



Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets



Veröffentlichungsnummer: **0 411 436 A2**

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

Anmeldenummer: **90114141.6**

Int. Cl.⁵: **C11D 3/33, C11D 3/37,
C07C 229/22**

Anmeldetag: **24.07.90**

Priorität: **03.08.89 DE 3925727**

Veröffentlichungstag der Anmeldung:
06.02.91 Patentblatt 91/06

Benannte Vertragsstaaten:
CH DE FR GB IT LI SE

Anmelder: **BASF Aktiengesellschaft
Carl-Bosch-Strasse 38
D-6700 Ludwigshafen(DE)**

Erfinder: **Baur, Richard, Dr.
Nelkenstrasse 1**

D-6704 Mutterstadt(DE)

Erfinder: **Gousetis, Charalampos, Dr.**

Carl-Bosch-Strasse 98

D-6700 Ludwigshafen(DE)

Erfinder: **Birnback, Stefan, Dr.**

Budapester Strasse 45

D-6700 Ludwigshafen(DE)

Erfinder: **Kneip, Michael, Dr.**

Erzbergerstrasse 30

D-6710 Frankenthal(DE)

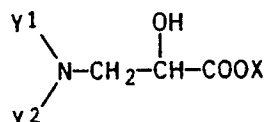
Erfinder: **Oftring, Alfred, Dr.**

Im Roehrich 49

D-6702 Bad Duerkheim(DE)

Verwendung von 2-Hydroxy-3-aminopropionsäure-Derivaten als Komplex-bildner,
Bleichmittelstabilisatoren und Gerüststoffe in Wasch- und Reinigungsmitteln.

Verwendung von 2-Hydroxy-3-aminopropionsäure-Derivaten der allgemeinen Formel I



I

in der X für Wasserstoff, ein Alkalimetall oder Ammonium, das durch C₁-C₄-Alkylgruppen oder C₁-C₄-Hydroxyalkylgruppen substituiert sein kann, steht und in der die Gruppen Y¹ und Y² folgende Bedeutungen haben

A) ω-substituierte Alkylgruppen der allgemeinen Formel

-(CH₂)_m-R¹

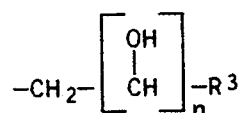
in der R¹ Wasserstoff, eine Hydroxylgruppe oder die Gruppen -COOX, -NH-CH(COOX)-CH₂-COOX oder -NY¹Y² bezeichnet und m Werte von 1 bis 20 hat, mit Ausnahme des Wertes m = 1 für den Fall, daß Y¹ und Y² gleich sind und R¹ die Gruppe -COOX bedeutet,

B) Polyethergruppen der allgemeinen Formel

-(CH₂CH₂O)_m-R²

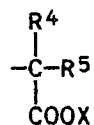
in der R² Wasserstoff oder eine C₁-C₄-Alkylgruppe bedeutet,

C) β-hydroxysubstituierte Gruppen der allgemeinen Formel

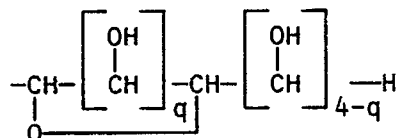


EP 0 411 436 A2

in der R³ für die Gruppen -COOX, -CH₂OH und -CH₂-NY¹Y² steht und n Werte von 1 bis 5 hat,
D) α-carboxysubstituierte Gruppen der allgemeinen Formel



in der R⁴ Wasserstoff, eine Methylgruppe oder eine Hydroxymethylgruppe bezeichnet und R⁵ eine Hydroxymethylgruppe oder die Gruppen -CH(OH)-COOX oder -(CH₂)_p-COOX bedeutet, wobei p 1 oder 2 ist,
E) Pyranosyl- oder Furanosylgruppen der allgemeinen Formel

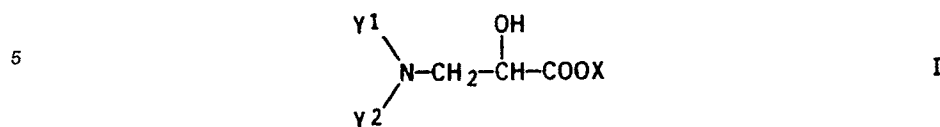


in der q den Wert 3 oder 2 hat, oder

F) Polymerreste von Polyvinylamin oder Polyethylenimin als Komplexbildner, Bleichmittelstabilisatoren und Gerüststoffe in Wasch- und Reinigungsmitteln.

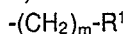
VERWENDUNG VON 2-HYDROXY-3-AMINOPROPIONSÄURE-DERIVATEN ALS KOMPLEXBILDNER, BLEICHMITTELSTABILISATOREN UND GERÜSTSTOFFE IN WASCH- UND REINIGUNGSMITTELN

Die vorliegende Erfindung betrifft die Verwendung von 2-Hydroxy-3-aminopropionsäure-Derivaten der allgemeinen Formel I



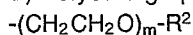
in der X für Wasserstoff, ein Alkalimetall oder Ammonium, das durch C₁-C₄-Alkylgruppen oder C₁-C₄-Hydroxyalkylgruppen substituiert sein kann, steht und in der die Gruppen Y¹ und Y² folgende Bedeutungen haben

A) ω-substituierte Alkylgruppen der allgemeinen Formel



in der R¹ Wasserstoff, eine Hydroxylgruppe oder die Gruppen -COOX, -NH-CH(COOX)-CH₂-COOX oder -NY¹Y² bezeichnet und m Werte von 1 bis 20 hat, mit Ausnahme des Wertes m = 1 für den Fall, daß Y¹ und Y² gleich sind und R¹ die Gruppe -COOX bedeutet,

B) Polyethergruppen der allgemeinen Formel



in der R² Wasserstoff oder eine C₁-C₄-Alkylgruppe bedeutet,

C) β-hydroxysubstituierte Gruppen der allgemeinen Formel



in der R³ für die Gruppen -COOX, -CH₂OH und -CH₂-NY¹Y² steht und n Werte von 1 bis 5 hat,

D) α-carboxysubstituierte Gruppen der allgemeinen Formel



in der R⁴ Wasserstoff, eine Methylgruppe oder eine Hydroxymethylgruppe bezeichnet und R⁵ eine Hydroxymethylgruppe oder die Gruppen -CH(OH)-COOX oder -(CH₂)_p-COOX bedeutet, wobei p 1 oder 2 ist,

E) Pyranosyl- oder Furanosylgruppen der allgemeinen Formel



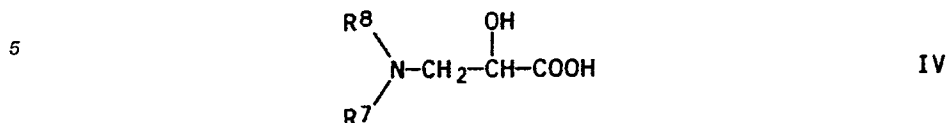
in der q den Wert 3 oder 2 hat, oder

F) Polymerreste von Polyvinylamin oder Polyethylenimin als Komplexbildner, Bleichmittelstabilisatoren und Gerüststoffe in Wasch- und Reinigungsmitteln. Außerdem betrifft die Erfindung Wasch- und Reinigungsmittel, die die Verbindungen I enthalten.

Die Verbindungen I sind zum Teil neue Stoffe. Deshalb betrifft die Erfindung weiterhin diese neuen Verbindungen, ein Verfahren zu ihrer Herstellung, ihre Verwendung als Komplexbildner für Schwermetall-

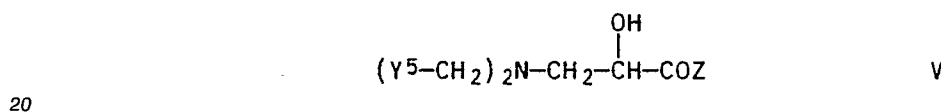
oder Erdalkalimetallionen sowie die sie enthaltenden Komplexbierungsmittel.

Die DE-A 21 03 453 (1) betrifft α -Hydroxy- β -aminocarbonsäuren der allgemeinen Formel IV



10 in der R^7 und R^8 jeweils einen aliphatischen, cycloaliphatischen oder araliphatischen Rest bedeuten, wobei R^7 und R^8 aber keine Methylgruppe bezeichnen und darüber hinaus unter anderem auch Wasserstoff, Alkylolgruppen oder den Rest $-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{OH})-\text{COOH}$ bedeuten. Weiterhin kann einer der Reste R^7 oder R^8 eine zweite substituierte Aminogruppe $-\text{NR}^7\text{R}^8$ tragen. Die Verbindungen IV dienen zur Maskierung von Metallionen, insbesondere von Schwermetallkationen, durch Komplexbierung in wäßriger Lösung.

15 In der DE-A 37 12 330 (2) werden 2-Hydroxy-3-aminopropionsäure-N,N-diessigsäure und ihre Derivate der allgemeinen Formel V beschrieben



in der Y^5 unter anderem für den Rest $-\text{COOX}$ steht und z die Gruppe $-\text{OX}$, $-\text{OR}^6$ oder $-\text{N}(\text{R}^2)_2$ bedeutet, wobei R^6 einen C_1 - C_4 -Alkylrest bezeichnet. Die Verbindungen V werden als Komplexbildner für Schwermetall- und Erdalkalimetallionen sowie als Bleichmittelstabilisatoren und Gerüststoffe in Wasch- und Reinigungsmitteln empfohlen. Allerdings läßt ihre bleichmittelstabilisierende Wirkung zu wünschen übrig.

Aufgabe der vorliegenden Erfindung war es deshalb, als Bleichmittelstabilisatoren besser geeignete Komplexbildner bereitzustellen.

Demgemäß wurde die Verwendung der eingangs definierten 2-Hydroxy-3-aminopropionsäure-Derivate I als Komplexbildner, Bleichmittelstabilisatoren und Gerüststoffe in Wasch- und Reinigungsmitteln gefunden.

30 Die Verbindungen I können als freie Carbonsäuren ($\text{X} = \text{H}$) oder in einer partiellen (beim Vorliegen mehrerer Carboxylgruppen) oder vollständigen Salzform auftreten. Im letzteren Fall steht X dann für Alkalimetallionen wie Lithium oder insbesondere Natrium oder Kalium oder für das Ammoniumion, das partiell oder vollständig durch C_1 - C_4 -Alkylgruppen oder C_1 - C_4 -Hydroxyalkylgruppen substituiert sein kann. Insbesondere sind hier die Salze von tertiären Aminen zu nennen. Bevorzugte tertiäre Amine sind

35 Trimethylamin, Triethylamin, Tri-n-propylamin, Triisopropylamin, Tri-n-butylamin, Triisobutylamin sowie Trialkanolamine wie Triethanolamin oder Triisopropanolamin.

Die Gruppen Y^1 und Y^2 haben folgende Bedeutungen:

A) ω -substituierte Alkylgruppen der allgemeinen Formel
 $-(\text{CH}_2)_m-\text{R}^1$

40 in der R^1 vor allem Wasserstoff, eine Hydroxylgruppe oder die Gruppe $-\text{COOX}$, daneben aber auch die Gruppen $-\text{NH}-\text{CH}(\text{COOX})-\text{CH}_2-\text{COOX}$ oder $-\text{NY}^1\text{Y}^2$ bezeichnet und m Werte von 1 bis 20, vorzugsweise 1 bis 6, hat, mit Ausnahme des Wertes $m = 1$ für den Fall, daß Y^1 und Y^2 gleich sind und R^1 die Gruppe $-\text{COOX}$ bedeutet; als Beispiel für die Gruppe $-\text{NY}^1\text{Y}^2$ ist der Rest



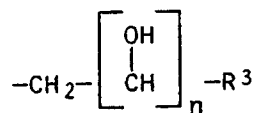
zu nennen;

50 B) Polyethergruppen der allgemeinen Formel

$-(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_m-\text{R}^2$

in der R^2 Wasserstoff oder eine C_1 - C_4 -Alkylgruppe, beispielsweise Methyl, Ethyl, n-Propyl, iso-Propyl oder n-Butyl, bedeutet;

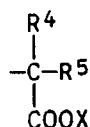
55 C) β -hydroxysubstituierte Gruppen der allgemeinen Formel



5

in der R^3 für vor allem die Gruppen $-\text{COOX}$ und $-\text{CH}_2\text{OH}$, daneben aber auch für die Gruppe $-\text{CH}_2\text{-NY}^1\text{Y}^2$ steht und n Werte von 1 bis 5 hat; bevorzugte Werte für n sind 1 und 4;
D) α -carboxysubstituierte Gruppen der allgemeinen Formel

10

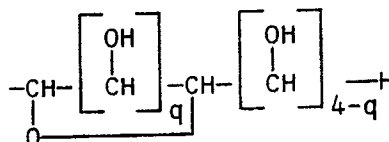


15

in der R^4 Wasserstoff, eine Methylgruppe oder eine Hydroxymethylgruppe bezeichnet und R^5 eine Hydroxymethylgruppe oder die Gruppen $-\text{CH}(\text{OH})-\text{COOX}$ oder $-(\text{CH}_2)_p-\text{COOX}$ bedeutet, wobei p 1 oder 2 ist;

E) Pyranosyl- oder Furanosylgruppen der allgemeinen Formel

20



25

in der q den Wert 3 oder 2 hat; bevorzugte Gruppen sind der Glucopyranosyl-Rest ($q = 3$) und der Glucofuranosyl-Rest ($q = 2$); oder

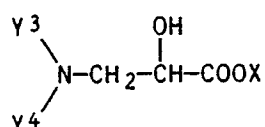
F) Polymerreste von Polyvinylamin oder Polyethylenimin.

30

Besonders bevorzugt werden für die Gruppen Y^1 und Y^2 die Bedeutungen A, C und D.

Gegenstand der vorliegenden Anmeldung sind weiterhin 2-Hydroxy-3-aminopropionsäure-Derivate der allgemeinen Formel Ia

35

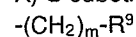


Ia

40

in der X für Wasserstoff, ein Alkalimetall oder Ammonium, das durch C_1 - C_4 -Alkylgruppen oder C_1 - C_4 -Hydroxyalkylgruppen substituiert sein kann, steht und in der die Gruppen Y^3 und Y^4 folgende Bedeutungen haben:

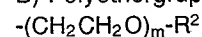
A) ω -substituierte Alkylgruppen der allgemeinen Formel



45

in der R^9 die Gruppen $-\text{COOX}$, $-\text{NH}-\text{CH}(\text{COOX})-\text{CH}_2-\text{COOX}$ oder $-\text{NY}^3\text{Y}^4$ oder für den Fall, daß m den Wert 1 hat, Wasserstoff bezeichnet und m Werte von 1 bis 20 hat, mit Ausnahme des Wertes $m = 1$ für den Fall, daß Y^3 und Y^4 gleich sind und R^9 die Gruppe $-\text{COOX}$ bedeutet,

B) Polyethergruppen der allgemeinen Formel

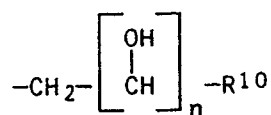


50

in der R^2 Wasserstoff oder eine C_1 - C_4 -Alkylgruppe bedeutet,

C) β -hydroxysubstituierte Gruppen der allgemeinen Formel

55

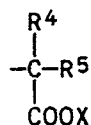


in der R^{10} für die Gruppen $-\text{COOX}$, $-\text{CH}_2\text{OH}$ und $-\text{CH}_2\text{-NY}^3\text{Y}^4$ steht und n Werte von 1 bis 5 hat, mit

Ausnahme des Wertes $n = 1$ für den Fall, daß Y^3 und Y^4 gleich sind und R^{10} die Gruppe $-COOX$ bedeutet,

D) α -carboxysubstituierte Gruppen der allgemeinen Formel

5

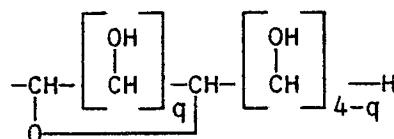


10

in der R^4 Wasserstoff, eine Methylgruppe oder eine Hydroxymethylgruppe bezeichnet und R^5 eine Hydroxymethylgruppe oder die Gruppen $-CH(OH)-COOX$ oder $-(CH_2)_p-COOX$ bedeutet, wobei p 1 oder 2 ist,

E) Pyranosyl- oder Furanosylgruppen der allgemeinen Formel

15



20

in der q den Wert 3 oder 2 hat, oder

F) Polymerreste von Polyvinylamin oder Polyethylenimin.

Die Verbindungen Ia, welche eine Untergruppe der Verbindungen I darstellen, sind neu.

25

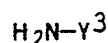
Die Verbindungen I und insbesondere die Verbindungen Ia werden zweckmäßigerweise durch Umsetzung eines Glycidsäurederivates der allgemeinen Formel II

30

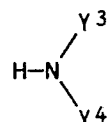


in der Z für die Gruppen $-OX$, $-OR^6$ oder $-N(R^2)_2$ steht, wobei R^6 einen C_1 - C_4 -Alkylrest bezeichnet und die beiden Reste R^2 gleich oder verschieden sind, mit Ammoniak oder einem der Amine der allgemeinen Formeln IIIa oder IIIb

35



IIIa



IIIb

40

und anschließende Hydrolyse noch vorhandener Carbonsäureamid- oder Carbonsäureestergruppen hergestellt.

Als Glycidsäurederivate II können beispielsweise Glycidsäure, gegebenenfalls in Form ihres Natrium-, Kalium- oder Ammoniumsalzes, Glycidsäureamid, N-Methylglycidsäureamid, N,N-Dimethylglycidsäureamid, Glycidsäuremethylester oder Glycidsäureethylester verwendet werden. Die besten Ergebnisse erzielt man mit Glycidsäureamid.

Beispiele für primäre Amine IIIa sind Glycin, Asparaginsäure, Serin, 2-Methylserin, 2-(Hydroxymethyl)-serin, 1-Amino-2-hydroxybernsteinsäure, Ethanolamin, Ethanolaminmethylether, Ethanolamin(2-hydroxyethyl)ether, Sorbitylamin, Glycopyranosylamin, Glusofuranosylamin, Polyvinylamin, 1,2-Ethylendiamin, 1,3-Propylendiamin, 1,4-Butylendiamin und 2-Hydroxypropan-1,3-diamin.

Beispiele für sekundäre Amine IIIb sind Sarkosin, Iminodibbernsteinsäure, Iminodi(2-hydroxybernsteinsäure), Ethanolaminoessigsäure, Diethanolamin, Disorbitylamin und Polyethylenimin.

Von den genannten Aminen IIIa und IIIb werden Glycin, Asparaginsäure, Ethanolamin, Ethanolaminoessigsäure, Diethanolamin und Sarkosin bevorzugt.

Es können auch Polyamine mit primären und sekundären Aminofunktionen wie Diethylentriamin und Triethylentetramin eingesetzt werden.

Die in den oben genannten Aminen zum Teil vorhandenen Carboxylgruppen können auch in Form der

Alkalimetall- oder der gegebenenfalls substituierten Ammoniumsalze auftreten.

Die Umsetzung des Glycidssäurederivates II mit Ammoniak oder einem Amin IIIa oder IIIb wird in der Regel in Wasser, einem organischen Lösungsmittel wie Methanol, Ethanol, n-Propanol, iso-Propanol, tert. Butanol, Dioxan oder Tetrahydrofuran oder in Mischungen dieser Lösungsmittel bei Temperaturen von 10 bis 100°C, vorzugsweise 40 bis 80°C, und einem pH-Wert von 4 bis 10, vorzugsweise 6 bis 9, vorgenommen.

Das Molverhältnis von II zu Ammoniak bzw. Amin beträgt üblicherweise 2,8 : 1 bis 3,7 : 1, insbesondere 3,0 : 1 bis 3,3 : 1, bei Ammoniak, 1,8 : 1 bis 2,7 : 1, insbesondere 2,0 : 1 bis 2,3 : 1, bei primären Aminen IIIa und 0,8 : 1 bis 1,5 : 1, insbesondere 1,0 : 1 bis 1,2 : 1, bei sekundären Aminen IIIb; die angegebenen Verhältnisse beziehen sich jeweils auf eine Aminogruppe in der Verbindung IIIa oder IIIb.

An die Umsetzung schließt sich eine Hydrolyse noch vorhandener Carbonsäureamid- und Carbonsäureestergruppen zu Carboxylgruppen an, welche in an sich bekannter Weise in wäßrigem Reaktionsmedium in Gegenwart von Basen wie Natron- oder Kalilauge oder von Säuren wie Schwefel- oder Salzsäure in der Regel bei Temperaturen von 20 bis 110°C, insbesondere 40 bis 100°C, durchgeführt wird.

Entsprechend den Reaktionsbedingungen erhält man die Verbindungen I bzw. Ia als freie Carbonsäuren oder in Form von Salzen, üblicherweise als Alkalimetallsalze. Aus den freien Säuren können dann durch Neutralisation mit den entsprechenden Basen, beispielsweise Aminbasen, die gewünschten Salze I bzw. Ia ohne Schwierigkeiten hergestellt werden.

Die Verbindungen I bzw. Ia lassen sich aus ihren Lösungen problemlos in reiner Form isolieren. Hierfür bieten sich insbesondere Sprüh- oder Gefriertrocknung, Kristallisation und Fällung an. Häufig lassen sich die Lösungen auch unmittelbar für die erfindungsgemäßen Zwecke verwenden.

Die Verbindungen I sind in hervorragender Weise dazu geeignet, Schwermetall- oder Erdalkalimetallionen wie beispielsweise Eisen, Kupfer, Mangan, Zink, Calcium oder Magnesium oder Gemische solcher Ionen zu komplexieren. Aufgrund dieser Fähigkeit weisen sie eine Vielzahl von technischen Anwendungsmöglichkeiten auf. Da es sich bei den Verbindungen I um biologisch abbaubare Substanzen handelt, können sie überall dort vorteilhaft eingesetzt werden, wo bei der Anwendung Abwasser in größeren Mengen anfällt und erst behandelt werden muß, bevor es in die Oberflächengewässer gelangt.

Als Einsatzgebiete und Verwendungszwecke kommen beispielsweise Wasch- und Reinigungsmittel für den Haushalt, industrielle Reinigungsmittel, die Galvanotechnik, die Wasserbehandlung und die Polymerisationen, die photographische Industrie, die Textilindustrie und die Papierindustrie sowie verschiedene Anwendungen in Pharmazeutika, in der Kosmetik, bei Nahrungsmitteln und bei der Pflanzenernährung in Betracht.

Ihre vorteilhafte Wirkung liegt auch in einer Bleichmittelstabilisierung, beispielsweise für Natriumperborate wie $\text{NaBO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}_2 \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$, Peroxycarbonate, Peroxyphosphonate, Citratperhydrate, Harnstoff- und Melamin- H_2O_2 -Addukte, Caroate, Perbenzoate, Alkandipercarbonsäuren, Peroxyphthalate und Alkalimetallhypochlorite in Wasch- und Reinigungsmitteln und bei der Wasserstoffperoxidbleiche von Textilien, Zellstoff oder Papierrohstoff. Spuren von Schwermetallen wie Eisen, Kupfer und Mangan kommen im Waschlösungsmittel selbst, im Wasser und im Textilgut vor und katalysieren die Zersetzung der Peroxyverbindung oder des daraus entstandenen Wasserstoffperoxids. Die Komplexbildner I binden diese Metallionen und verhindern die unerwünschte Zersetzung des Bleichsystems während der Lagerung und in der Waschflotte. Dadurch erhöht sich die Effizienz des Bleichsystems und Faserschädigungen werden zurückgedrängt.

In flüssigen Waschmittelformulierungen können die Verbindungen I als sogenannte Konservierungsmittel, zweckmäßigerweise in einer Menge von 0,05 bis 1 Gew.-% bezogen auf das Gesamtgewicht der Waschmittelformulierung, eingesetzt werden.

In Seifen verhindern die Verbindungen I beispielsweise metallkatalysierte oxidative Zersetzungen.

Weiterhin dienen sie in hervorragender Weise in Wasch- und Reinigungsmitteln als Gerüststoff (Builder), um Ausfällungen und Inkrustationen auf dem Gewebe zu verhindern.

Sie können in vorteilhafter Weise überall dort eingesetzt werden, wo bei technischen Verfahren Ausfällungen von Calcium-, Magnesium- und Schwermetallsalzen stören und verhindert werden sollen, beispielsweise zur Verhinderung von Ablagerungen und Verkrustungen in Kesseln, Rohrleitungen, an Sprühdüsen oder allgemein an glatten Oberflächen.

Sie können zur Stabilisierung von Phosphaten in alkalischen Entfettungsbädern und Verhinderung der Ausfällung von Kalkseifen dienen und verhindern dadurch das "Anlaufen" von Nichteisenoberflächen und verlängern die Standzeiten von alkalischen Reinigerbädern.

Sie können als Komplexbildner in alkalischen Entrostungs- und Entzunderungsbädern verwendet werden sowie in galvanischen Bädern anstelle von Cyaniden.

Die Kühlwasserbehandlung mit den Verbindungen I verhindert Ablagerungen bzw. löst bereits vorhandene wieder auf. Ein besonderer Vorteil ist die Anwendungsmöglichkeit in alkalischem Medium und damit

die Beseitigung von Korrosionsproblemen.

Bei der Polymerisation von Kautschuk können sie zur Herstellung der dabei verwendeten Redoxkatalysatoren verwendet werden. Sie verhindern zusätzlich das Ausfallen von Eisenhydroxid im alkalischen Polymerisationsmilieu.

5 In der photographischen Industrie können die Komplexbildner I in Entwickler- oder Fixierbädern, die mit hartem Wasser angesetzt werden, verwendet werden, um die Ausfällung schwerlöslicher Calcium- und Magnesium-Salze zu verhindern. Die Ausfällungen führen zur Grauschleiern auf Filmen und Bildern sowie Ablagerungen in den Tanks, die somit vorteilhaft vermieden werden können. Sie können als Eisen-III-Chelatlösungen vorteilhaft in Bleich- und Bleichfixierbädern eingesetzt werden und so die aus ökologischen
10 Gründen bedenklichen Hexacyanoferratlösungen ersetzen.

In der Textilindustrie können sie zur Entfernung von Schwermetallspuren während des Herstellungs- bzw. Färbeprozesses von natürlichen und synthetischen Fasern dienen. Dadurch werden viele Störungen verhindert, beispielsweise Schmutzflecken und Streifen auf dem Textilgut, Verlust des Glanzes, schlechte Benetzbarkeit, unegale Färbungen und Farbfehler.

15 In der Papierindustrie können sie zur Eliminierung von Schwermetallionen, insbesondere Eisenionen, verwendet werden. Die Ablagerung von Eisen auf Papier führt zu "heißen Flecken", an denen die oxidative katalytische Zerstörung der Zellulose beginnt. Ferner katalysieren Schwermetallionen die Zersetzung von H_2O_2 , welches für die Papierbleichung eingesetzt wird.

Weiterhin kommen beispielsweise Anwendungen in Pharmazeutika, Kosmetika und Nahrungsmitteln in Betracht, um die metallkatalysierte Oxidation von olefinischen Doppelbindungen und damit das Ranzigwerden der Erzeugnisse zu verhindern.

In der Pflanzenernährung können zur Behebung von Schwermetalldefiziten Kupfer-, Eisen-, Mangan- und Zink-Komplexe mit I verwendet werden. Diese Schwermetalle werden als Chelate zugegeben, um die Ausfällung als biologisch inaktive unlösliche Salze zu verhindern.

25 Weitere Anwendungsgebiete für die Verbindungen I sind die Rauchgaswäsche, und zwar die gleichzeitige Entfernung von NO_x und SO_2 aus Rauchgasen, die Entschwefelung nach Wellman-Lord, die H_2S -Oxidation, die Metallextraktion sowie Anwendungen als Katalysatoren für organische Synthesen, z.B. Luftoxidation von Paraffinen und Hydroformylierung von Olefinen zu Alkoholen.

Die Verbindungen I mit ihren hervorragenden komplexbildenden Eigenschaften können unter den genannten Anwendungsgebieten in ganz besonderem Maße als Bleichmittelstabilisatoren und als Gerüststoffe in Wasch- und Reinigungsmitteln empfohlen werden.

Gegenstand der vorliegenden Erfindung sind auch Mittel zur Komplexbildung von Schwermetall- oder Erdalkalimetallionen oder Gemischen hiervon, die je nach Anwendungszweck die Verbindungen Ia in einer Menge von 0,01 bis 99 Gew.-%, bezogen auf die Gesamtmenge der Zubereitungen, enthalten.

35 Weiterhin sind Gegenstand der vorliegenden Erfindung Wasch- und Reinigungsmittel, die 0,01 bis 20 Gew.-%, vorzugsweise 0,05 bis 10 Gew.-% bezogen auf die Gesamtmenge der Zubereitung, einer oder mehrerer der Verbindungen I enthalten. Bei einer Verwendung bevorzugt als Gerüststoff sind Mengen von 1 bis 10 Gew.-%, bei einer Verwendung bevorzugt als Bleichmittelstabilisator, beispielsweise für Perborate, sind Mengen von 0,05 bis 1 Gew.-% besonders bevorzugt. Bei einer Verwendung insbesondere als
40 Komplexbildner in Waschmitteln sind Mengen von 0,1 bis 2 Gew.-% bevorzugt.

Die Verbindungen I können in ihrer Eigenschaft als Komplexbildner, Gerüststoff und Bleichmittelstabilisator in Wasch- und Reinigungsmittelformulierungen auch zusammen mit anderen Mitteln des Standes der Technik verwendet werden, wobei die allgemeinen Eigenschaften im Hinblick auf Sequestrierung, Inkrustationsinhibierung, Vergrauungsinhibierung, Primärwaschwirkung und Bleichwirkung unter Umständen deutlich
45 verbessert werden können.

Wasch- und Reinigungsmittelformulierungen mit den Verbindungen I enthalten in der Regel als zusätzliche Bestandteile, bezogen auf das Gesamtgewicht, 6 bis 25 Gew.-% Tenside, 15 bis 50 Gew.-% Builder und gegebenenfalls Co-Builder und 5 bis 30 Gew.-% Hilfsstoffe wie Enzyme, Schaumregulatoren, Korrosionsinhibitoren, optische Aufheller, Duftstoffe, Farbstoffe oder Formulierungsmittel wie z.B. Natriumsulfat in den hierfür üblichen Mengen.

50 Die 2-Hydroxy-3-aminopropionsäure-Derivate I sind hervorragende Komplexbildner. In ihrer Eigenschaft als Gerüststoff in Wasch- und Reinigungsmitteln zur Verbesserung der Weißwaschwirkung und zur Verhinderung von Ablagerungen auf dem Gewebe sind die Verbindungen I mit beispielsweise Ethylendiamintetraessigsäure oder 2-Hydroxy-3-aminopropionsäure-N,N-diessigsäure vergleichbar. Eine deutlich überlegene
55 Wirkung im Vergleich zu den genannten Mitteln des Standes der Technik zeigt sich jedoch bei der Bleichmittelstabilisierung.

Herstellungsbeispiele

Beispiel 1

5

Nitrilo-di(2-hydroxy-3-aminopropionsäure)monoessigsäure-Trinatriumsalz

10 Zu einer Lösung von 37,5 g (0,5 mol) Glycin in 150 g Wasser, die mit 0,6 g 50 gew.-%iger Natronlauge auf einen pH-Wert von 8 eingestellt worden war, wurden bei 50 °C innerhalb von 1 Stunde 478,5 g einer 20 gew.-%igen wäßrigen Glycidsäureamid-Lösung (entsprechend 1,1 mol Glycidsäureamid) getropft. Während des Zutropfens wurde der pH-Wert der Reaktionslösung durch Zugabe weiterer 88 g 50 gew.-%iger Natronlauge zwischen 8 und 8,5 gehalten. Anschließend wurde 30 Minuten bei 50 °C und danach 3 Stunden bei 80 °C nachgerührt. Nach Zugabe weiterer 100 g 50 gew.-%iger Natronlauge wurde die Lösung dann 2
15 Stunden bei 80 °C und danach 1,5 Stunden bei 100 °C gerührt, wobei das entstandene Ammoniak ausgaste.

Die Lösung wurde nach dem Abkühlen mit dem dreifachen Volumen an Methanol versetzt. Der gebildete Niederschlag wurde abfiltriert und aus einer Wasser-Methanol-Mischung umkristallisiert. Man erhielt die Titelverbindung in Form eines farblosen Kristallpulvers, das oberhalb 300 °C schmolz, in einer
20 Ausbeute von 66 %.

Beispiel 2

25

N-(2-Hydroxyethyl)-2-hydroxy-3-aminopropionsäure-N-monoessigsäure-Dinatriumsalz

282 g (1,0 mol) Ethanolaminoessigsäure-Natriumsalz wurden mit der äquimolaren Menge Glycidsäureamid analog Beispiel 1 umgesetzt, mit dem Unterschied, daß eine Natronlauge-Zugabe erst nach erfolgter
30 Umsetzung zum Zwecke der Hydrolyse der Carbonsäureamidgruppe erfolgte.

Die resultierende Lösung wurde sprühgetrocknet und das hierbei erhaltene hellbraune Pulver aus einer Wasser-Methanol-Mischung umkristallisiert. Man erhielt die Titelverbindung in Form eines farblosen Kristallpulvers mit einem Schmelzpunkt >280 °C in einer Ausbeute von 74 %.

35

Beispiel 3

Nitrilo-di(2-hydroxy-3-aminopropionsäure)monobernsteinsäure-Tetranatriumsalz

40

Diese Verbindung wurde analog Beispiel 1 durch Umsetzung von Asparaginsäure mit Glycidsäureamid im molaren Verhältnis von 1 : 2,2 in einer Ausbeute von 55 % hergestellt. Sie hatte nach Umkristallisation einen Schmelzpunkt von 125 °C (unter Zersetzung).

45

Beispiel 4

Nitrilo-di(2-hydroxy-3-aminopropionsäure)mono(2-carboxy-2-aminoethanol)-Trinatriumsalz

50

Diese Verbindung wurde analog Beispiel 1 durch Umsetzung von Serin mit Glycidsäureamid im molaren Verhältnis von 1 : 2,2 in einer Ausbeute von 57 % hergestellt. Sie hatte nach Umkristallisation einen Schmelzpunkt von 120 °C (unter Zersetzung).

55

Beispiel 5

Nitrilo-di(2-hydroxy-3-aminopropionsäure)monoethanolamin-Dinatriumsalz

Diese Verbindung wurde analog Beispiel 2 durch Umsetzung von Ethanolamin mit Glycidsäureamid hergestellt. Sie ist aus der Literaturstelle (1) bekannt.

Beispiel 6

Nitrilo-tri(2-hydroxy-3-aminopropionsäure)-Trinatriumsalz

Diese Verbindung wurde analog Beispiel 2 durch Umsetzung von Ammoniak mit Glycidsäureamid hergestellt. Sie ist aus der Literaturstelle (1) bekannt.

Beispiel 7

N-methyl-2-hydroxy-3-aminopropionsäure-N-monoessigsäure-Dinatriumsalz

Diese Verbindung wurde analog Beispiel 1 durch Umsetzung äquimolarer Mengen von Sarkosin mit Glycidsäureamid in einer Ausbeute von 94 % hergestellt. Sie hatte nach Umkristallisation einen Schmelzpunkt von $>310^{\circ}\text{C}$.

Anwendungstechnische Eigenschaften

Bestimmung der Natriumperboratstabilisierung in Waschflotten

Das für die Bleichwirkung in natriumperborathaltigen Waschmittelformulierungen verantwortliche Wasserstoffperoxid wird durch Schwermetallionen (Fe, Cu, Mn) vornehmlich in der Waschflotte, aber auch schon bei trockener Lagerung katalytisch zersetzt. Durch Komplexbildung der Schwermetallionen läßt sich dieser Zersetzungsprozeß verhindern oder zumindest verzögern. Die peroxidstabilisierende Wirkung der Komplexbildner wird über den Restperoxidgehalt nach Belassen einer schwermetallhaltigen Waschflotte bei höherer Temperatur für eine bestimmte Zeitdauer geprüft.

Der Gehalt an Wasserstoffperoxid wurde unmittelbar nach Zubereitung und nach Belassen der Waschflotte bei 60°C oder 80°C für 2 oder 1 Stunde durch Titration mit Kaliumpermanganat in saurer Lösung bestimmt. Als Ergebnis wurde in der unten angeführten Tabelle jeweils der Prozentsatz an nach diesem Zeitraum noch vorhandenem H_2O_2 angegeben.

Zur Prüfung auf Perboratstabilisierung dienen zwei Waschmittelformulierungen (1) und (2); die nachfolgenden Prozentangaben beziehen sich jeweils auf das Gewicht.

(1) Zusammensetzung der phosphatreichen Formulierung:

19,3 % Natrium- C_{12} -Alkylbenzolsulfonat (50 %ige wäßrige Lösung)

15,4 % Natriumperborat-Tetrahydrat

30,8 % Natriumtriphosphat

2,6 % Copolymer aus Maleinsäure und Acrylsäure (Gewichtsverhältnis 50:50, mittlere Molmasse 50.000)

31,0 % wasserfreies Natriumsulfat

0,9 % Komplexbildner 1 oder Vergleichssubstanz

(2) Zusammensetzung der phosphatarmen Formulierung:

15 % Natrium- C_{12} -Alkylbenzolsulfonat (50 %ige wäßrige Lösung)

5 % Anlagerungsprodukt von 11 Mol Ethylenoxid an 1 Mol Talgfettalkohol

20 % Natriumperborat-Tetrahydrat

6 % Natriummetasilicat $\cdot 5 \text{H}_2\text{O}$

1,25 % Magnesiumsilicat

20 % Natriumtriphosphat

31,75 % wasserfreies Natriumsulfat

1 % Komplexbildner I oder Vergleichssubstanz

Die Prüfung wurde so durchgeführt, daß eine Lösung von 6,5 g/l der Formulierung (1) in Wasser der Härte 25° dH auf 80° C erwärmt und zu Testzwecken mit 2,5 ppm einer Mischung der Ionen Fe^{3+} , Cu^{2+} und Mn^{2+} im Verhältnis 8 : 1 : 1, eingesetzt in Form ihrer Sulfate, versetzt wurde. Durch Titration mit KMnO_4 in saurer Lösung wurde der H_2O_2 -Gehalt vor der Schwermetallzugabe und nach 2stündigem Belassen der Waschflotte bei 80° C gemessen.

Ebenso wurde eine Lösung von 8 g/l der Formulierung (2) in Wasser der Härte 25° dH auf 60° C erwärmt und analog zum oben beschriebenen Verfahren behandelt. Der Restgehalt an H_2O_2 wurde nach 1stündigem Belassen der Waschflotte bei 60° C bestimmt.

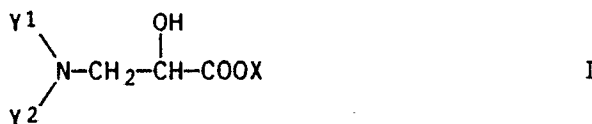
Die folgende Tabelle zeigt die Ergebnisse der Prüfungen, wobei die 2-Hydroxy-3-aminopropionsäure-Derivate I in ihrer Natriumsalz-Form aus den Beispielen 1 bis 6 mit Ethylendiamintetraessigsäure-Tetratrium-Natriumsalz (EDTA-Na_4) sowie 2-Hydroxy-3-aminopropionsäure-N,N-diessigsäure-Trinatriumsalz (ISDA-Na_3) gemäß Literaturstelle (2) verglichen wurden. Die Werte verdeutlichen die überlegene Wirkung der Verbindungen I.

Tabelle

Bleichmittelstabilisator	Natriumperboratstabilisierung [Rest-% H_2O_2]	
	Formulierung (1)	Formulierung (2)
Beispiel 1	60,6	90,0
Beispiel 2	36,5	89,0
Beispiel 3	51,8	79,4
Beispiel 4	52,2	84,2
Beispiel 5	25,5	57,4
Beispiel 6	51,8	80,7
zum Vergleich:		
EDTA-Na_4	20,0	34,0
ISDA-Na_3	43,4	82,0
ohne	20,0	28,0

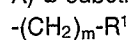
Ansprüche

1. Verwendung von 2-Hydroxy-3-aminopropionsäure-Derivaten der allgemeinen Formel I



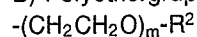
in der X für Wasserstoff, ein Alkalimetall oder Ammonium, das durch C_1 - C_4 -Alkylgruppen oder C_1 - C_4 -Hydroxyalkylgruppen substituiert sein kann, steht und in der die Gruppen Y^1 und Y^2 folgende Bedeutungen haben

A) ω -substituierte Alkylgruppen der allgemeinen Formel



in der R^1 Wasserstoff, eine Hydroxylgruppe oder die Gruppen $-\text{COOX}$, $-\text{NH}-\text{CH}(\text{COOX})-\text{CH}_2-\text{COOX}$ oder $-\text{NY}^1\text{Y}^2$ bezeichnet und m Werte von 1 bis 20 hat, mit Ausnahme des Wertes $m = 1$ für den Fall, daß Y^1 und Y^2 gleich sind und R^1 die Gruppe $-\text{COOX}$ bedeutet,

B) Polyethergruppen der allgemeinen Formel



in der R^2 Wasserstoff oder eine C_1 - C_4 -Alkylgruppe bedeutet,

C) β -hydroxysubstituierte Gruppen der allgemeinen Formel



in der R^3 für die Gruppen $-COOX$, $-CH_2OH$ und $-CH_2-NY^1Y^2$ steht und n Werte von 1 bis 5 hat,

D) α -carboxysubstituierte Gruppen der allgemeinen Formel



in der R^4 Wasserstoff, eine Methylgruppe oder eine Hydroxymethylgruppe bezeichnet und R^5 eine Hydroxymethylgruppe oder die Gruppen $-CH(OH)-COOX$ oder $-(CH_2)_p-COOX$ bedeutet, wobei p 1 oder 2 ist,

E) Pyranosyl- oder Furanosylgruppen der allgemeinen Formel

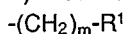


in der q den Wert 3 oder 2 hat, oder

F) Polymerreste von Polyvinylamin oder Polyethylenimin als Komplexbildner, Bleichmittelstabilisatoren und Gerüststoffe in Wasch- und Reinigungsmitteln.

2. Verwendung von 2-Hydroxy-3-aminopropionsäure-Derivaten I nach Anspruch 1, bei denen die Gruppen Y^1 und Y^2 folgende Bedeutungen haben

A) ω -substituierte Alkylgruppen der allgemeinen Formel



in der R^1 Wasserstoff, eine Hydroxylgruppe oder die Gruppe $-COOX$ bezeichnet und m Werte von 1 bis 6 hat, mit Ausnahme des Wertes $m = 1$ für den Fall, daß Y^1 und Y^2 gleich sind und R^1 die Gruppe $-COOX$ bedeutet,

C) β -hydroxysubstituierte Gruppen der allgemeinen Formel



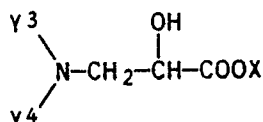
in der R^3 für die Gruppen $-COOX$ und $-CH_2OH$ steht und n Werte von bis 5 hat, oder

D) α -carboxysubstituierte Gruppen der allgemeinen Formel



in der R^4 Wasserstoff, eine Methylgruppe oder eine Hydroxymethylgruppe bezeichnet und R^5 eine Hydroxymethylgruppe oder die Gruppen $-CH(OH)-COOX$ oder $-(CH_2)_p-COOX$ bedeutet, wobei p 1 oder 2 ist.

3. 2-Hydroxy-3-aminopropionsäure-Derivate der allgemeinen Formel Ia

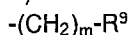


Ia

5

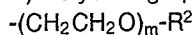
in der X für Wasserstoff, ein Alkalimetall oder Ammonium, das durch C₁-C₄-Alkylgruppen oder C₁-C₄-Hydroxyalkylgruppen substituiert sein kann, steht und in der die Gruppen Y³ und Y⁴ folgende Bedeutungen haben

10 A) ω-substituierte Alkylgruppen der allgemeinen Formel



in der R⁹ die Gruppen -COOX, -NH-CH(COOX)-CH₂-COOX oder -NY³Y⁴ oder für den Fall, daß m den Wert 1 hat, Wasserstoff bezeichnet und m Werte von 1 bis 20 hat, mit Ausnahme des Wertes m = 1 für den Fall, daß Y³ und Y⁴ gleich sind und R⁹ die Gruppe -COOX bedeutet,

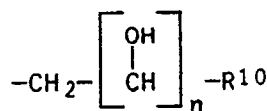
15 B) Polyethergruppen der allgemeinen Formel



in der R² Wasserstoff oder eine C₁-C₄-Alkylgruppe bedeutet,

C) β-hydroxysubstituierte Gruppen der allgemeinen Formel

20

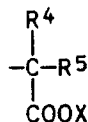


25

in der R¹⁰ für die Gruppen -COOX, -CH₂OH und -CH₂-NY³Y⁴ steht und n Werte von 1 bis 5 hat, mit Ausnahme des Wertes n = 1 für den Fall, daß Y³ und Y⁴ gleich sind und R¹⁰ die Gruppe -COOX bedeutet,

D) α-carboxysubstituierte Gruppen der allgemeinen Formel

30

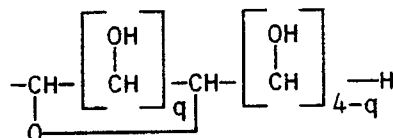


35

in der R⁴ Wasserstoff, eine Methylgruppe oder eine Hydroxymethylgruppe bezeichnet und R⁵ eine Hydroxymethylgruppe oder die Gruppen -CH(OH)-COOX oder -(CH₂)_p-COOX bedeutet, wobei p 1 oder 2 ist,

E) Pyranosyl- oder Furanosylgruppen der allgemeinen Formel

40



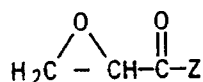
45

in der q den Wert 3 oder 2 hat, oder

F) Polymerreste von Polyvinylamin oder Polyethylenimin.

4. Verfahren zur Herstellung von 2-Hydroxy-3-aminopropionsäure-Derivaten Ia gemäß Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet, daß man ein Glycidsäurederivat der allgemeinen Formel II

50



II

55

in der Z für die Gruppe -OX, -OR⁶ oder -N(R²)₂ steht, wobei R⁶ einen C₁-C₄-Alkylrest bezeichnet und die beiden Reste R² gleich oder verschieden sind, mit Ammoniak oder einem der Amine der allgemeinen

Formeln IIIa oder IIIb



umsetzt und anschließend noch vorhandene Carbonsäureamid- oder Carbonsäureestergruppen hydrolysiert.

10 5. Verwendung von 2-Hydroxy-3-aminopropionsäure-Derivaten Ia gemäß Anspruch 3 als Komplexbildner für Schwermetall- oder Erdalkalimetallionen.

6. Mittel zur Komplexierung von Schwermetall- oder Erdalkalimetallionen, enthaltend 0,01 bis 99 Gew.-%, bezogen auf die Gesamtmenge der Zubereitung, einer oder mehrerer Verbindungen der allgemeinen Formel Ia gemäß Anspruch 3.

15 7. Wasch- und Reinigungsmittel, enthaltend 0,01 bis 20 Gew.-%, bezogen auf die Gesamtmenge der Zubereitung, einer oder mehrerer Verbindungen der allgemeinen Formel I gemäß Anspruch 1 oder 2.

20

25

30

35

40

45

50

55