

(19)



Europäisches Patentamt

European Patent Office

Office européen des brevets



(11)

EP 0 731 161 A2

(12)

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

(43) Veröffentlichungstag:
11.09.1996 Patentblatt 1996/37

(51) Int. Cl.⁶: **C11D 3/39**, C11D 3/22

(21) Anmeldenummer: **96102954.3**

(22) Anmeldetag: **28.02.1996**

(84) Benannte Vertragsstaaten:
AT BE CH DE DK FR GB IT LI LU NL

(30) Priorität: **04.03.1995 DE 19507668**

(71) Anmelder: **SÜDZUCKER
AKTIENGESELLSCHAFT
MANNHEIM/OCHSENFURT
D-68165 Mannheim (DE)**

(72) Erfinder:
• **Kunz, Markwart, Dr.
67550 Worms (DE)**

• **Kowalczyk, Jörg, Dr.
67269 Grünstadt (DE)**
• **Ehrhardt, Sonja, Dr.
64521 Gross-Gerau (DE)**

(74) Vertreter: **Schrell, Andreas, Dr.
Gleiss & Grosse,
Patentanwaltskanzlei,
Maybachstrasse 6 A
70469 Stuttgart (DE)**

(54) **Verwendung von peracetylierten bzw. acylierten Kohlenhydraten als Bleichmittelaktivatoren oder Komplexierungsmittel in Waschmittelformulierungen**

(57) Die Erfindung betrifft die Verwendung von acylierten Kohlenhydraten aus der Gruppe der Saccharose, Maltose, Lactose, Palatinose, Trehalulose, Glucose und Fructose oder Mischungen dieser als Waschmittelbestandteil und ist dadurch gekennzeichnet, daß diese acylierten Kohlenhydratverbindungen ein oder zwei Carboxylfunktionen aufweisen und als Mono- oder Disäure bzw. als deren Alkalisalz vorliegen, wobei der Acylrest aus der Gruppe von C1 bis C 18-Alkyl-, Toly- oder Benzylresten ausgewählt ist und gleich oder verschieden sein kann, und als Bleichmittelaktivatoren oder Komplexierungsmittel in Waschmittelformulierungen Verwendung finden, wobei der Acylrest vorzugsweise ein Methylrest ist

EP 0 731 161 A2

Beschreibung

Die Erfindung betrifft die Verwendung von peracetylierten Kohlenhydraten und insbesondere solche aus der Gruppe der Saccharose, Maltose, Lactose, Palatinose, Trehalulose, Glucose und Fructose oder deren Mischungen als Bleichmittelaktivator oder Komplexierungsmittel in Waschmittelformulierungen.

Waschmittel enthalten neben Tensiden und Gerüststoffen noch Perverbindungen als Bleichmittel wie z.B. Natriumperborat oder Bleichmittelaktivatoren wie Tetraacetyläthylendiamin (TAED). Da TAED nur zwei Acetylgruppen zur Bildung aktiver Spezies besitzt und die biologische Abbaubarkeit des Restmoleküls unzureichend ist und da ferner die bleichaktiven Komponenten durch die Anwesenheit von Metallkationen inaktiviert werden, so daß weitere Komplexierungsmittel wie Acrylate und Äthylendiaminetetraacetat (EDTA) eingesetzt werden müssen, enthalten alle diese Waschmittel biologisch schwer abbaubare Komponenten.

In der modernen Waschmittelforschung gewinnen Waschmittelkomponenten auf Basis von Kohlenhydraten wegen ihrer besseren biologischen Abbaubarkeit und ihrer Gewinnung aus natürlich nachwachsenden Rohstoffen immer mehr an Bedeutung.

Beispielsweise werden gemäß EP 0 325 184 acetylierte Zuckeräther wegen ihrer Wirkung als Bleichaktivator, als Schaumverstärker und aufgrund ihrer weichmachenden Eigenschaften für Grobwaschmittel eingesetzt. Aus der EP 0 540 279 sind 1-acyl-substituierte acetylierte Zucker bekannt, die zusammen mit Peroxiden in Waschmitteln die Bleichwirkung hervorrufen und andere für Waschmittel geeignete Eigenschaften ergeben.

Aus der EP 0 380 437 sind langkettig acylierte Mono- oder Diester von Hexosen bekannt, die ebenfalls als Bleichmittelaktivatoren eingesetzt werden können. Der Nachteil dieser Verbindung ist ihre schlechte Wasserlöslichkeit, so daß deren Wirksamkeit insbesondere im Vergleich zu TAED deutlich geringer ist.

Ferner sind aus der DE 43 08 123 A1 acylierte Aminosaccharide als Bleichaktivatoren bekannt, die jedoch zum Teil als gelbliches Öl vorliegen und schon aus diesem Grund wenig geeignet sind.

Letztlich wurden Bleichmittelaktivatoren auf Basis acetylierter Saccharose von Mentech et al in "Carbohydrates as organic raw materials" (G. Descotes, 1993, S. 185 - 201) beschrieben. Die Herstellung von partiell acetylierter Saccharose führt jedoch zu Produktgemischen, wobei gezeigt wurde, daß besonders die Hexa- bzw. Hepta-Acetyl-Saccharose-Derivate als Bleichmittelaktivatoren in ihrer Wirksamkeit nur dem TAED entsprechen. Die Herstellung dieser Produkte ist allerdings schwierig, da die Selektivität der Reaktion in Richtung auf diese Derivate kaum beeinflussbar ist.

Der Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, ganz bestimmte Kohlenhydratverbindungen zur Verwendung als Bleichmittelaktivatoren oder Komplexierungsmittel in Waschmittelformulierungen vorzuschlagen, die die Nachteile der bislang bekannten Produkte nicht mehr zeigen.

Zu Lösung dieser Aufgabe werden peracetylierte Kohlenhydratverbindungen aus der Gruppe der Saccharose, Maltose, Lactose, Palatinose, Trehalulose, Glucose und Fructose oder Mischungen dieser zur Verwendung als Bleichmittelaktivatoren oder Komplexierungsmittel in Waschmittelformulierungen vorgeschlagen, die ein oder zwei Carboxylfunktionen aufweisen und als Mono- oder Disäure bzw. als deren Alkalisalz vorliegen.

Überraschenderweise hat sich gezeigt, daß diese Kohlenhydratverbindungen nicht nur hinsichtlich ihrer Herstellung unter technischen und wirtschaftlichen Gesichtspunkten gut geeignet sind, sondern daß sie neben ihrer hervorragenden Wirkung als Bleichmittelaktivator auch als Komplexierungsmittel wirken und somit den Zusatz üblicher Komplexierungsmittel überflüssig machen oder deren Anteil als Waschmittelkomponente verringern.

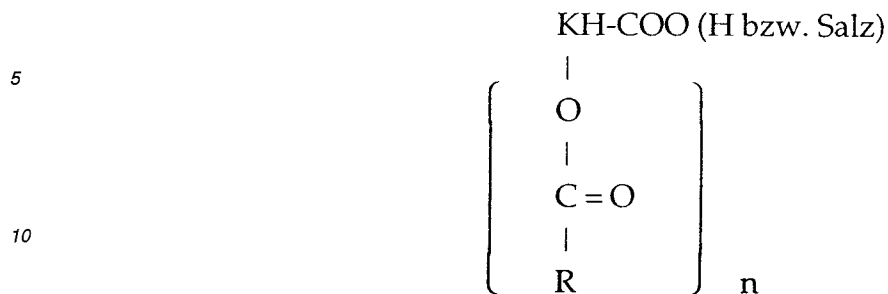
Die Herstellung der erfindungsgemäß zuverwendenden peracetylierten Kohlenhydratverbindungen mit ein oder zwei Carboxylfunktionen kann durch chemische Oxidation, z.B. mit NaOCl gemäß EP 0 278 107 oder durch elektrochemische Oxidation oder durch katalytische Oxidation mit Edelmetallkatalysatoren erfolgen. Letzteres ist in der DE OS 43 07 388 beschrieben. Durch entsprechende Wahl des Katalysators ist es auch möglich, die Dicarbonsäuren zu erhalten.

Die Herstellung von peracetylierten Monosaccharid-Säuren ist bezüglich der Gluconsäure von R.T. Major und E.W.Cook im J. Am. Chem. Soc., Vol. 58, 2474-2477 (1936) beschrieben.

Die Herstellung der acetylierten Dicarbonsäurederivate erfolgt analog der Synthese der monooxydierten Verbindungen.

Rein formelmäßig kann die Herstellung der acetylierten Monocarbonsäurederivate und Dicarbonsäurederivate am Beispiel der Saccharose wie folgt dargestellt werden:

Für monooxydierte Produkte:



15

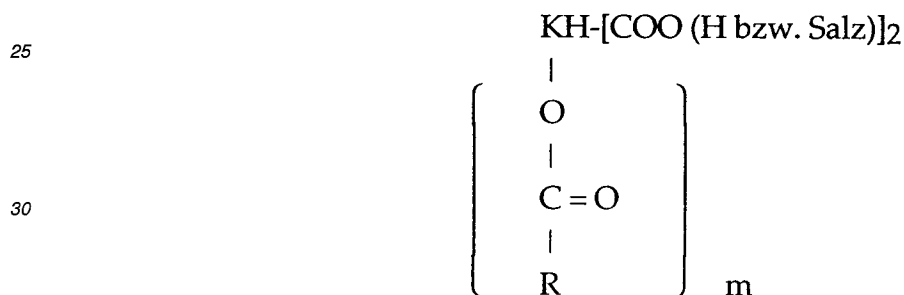
KH = Kohlenhydratbaustein

KH = Monosaccharid $\Rightarrow n = 5$

KH = Disaccharid $\Rightarrow n = 7$

20 R = C₁-C₁₈-Alkyl, Phenyl, Tyl, Benzyl, bzw. auch Mischungen dieser Substituenten

Für dioxidierte Produkte:



35

KH = Kohlenhydratbaustein

KH = Monosaccharid $\Rightarrow m = 4$

40 KH = Disaccharid $\Rightarrow m = 6$

R = C₁-C₁₈-Alkyl, Phenyl, Tyl, Benzyl, bzw. auch Mischungen dieser Substituenten

Die Acetylierung ist an sich bekannt; verwiesen wird auf E. Reinefeld, Zucker, 21, 12 (1968).

45 Entsprechend der Acetylierung eignen sich auch andere Derivate mit länger-kettigen Alkylketten bzw. Substituenten zur Acylierung für die Herstellung der Waschmittelaktivatoren.

Bezüglich der monooxydierten Produkte ist die Situation wie folgt:

50 Setzt man Saccharose als Kohlenhydrat ein, so erhält man durch Oxidation jeweils einer der potentiell zur Reaktion befähigten primären OH-Gruppen ein Gemisch aus 2-[α-D-Glucopyranosyl]-β-D-fructofuranuronsäure (C-6-Säure), 2-(α-D-Glucopyranuronyl)-β-D-fructofuranosid (C-6'-Säure) und 2-Keto-[2-(α-D-Glucopyranosyl)-β-D-glucopyranuronsäure (C-1-Säure) mit einer Reinheit von über 95 %. Zur Vereinfachung wird diese Produktzusammensetzung kurz als "Saccharosesäuren" bezeichnet. Diese erhaltenen Saccharosesäuren werden durch Trocknung als Natriumsalz isoliert.

Nicht nur die Monocarbonsäuren der Saccharose können als Ausgangsprodukt eingesetzt werden, sondern auch andere, nach anderen Verfahren hergestellte oxydierte Kohlenhydrate wie sie in der folgenden Tabelle 1 aufgeführt sind.

55

Tab. 1

<i>Oxidierter Kohlenhydrate</i>			
Kohlenhydrat	Oxidationsproduktgemisch für Acetylierung		Abkürzung
Maltose	Maltobionsäure	Maltobiouronsäure	Mal
Lactose	Lactobionsäure	Lactobiouronsäure	Lac
Palatinose	2-Keto-6-O-(α -D-glucopyranosyl)-D-arabino-hexonsäure	6-O-(α -D-glucopyranuronyl)-D-fructofuranose	Pal
Trehalulose	2-Keto-1-O-(α -D-glucopyranosyl)-D-arabino-hexonsäure	1-O-(α -D-glucopyranuronyl)-D-fructofuranose	Tre
Glucose	Gluconsäure	Glucuronsäure	Gluc
Fructose	Fructuronsäure	2-Keto-gluconsäure	Fruc

Die Zusammensetzung der monooxidierten Produktgemische ist hierbei vom verwendeten Katalysator abhängig.

Die Peracetylierung der Saccharosemonooxidationsprodukte führt zu zum Teil neuen Verbindungen, die sich in ausgezeichneter Weise als Bleichmittelaktivatoren eignen. Die Acetylierung kann außerdem so gesteuert werden, daß alle OH-Funktionen am Molekül verestert werden. Zur Vereinfachung werden die vollständig an den OH-Funktionen acetylierten Produkte mit der Abkürzung der Oxidationsprodukte sowie der Anmerkung Acetat (z.B. Sac-Acetat) bezeichnet.

Die Carboxylfunktion wird unter den Reaktionsbedingungen erhalten, so daß Verbindungen isoliert werden können, die mit 7 Acetylgruppen ausgezeichnete Bleichmittelaktivatoren darstellen und gleichzeitig eine für den Waschvorgang ausreichende Wasserlöslichkeit aufzeigen.

Die Acetylierung kann auf verschiedene Weise erfolgen.

Als Acylierungsmittel können Alkylanhidride bzw. Alkylsäurechloride sowie unterschiedliche Katalysatoren eingesetzt werden. Tabelle 2 zeigt verschiedene Methoden zur Herstellung von peracetylierten Saccharosemonocarbonsäuren.

Tab. 2

<i>Acetylierung von oxidiertem Saccharose</i>					
Reagenz	Lösungsmittel	zus. Kat	Temperatur	Zeit	Resultat
Acetylchlorid	Py	ohne	0 °C / RT	90 min	+ / $^1\text{H-NMR}$
Acetanhydrid	ohne	Ionen aust.	60 °C	44 h	+ / $^1\text{H-NMR}$
Acetanhydrid	ohne	Na-Acetat	50 °C	41 h	+ / IR/Ester
Acetanhydrid	ohne	Na-Acetat	70 °C	42 h	+ / IR/Ester
Acetanhydrid	Py	ohne	0 °C / RT	24 h	+ / Ester
Acetanhydrid	Py	DMAP	0 °C / RT	41 h	+ / $^1\text{H-NMR}$
Acetanhydrid	NEt_3	ohne	0 °C / RT	20 h	+ / $^1\text{H-NMR}$
Acetylchlorid	ohne	ohne	0 °C	90 min	+ / $^1\text{H-NMR}$
Acetylchlorid	ohne	ZnCl_2	0 °C / RT	60 h	+ / NMR

Die obige Tabelle zeigt, daß sich mit

- (a) Acetylchlorid / Pyridin,
- (b) Acetanhydrid / Natriumacetat.

(c) Acetanhydrid / Zinkchlorid,

die Acetylierungen durchführen lassen.

Die Methoden zur Herstellung der gewünschten Verbindungen sind wie folgt:

(a) Die Veresterung mit **Acetylchlorid und Pyridin** erfolgt bei 0 °C. Hierbei wird zu der Pyridinlösung der Saccharosesäuren langsam das Acetylchlorid getropft (Molverhältnis Pyridin : Acetylchlorid : CHOH = 10 : 2,5 : 1). Nach 90 minütigem Rühren bei 0 °C wird das Reaktionsgemisch mit Wasser langsam hydrolysiert. Die erhaltene Lösung wird mehrmals mit Dichlormethan extrahiert, die organische Phase getrocknet und im Vakuum eingeeengt. Die isolierte Substanz wird mit Aktivkohle (Norit SK) gereinigt und ohne weitere Aufarbeitung für die Anwendungstests benutzt. Das Produkt ist ein weißer Feststoff, der gut kaltwasserlöslich ist.

(b) Das Reaktionsgemisch **Natriumacetat in Verbindung mit Acetanhydrid** und die Saccharosesäuren werden 40 h bei 60 °C erhitzt (Molverhältnis NaAc; Ac₂O : CHOH = 0,037 : 2,7 : 1); man läßt die Reaktionslösung abkühlen und entfernt unter Vakuum das Lösungsmittel. Der Rückstand wird in Dichlormethan dispergiert, die organische Phase wird mit Aktivkohle gereinigt und das Lösungsmittel abdestilliert. Die getrocknete Substanz ist ein weißer Feststoff und kann direkt als Bleichmittelaktivator eingesetzt werden.

(c) Bei der Veresterung in **Acetanhydrid wird getrocknetes Zinkchlorid** suspendiert, das Gemisch auf 0 °C abgekühlt und mit den Saccharosesäuren versetzt (Molverhältnis Ac₂O : ZnCl₂ : CHOH = 2,3 : 0,13 : 1). Die Reaktionsmischung wird langsam auf Raumtemperatur erwärmt (1 - 2 h) und 60 h gerührt und unter Zugabe von Eiswasser hydrolysiert. Anschließend wird mit Dichlormethan extrahiert, die organische Phase getrocknet und eingeeengt. Das Produkt wird als weißer Feststoff erhalten und ist ebenfalls direkt in Waschmittelformulierungen einsetzbar.

Zum Strukturnachweis dieser acetylierten Produkte wurden IR- und NMR-Spektren herangezogen. Eindeutig erkennbar waren die Esterschwingungen bei 1770, 1240 und 1080 cm⁻¹. Im ¹H-NMR erscheinen die CH₃-Signale der Acetylfunktion in Form mehrerer dicht beieinander liegender Singulets um 2 ppm. Die restlichen C-H-Signale wurden als mehrere getrennte Multipletts im Bereich 5,8 - 3,95 erhalten. Über das Protonenverhältnis läßt sich der Acetylierungsgrad bestimmen. Bei vollständiger Acetylierung liegt das theoretische Verhältnis bei 1 : 1,75. Für die erhaltenen Produkte lagen die ermittelten Protonenverhältnisse im Bereich 1 : 1,49 - 1,74, so daß eine nahezu vollständige Acetylierung der OH-Gruppen des Kohlenhydratbausteines vorlag.

Mit dem Verfahren (c) mit Acetanhydrid / Zinkchlorid wurden zum Vergleich Lactobionsäure, Maltobionsäure, oxidierte Isomaltulose sowie Gluconsäure acetyliert. Die peracetylierten Produkte auf Disaccharidbasis fallen als gut wasserlösliche Feststoffe an, das Glucoseprodukt läßt sich dagegen nur als Öl isolieren.

Für die Beurteilung der erfindungsgemäß zu verwendenden Bleichaktivatoren wurde folgendermaßen verfahren:

Die Eignung acetylierter Kohlenhydratsäuren als Aktivator von Natriumperborat wurde bei 30 °C in 0,1 N Natronlauge durchgeführt (H.G. Hauthal, H. Schmidt, H.J. Scholz, J. Hofmann, W. Pritzkow, Tenside Surf. Det., 27, 187-193, 1990). Die Natriumperboratkonzentration war 0,23 M, die des Stabilisators Ethyldiamintetraessigsäure lag bei 3*10⁻³ M und die des Aktivators bei 0,08 M.

Als Vergleichssubstanzen wurden TAED und peracetylierte Glucose (PAG) herangezogen. Es wurde deren Wasserstoffperoxid- und deren Peressigsäurebildung in Abhängigkeit von der Zeit, vom pH-Wert und vom Bleichmittel (Natriumperborat, Natriumpercarbonat) titrimetrisch erfaßt. Der Wasserstoffperoxidgehalt wurde in saurer Lösung (5 % Schwefelsäure) bei 0 °C cerimetrisch erfaßt, die Peracetatbildung indirekt über die Titration des durch die Persäure freigesetzten Jods mit Natriumthiosulfatlösung ermittelt (F.P. Greenspan, D.G. Mackellar, Anal. Chem., 20, 1061-1062, 1948).

Die folgende **Tabelle 3** gibt das Verhalten der Aktivatoren unter den obigen Standardbedingungen nach 30 min wieder. Bei den Prozentangaben handelt es sich um Molprozent; sie beziehen sich auf die vorhandene Acetatmenge der eingesetzten Aktivatoren.

Tab. 3

<i>Peroxidbildung nach 30 min bei T = 30 °C (Perborat; 0.1 N NaOH)</i>		
Substanz	H ₂ O ₂ (Mol-%)	Peracetat (Mol-%)
TAED	21	30
PAG	19	27
Sac-Acetat	13	31
Mal-Acetat	15	29
Lactobion-Acetat	18	18
Gluc-Acetat	43	12

Die auf Kohlenhydraten basierenden Produkte zeigen hinsichtlich Wasserstoffperoxid- und Peracetatbildung ähnlich gute und zum Teil bessere Eigenschaften wie TAED.

Die folgende **Tabelle 4** gibt das Verhalten in Gegenwart von Natriumpercarbonat wieder.

Tab. 4

<i>Peroxidbildung in Gegenwart von Natriumpercarbonat (T = 30 °C; 0.1 N NaOH)</i>		
Substanz	H ₂ O ₂ (Mol-%)	Peracetat (Mol-%)
TAED	38	43
Sac-Acetat	6	40
Lactobion-Acetat	9	44
Gluc-Acetat	32	42
Mal-Acetat	9	44

Bei diesen Beispielen ist die Bildung von Wasserstoffperoxid bei den Kohlenhydratprodukten zwar nicht so ausgeprägt, jedoch liegt die Peracetatbildung wiederum in der Größenordnung, wie sie beim TAED gefunden wird.

Betrachtet man die Zeitabhängigkeit der Wasserstoffperoxid- sowie Peracetatbildung von den Systemen TAED, Sac-Acetat, Lactobion-Acetat in 0.1 N Natronlauge und in einer Borax/Natronlauge-Pufferlösung (pH = 9.9) so ist festzustellen, daß die Anfangsmenge an den beiden Peroxidkomponenten zwar beim TAED etwas höher ist, jedoch die gebildete Gesamtmenge an diesen bleichaktiven Spezies bei den Kohlenhydrat-basierenden Produkten deutlich höher liegt.

Figur 1 zeigt die Bildung von Wasserstoffperoxid für das Bleichmittelsystem TAED/Perborat im Vergleich zu acetylierten Saccharosemonocarbonsäuren/Perborat bei 30°C. Hier liegt, bis auf die Anfangskonzentration, die Wasserstoffperoxidkonzentration bei dem Kohlenhydrat-basierenden Bleichaktivator oberhalb der TAED-Kurve. Dieses wurde ebenfalls bei Verwendung von Natriumpercarbonat als Bleichmittel beobachtet. Hinsichtlich der Bildung von Peracetat liegt die Kurve des Kohlenhydratbleichaktivators ebenfalls oberhalb der von TAED.

Allgemein kann für die acetylierten Kohlenhydratsäuren festgestellt werden, daß diese Substanzen sich in ausgezeichneter Weise als Bleichmittelaktivatoren in Waschmittelformulierungen eignen. Besonders bei niedrigen Temperaturen (30 bis 40 °C) zeigen diese Systeme eine sehr gute Bleichwirkung. In Waschtest mit Standardgeweben und Standardanschmutzungen (Rotwein-, Gras- sowie Teeflecken) konnten im Vergleich zu TAED äquivalente Resultate erzielt werden.

Acetylierte Saccharosesäuren bzw. andere kohlenhydratbasierende peracetylierte Produkte zeigen mit den üblichen Bleichmitteln wie Natriumperborat sowie Natriumpercarbonat eine ausgezeichnete Bleichwirkung. Im Vergleich

zum TAED ist die Wirksamkeit zunächst geringer, jedoch ist die Bildung von Wasserstoffperoxid und Peracetat höher als beim TAED.

In gepufferter Lösung verlangsamt sich die Bildung der Peracetate, entsprechend höher ist die Wasserstoffperoxid-Konzentration. Der Zeitraum, in dem waschaktive Spezies vorliegen, wird verlängert. Die Beeinflussung durch eine Pufferlösung ist bei den kohlenhydratbasierenden Bleichmittelsystemen ähnlich wie beim TAED.

In Gegenwart von Percarbonat liegt die Bildungsrate der Peroxospezies sogar höher als bei Perborat, was auf die unterschiedlichen strukturellen Verhältnisse zurückzuführen ist.

Ein wesentlicher Nebeneffekt der Aktivatoreigenschaften acetylierter Saccharosesäuren ist deren Komplexeierungseigenschaft und damit deren Eignung als Sequestriermittel. Dieser wurde mit Hilfe des Hampshire-Test geprüft. Mit 88 mg CaCO_3 je g ursprünglich acetylierter Saccharosesäure liegt der Wert niedriger als für bisher eingesetzte Verbindungen mit 200 ppm pro g Substanz (F. Richter, E.W. Winkler, Tenside Surf. Det., 24, 213-216, 1987).

Nach der Verwendung als Aktivator wurde das Calciumbindevermögen der Reaktionslösung titrimetrisch geprüft. Parallel dazu wurde das Calciumbindevermögen der freien Kohlenhydratsäuren ermittelt. Die freien Säuren (jeweils 1 g) wurden mit 0.1 n NaOH neutralisiert und anschließend mit 10 ml 2 % Natriumcarbonatlösung versetzt. Die Lösung wurde auf 100 ml aufgefüllt (pH-Wert auf 11 eingestellt) und mit 0.25 M Ca-Acetatlösung titriert. In beiden Fällen konnte gezeigt werden, daß die kohlenhydratbasierenden Bleichmittelkomponenten entsprechendes Komplexeierungsverhalten gegenüber Calcium zeigen.

Um die Bleichwirkung in einer waschmittelähnlichen Formulierung zu prüfen, wurde nach 30 minütigem Erwärmen der acetylierten Zuckersäuren in Gegenwart von Natriumpercarbonat bei 30 °C in 0.1 N NaOH das Ca-Bindevermögen durch Titration mit 0.25 M Calciumacetatlösung bis zur Trübung geprüft.

Es zeigte sich, daß eine Zugabe von weiterem Komplexeierungsmittel (in diesem Fall EDTA) zu keiner deutlichen Reduktion der Ca-Ionen führte. Es war ausreichend, durch Einsatz der kohlenhydratbasierenden Bleichmittelaktivatoren, die Ca-Ionenkonzentration deutlich unterhalb von 200 ppm einzustellen.

Als weiterer Nebeneffekt wurde bei den Waschtests festgestellt, daß die eingesetzten erfindungsgemäßen Verbindungen, besonders in Form von länger-kettigen Fettsäurederivaten als Weichmachungsmittel für Wäsche wirken.

Durch diese überraschenden Zusatzeigenschaften könnten bisher eingesetzte ökologisch bedenkliche Verbindungen ersetzt bzw. in deutlich reduzierten Mengen bei Verwendung der erfindungsgemäß verwendeten Produkte in Waschmittelformulierungen eingesetzt werden. Die erfindungsgemäßen Produkte sind biologisch gut abbaubar und somit ökologisch als unbedenklich einzustufen.

Im folgenden soll die Erfindung anhand von Beispielen erläutert werden:

Beispiel 1: Herstellung acetylierter Saccharosesäuren durch Veresterung mit Acetylchlorid und Pyridin

Bei 0 °C wird zu der Pyridinlösung der Saccharosesäuren langsam das Acetylchlorid getropft (Molverhältnis Pyridin : Acetylchlorid : CHOH = 10 : 2,5 : 1). Nach 90 minütigem Rühren bei 0 °C wird das Reaktionsgemisch mit Wasser langsam hydrolysiert. Die erhaltene Lösung wird mehrmals mit Dichlormethan extrahiert, die organischen Phasen getrocknet und im Vakuum eingeeengt. Die isolierte gelblich gefärbte Substanz wird mit Aktivkohle gereinigt und ohne weitere Aufarbeitung für die Anwendungstests benutzt. Die Ausbeute ist annähernd quantitativ. Aufgeführt ist ein typischer Standardansatz zur Herstellung der acetylierten Saccharosesäuren:

- 4 g Saccharose-Säuren als Natriumsalz (11 mmol)
- in 59,3 ml Pyridin (0,73 mol) gelöst oder als feine Suspension vorliegend, 13,1 ml CH_3COCl (0,18 mol)
- ca. 100 ml Wasser zunächst langsam zur Hydrolyse zutropfen
- 3 - 4 Mal mit ca. 30 - 40 ml Dichlormethan extrahieren, trocknen über Natriumsulfat

Das erhaltene Produkt fiel als weißer Feststoff an und konnte direkt für die anwendungstechnischen Tests eingesetzt werden.

Beispiel 2: Herstellung acetylierter Lactobionsäuren durch Veresterung mit Natriumacetat und Acetanhydrid

Das Reaktionsgemisch Natriumacetat, Acetanhydrid, Lactobionsäure wird 40 h bei 60 °C erhitzt (Molverhältnis NaAc : Ac_2O : CHOH = 0,037 : 2,7 : 1); man läßt die braun gefärbte Reaktionslösung abkühlen und entfernt unter Vakuum das Lösungsmittel. Der Rückstand wird in Dichlormethan dispergiert, die organische Phase wird mit Aktivkohle entfärbt und das Lösungsmittel abdestilliert. Die getrocknete Substanz wird für die anschließenden Untersuchungen verwandt. Folgender Versuchsansatz wurde durchgeführt:

- 1 g Lactobionsäure (2,6 mmol) in
- 4,69 ml Acetanhydrid (50 mmol) aufnehmen, mit
- 5 • 0,056 g Natriumacetat (wasserfrei; 0,7 mmol) versetzen

Das erhaltene Produkt war gelblich und fiel nach erneuter Umkristallisation als weißer Feststoff an.

Beispiel 3: Herstellung acetylierter Saccharosesäuren durch Veresterung mit Zinkchlorid und Acetanhydrid

10

In Acetanhydrid wird getrocknetes Zinkchlorid suspendiert, das Gemisch auf 0 °C abgekühlt und mit den Saccharosesäuren versetzt (Molverhältnis $\text{Ac}_2\text{O} : \text{ZnCl}_2 : \text{COOH} = 2,3 : 0,13 : 1$). Die Reaktionsmischung wird langsam auf Raumtemperatur erwärmt (1 - 2 h) und 60 h gerührt; dann wird sie durch die Zugabe von Eiswasser hydrolysiert. Anschließend wird sie mit Dichlormethan mehrmals extrahiert, die organische Phase wird eingeeengt und getrocknet.

15 Das Produkt wird als farblose Substanz erhalten.

- 1 g Saccharosesäuren werden
- zu einer Suspension aus 4,9 ml Acetanhydrid (52 mmol) und 0,18 g wasserfreies Zinkchlorid (1,3 mmol) gegeben;
- 20 • mit ca. 20 ml Eiswasser hydrolysiert und 3 - 4 mal mit ca. 20 ml Dichlormethan extrahiert (s.o.).

Das erhaltene Produkt fällt als weißer Feststoff an, der direkt in Waschmittelformulierungen eingesetzt werden kann.

25

Zum Strukturnachweis wurden IR- und NMR-Spektren herangezogen. Eindeutig erkennbar waren die Ester-schwingungen bei 1770, 1240 und 1080 cm^{-1} . Im ^1H -NMR erscheinen die CH_3 -Signale der Acetylfunktion in Form mehrerer dicht beieinander liegender Singulets um 2 ppm. Die restlichen C-H-Signale wurden als mehrere getrennte Multipletts im Bereich 5,8 - 3,95 erhalten.

30

Das beste Ergebnis in Hinblick auf Farbe des Produktes wurde gemäß Beispiel 3 Acetanhydrid/Zinkchlorid erzielt, bei den beiden anderen Verfahren wurde das Produkt zusätzlich durch Aktivkohle gereinigt. In allen drei Fällen wird die Substanz als leicht wasserlöslicher Feststoff isoliert.

Analog Beispiel 3 wurde mit Acetanhydrid / Zinkchlorid zum Vergleich Gluconsäure acetyliert, wobei das Produkt nur als Öl isoliert werden konnte.

35

Beispiel 4: Wirkung der erfindungsgemäß zu verwendenden Verbindungen als Bleichmittelaktivator in Verbindung mit Natriumpercarbonat

40

In 28,7 ml einer 0,1 N Natronlauge werden 0,023 g Äthylendiamintetraessigsäure (EDTA) gelöst, bei 30 °C werden die entsprechende Menge des Aktivators (0,08 molare Lösung) und $6,6 \cdot 10^{-3}$ mol Natriumpercarbonat (1,036 g) hinzugegeben. Alle 15 min werden 3 ml Proben gezogen, unter Eiskühlung in 3,5 ml 5%-ige Schwefelsäure getropft und zügig mit 0,1 N Cerammoniumsulfatlösung (1 N H_2SO_4) titriert (Indikator Ferroin). Anschließend wird die Lösung mit 1 ml 10%-iger Kaliumiodidlösung versetzt. Das entstehende Iod wird titrimetrisch mit 0,1 N Natriumthiosulfatlösung erfaßt.

45

Als Bleichmittelaktivatoren wurden folgende Substanzen geprüft:

50

- a) Tetraacetylethylendiamin (TAED)
- b) Saccharose-Säure acetyliert (Sac-Ester)
- c) Lactobionsäure acetyliert (Lac-Ester)
- d) Gluconsäure acetyliert (Gluc-Ester)
- e) Maltobionsäure acetyliert (Mal-Ester)

55

Statt 0.1 N Natronlauge wurde in einer weiteren Versuchsreihe eine Borax / NaOH-Pufferlösung (bei 20 °C, pH 10) eingesetzt.

Die Versuche wurden ebenfalls bei 40 °C durchgeführt. Die Ergebnisse sind in der Tabelle 5 zusammengefaßt.

Beispiel 4b: Wirkung der erfindungsgemäß verwendeten Verbindung als Bleichmittelaktivator in Verbindung mit Natriumperborat

Es wird Natriumpercarbonat durch Natriumperborat ($1,041 \text{ g} = 6,6 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$) ersetzt. Die übrigen Reaktionsparameter bleiben unverändert.

Statt 0,1 N Natronlauge wird in einer weiteren Versuchsreihe eine Borax / NaOH-Pufferlösung (bei 20 °C, pH 10) eingesetzt.

Weitere Versuche wurden bei 40 °C durchgeführt. Die Ergebnisse sind in Tabelle 5 aufgeführt.

Tabelle 5

Peracetatbildung (in Mol %) in Abhängigkeit von unterschiedlichen Bleichmitteln und Temperaturen in 0,1 nNaOH bzw. Puffer für 15 - 105 min. (30 °C) bzw. 10 - 80 min. (40 °C)					
Substanz	Bleichmittel	NaOH Temperaturen		Puffer Temperaturen	
		30 °C	40 °C	30 °C	40 °C
TAED	Na-Perborat	32	19	42	24
TAED	Na-Percarbonat	31	15	50	32
Sac-Acetat	Na-Perborat	18	13	24	21
Sac-Acetat	Na-Percarbonat	20	15	26	21
Lac-Acetat	Na-Perborat	18	19	22	18
Lac-Acetat	Na-Percarbonat	23	18	28	29
Glu-Acetat	Na-Perborat	36	31	43	47
Glu-Acetat	Na-Percarbonat	55	43	52	50
Mal-Acetat	Na-Perborat	17	21	26	12
Mal-Acetat	Na-Percarbonat	18	21	12	29

Beispiel 5: Wirkung der erfindungsgemäß zu verwendenden Verbindungen als Komplexmierungsmittel im Hampshire Test mit Natriumperborat

Das Calciumbindevermögen der Reaktionslösung wurde titrimetrisch nach Hampshire geprüft. Dazu wurden zu der Reaktionslösung 10 ml einer 2 % Natriumcarbonatlösung gegeben und bis 100 ml aufgefüllt. Anschließend wurde mit 0,25 M Calciumacetatlösung bis zur Trübung titriert.

Mindestmengen an Aktivator (acetyliertes Kohlenhydrat 1 g) betrugen bei

- 1 g Sac-Acetat ($650,543 \text{ g/mol}$, $1,54 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$)
- in 19,2 ml 0,1 N NaOH mit 0,015 g EDTA (Ethylendiamintetraessigsäure, $292,24 \text{ g/mol}$) und
- mit 0,679 g Natriumperborat ($153,86 \text{ g/mol}$; $4,41 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$) 30 min bei 30 °C erwärmt, mit
- 10 ml 2 % Na_2CO_3 versetzt und das Volumen auf 100 ml mit dest. Wasser vergrößert. Der pH soll bei 11 liegen, den Umständen entsprechend mit einigen Tropfen 1 N NaOH einstellen bzw. mit 1 N HCl.

Dazu wurden zu der Reaktionslösung 10 ml einer 2 % Natriumcarbonatlösung gegeben und bis 100 ml aufgefüllt. Anschließend wurde mit 0,25 M Calciumacetatlösung bis zur Trübung titriert (H. Haschke, G. Morlock, P. Kuzel, Chem. Ztg., 96, 199-207, 1990). Mit 88 mg CaCO_3 je g ursprünglich acetylierter Saccharosesäure liegt der Wert niedriger als der bisher eingesetzter Verbindungen mit 200 mg je g Substanz (F. Richter, E.W. Winkler, Tenside Surf. Det., 24, 213-216, 1987). Bei der TAED-Lösung wurde ein Wert von 57 mg erhalten (s. Tabelle 6).

Tab. 6

<i>Hampshire-Test der acetylierten Kohlenhydratsäuren in Gegenwart von Natriumperborat</i>	
Substanz	Ca-Carbonat-menge (mg)
TAED	57
Sac-Acetat	88
Lac-Acetat	38
Mal-Acetat	36
Glu-Acetat	42

Beispiel 6: Überprüfung der Wirkung als Komplexierungsmittel im Hampshire Test mit Natriumpercarbonat

Es wurde das Calciumbindevermögen in Gegenwart von Natriumpercarbonat ermittelt, wobei die in der folgenden Tabelle 7 aufgeführten Werte ermittelt wurden.

Tab. 7

<i>Hampshire-Test der peracetylierten Kohlenhydratsäuren in Gegenwart von Natriumpercarbonat</i>	
Substanz	Ca-Carbonat-menge (mg)
Sac-Acetat	33
Lac-Acetat	31
Glu-Acetat	28
Mal-Acetat	30

Beispiel 7: Wirkung der erfindungsgemäßen Verbindungen als Komplexierungsmittel im Waschtest mit Natriumpercarbonat

Um die Bleichwirkung in einer waschmittelähnlichen Formulierung zu prüfen, wurde nach 30 minütigem Erwärmen der acetylierten Zuckersäuren in Gegenwart von Natriumpercarbonat bei 30 °C in 0,1 N NaOH das Ca-Bindevermögen durch Titration mit 0,25 M Calcium-Acetatlösung bis zur Trübung geprüft. Hierzu wurde jeweils mit 1 g der zu untersuchenden Substanz eine 0,08 M Lösung mit 0,1 N Natronlauge als Lösungsmittel hergestellt, die ferner einen Gehalt an EDTA (Ethyldiamintetraessigsäure) von $2,7 \cdot 10^{-3}$ molar und an Natriumpercarbonat von 0,23 molar aufweist. Nach 30 minütiger Aktivator-tätigkeit bei 30 °C wird die auf Raumtemperatur abgekühlte Lösung mit 10 ml wässriger 2%-iger Natriumcarbonat-Lösung versetzt, und der pH-Wert mit 1 N Natronlauge auf 11 eingestellt und das Volumen mit destilliertem Wasser auf 100 ml vergrößert. Die Lösung wird mit 0,25 M Calciumacetatlösung bis zur bleibenden Trübung titriert.

Die Ergebnisse sind in der folgenden Tabelle zusammengefaßt.

Tab. 8

<i>Hampshire-Test mit Natriumpercarbonat als Bleichmittel</i>	
Substanz	Ca-Carbonatmenge (mg)
TAED	7,5
Sac-Acetat	10,5
Lactobion-Acetat	10
Maltobion-Acetat	11
Glu-Acetat	

Beispiel 8: Wirkung der erfindungsgemäß zu verwendenden Verbindungen als Komplexierungsmittel im Waschtest mit Natriummetacarbonat

Jeweils 1 g der Zuckersäure (als Natriumsalz vorliegend; Lactobionsäure mit 30 ml 0,1 N Natronlauge neutralisiert) wird in destilliertem Wasser aufgenommen, mit 10 ml 2 % Natriumcarbonatlösung versetzt und auf 100 ml aufgefüllt. Zusätzlich wurde der Lösung Natriummetaborat (Mol-Verhältnis Borat / Kohlenhydrat 3 : 1) beigemischt und der pH-Wert mit 1 N Natronlauge auf 11 eingestellt. Mit 0,25 M Calciumacetatlösung wurde bis zur bleibenden Trübung titriert. Die Resultate sind in der folgenden Tabelle zu entnehmen:

Tab. 9

<i>Hampshire-Test in Anwesenheit von Natriummetaborat</i>	
Substanz	Calciumcarbonatmenge (mg)
Sac-COOH	47
Lac-COOH	125
Mal-COOH	107
Glu-COOH	325

Patentansprüche

- Verwendung von acylierten Kohlenhydraten als Bleichmittelaktivator oder Komplexierungsmittel in Waschmittelformulierungen, wobei das Kohlenhydrat ausgewählt ist aus der Gruppe der Saccharose, Maltose, Lactose, Palatinose, Trehalulose, Glucose und Fructose oder deren Mischungen, ein oder zwei Carboxylfunktionen aufweist, als Mono- oder Dicarbonsäure oder deren Alkalisalz vorliegt und wobei der Acylrest aus der Gruppe von C 1- bis C 18-Alkyl-, Toly- oder Benzylresten ausgewählt ist und gleich oder verschieden sein kann.
- Verwendung nach Anspruch 1, wobei das acylierte Kohlenhydrat eine acylierte Disaccharidcarbonsäure aus der Gruppe der Saccharose, Maltose, Lactose, Palatinose oder Trehalulose oder deren Mischungen ist.
- Verwendung nach einem der Ansprüche 1 oder 2, wobei das acylierte Kohlenhydrat eine peracetylierte Disaccharidcarbonsäure ist.

4. Verwendung nach einem der Ansprüche 1 bis 3, wobei das acylierte Kohlenhydrat eine peracetylierte Saccharose-carbonsäure ist.
5. Verwendung nach einem der Ansprüche 1 bis 4, wobei der Acylrest ein Methylrest ist.

5

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55

Fig. 1

Vergleich TAED / Saccharosesäuren bei 30°C in 0.1 M
NaOH mit Na-Borat

