

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)

IPK 6 C07C

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	CHEMICAL ABSTRACTS, vol. 121, no. 22, 28. November 1994 Columbus, Ohio, US; abstract no. 267696, OKADA, HISASHI: "Photographic processing compositions containing nitrogen compound metal chelates" XP002003314 siehe Zusammenfassung & JP,A,06 180 483 (FUJI PHOTO FILM CO LTD, JAPAN) & STN Registry File RN 158877-07-7 <div style="text-align: center;">--- -/--</div>	1,4-8

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* älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist
- *L* Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)
- *O* Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht
- *P* Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist
- *T* Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist
- *X* Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderscher Tätigkeit beruhend betrachtet werden
- *Y* Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderscher Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist
- *Z* Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche <div style="text-align: center; font-weight: bold;">20. Mai 1996</div>	Absendedatum des internationalen Recherchenberichts <div style="text-align: center; font-weight: bold;">29.05.96</div>
Name und Postanschrift der internationalen Recherchenbehörde Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+ 31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl, Fax (+ 31-70) 340-3016	Bevollmächtigter Bediensteter <div style="text-align: center; font-weight: bold; font-size: 1.2em;">Pauwels, G</div>

1

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 96/00169

C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN		
Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	SUPRAMOLECULAR CHEMISTRY , Bd. 2, 1993, Seiten 247-250, XP000571128 K. RISSANEN ET AL.: "Self-assembly by coordination and strong hydrogen bonding. X-ray crystal structures of a dimeric trisodium complex of a new acidic complexing ligand and its dihydrate" siehe Seite 248	8
X	--- US,A,2 316 636 (W.O. TEETERS) 13.April 1943 in der Anmeldung erwähnt siehe Beispiele siehe Seite 1, rechte Spalte, Zeile 54 - Seite 2, rechte Spalte, Zeile 2	1-7
A	--- GB,A,1 122 390 (FARBWERKE HOECHST AG.) 16.August 1965 siehe Seite 1, Zeile 14 - Zeile 23 siehe Ansprüche	1,5,6
P,X	--- CHEMICAL ABSTRACTS, vol. 123, no. 16, 16.Oktober 1995 Columbus, Ohio, US; abstract no. 212991, OKADA, HISASHI ET AL: "Photographic processing composition and processing method" XP002003313 siehe Zusammenfassung & JP,A,07 120 894 (FUJI PHOTO FILM CO LTD, JAPAN) & STN Registry File RN 167769-55-3 RN 167769-49-5	8
P,X	--- CHEMICAL ABSTRACTS, vol. 123, no. 18, 30.Oktober 1995 Columbus, Ohio, US; abstract no. 241860, OKADA, HISASHI ET AL: "Photographic processing composition containing aminepolycarboxylic acid compound and processing method" XP002003315 siehe Zusammenfassung & JP,A,07 120 899 (FUJI PHOTO FILM CO LTD, JAPAN) & STN Registry File RN 167769-49-5	8

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 96/00169

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
US-A-2316636	13-04-43	KEINE	
GB-A-1122390		BE-A- 668374	17-02-66
		CH-A- 515221	15-11-71
		DE-A- 1493673	13-11-69
		FR-A- 1488990	27-10-67
		NL-A- 6510540	15-02-66