

(19)



Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets



(11)

EP 0 411 436 B1

(12)

EUROPÄISCHE PATENTSCHRIFT

(45) Veröffentlichungstag und Bekanntmachung des Hinweises auf die Patenterteilung:
04.02.1998 Patentblatt 1998/06

(51) Int Cl.⁶: **C11D 3/33, C11D 3/37, C07C 229/22**

(21) Anmeldenummer: **90114141.6**

(22) Anmeldetag: **24.07.1990**

(54) **Verwendung von 2-Hydroxy-3-aminopropionsäure-Derivaten als Komplexbildner, Bleichmittelstabilisatoren und Gerüststoffe in Wasch- und Reinigungsmitteln**

Use of derivatives of 2-hydroxy-3-aminopropionic acid as complexants, stabilizer for bleaching compositions and builder for washing and cleaning agents

Utilisation de dérivés de l'acide 2-hydroxy-3-aminopropionique comme complexants, stabilisants pour compositions de blanchissement et adjuvants dans les agents de lavage et de nettoyage

(84) Benannte Vertragsstaaten:
CH DE FR GB IT LI SE

(30) Priorität: **03.08.1989 DE 3925727**

(43) Veröffentlichungstag der Anmeldung:
06.02.1991 Patentblatt 1991/06

(73) Patentinhaber: **BASF Aktiengesellschaft
67063 Ludwigshafen (DE)**

(72) Erfinder:

- **Baur, Richard, Dr.**
D-6704 Mutterstadt (DE)
- **Gousetis, Charalampos, Dr.**
D-6700 Ludwigshafen (DE)

- **Birnbach, Stefan, Dr.**
D-6700 Ludwigshafen (DE)
- **Kneip, Michael, Dr.**
D-6710 Frankenthal (DE)
- **Oftring, Alfred, Dr.**
D-6702 Bad Duerkheim (DE)

(56) Entgegenhaltungen:

EP-A- 0 287 846	FR-A- 2 124 807
US-A- 2 781 374	US-A- 2 781 375
US-A- 2 781 379	US-A- 2 781 389

- **HELVETICA CHIMICA ACTA, Band 39, Nr. VI, 1956, Seiten 1721-1724, Basel, CH; J. MONNIN: "Sur la synthèse des isosérines N-disubstituées à partir des esters alpha-acétoxy-acryliques"**

EP 0 411 436 B1

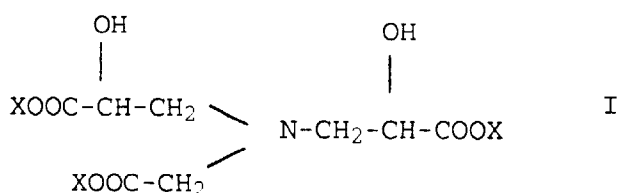
Anmerkung: Innerhalb von neun Monaten nach der Bekanntmachung des Hinweises auf die Erteilung des europäischen Patents kann jedermann beim Europäischen Patentamt gegen das erteilte europäische Patent Einspruch einlegen. Der Einspruch ist schriftlich einzureichen und zu begründen. Er gilt erst als eingelegt, wenn die Einspruchsgebühr entrichtet worden ist. (Art. 99(1) Europäisches Patentübereinkommen).

Beschreibung

Die vorliegende Erfindung betrifft 2-Hydroxy-3-amino-propionsäure-Derivate der allgemeinen Formel I

5

10



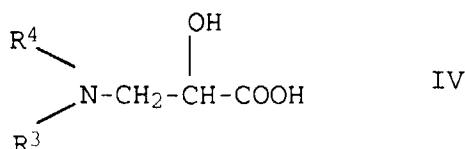
15

in der X für Wasserstoff, ein Alkalimetall oder Ammonium, das durch C₁-C₄-Alkylgruppen oder C₁-C₄-Hydroxyalkylgruppen substituiert sein kann, steht, ein Verfahren zu ihrer Herstellung und ihre Verwendung als Komplexbildner, Bleichmittelstabilisatoren und Gerüststoffe in Wasch- und Reinigungsmitteln sowie als Komplexbildner für Schwermetall- oder Erdalkalimetallionen. Außerdem betrifft die Erfindung Wasch- und Reinigungsmittel und Komplexbildnermittel, die die Verbindungen I enthalten.

20

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

25



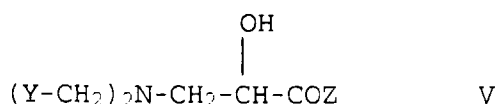
30

in der R³ und R⁴ jeweils einen aliphatischen, cycloaliphatischen oder araliphatischen Rest bedeuten, wobei R³ und R⁴ aber keine Methylgruppe bezeichnen und darüber hinaus unter anderem auch Wasserstoff, Alkylolgruppen oder den Rest -CH₂-CH(OH)-COOH bedeuten. Weiterhin kann einer der Reste R³ oder R⁴ eine zweite substituierte Aminogruppe -NR³R⁴ tragen. Die Verbindungen IV dienen zur Maskierung von Metallionen, insbesondere von Schwermetallkationen, durch Komplexbildner in wäßriger Lösung.

35

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

40



45

in der Y unter anderem für den Rest -COOX steht und Z die Gruppe -OX, -OR¹ oder -N(R²)₂ bedeutet, wobei R¹ einen C₁-C₄-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.

50

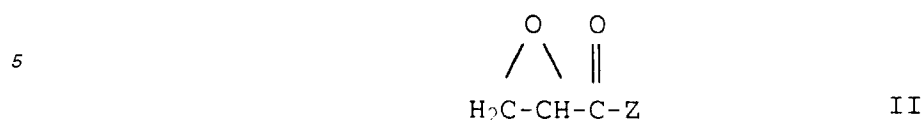
Demgemäß wurde die Verwendung der eingangs definierten 2-Hydroxy-3-aminopropionsäure-Derivate I als Komplexbildner, Bleichmittelstabilisatoren und Gerüststoffe in Wasch- und Reinigungsmitteln gefunden.

55

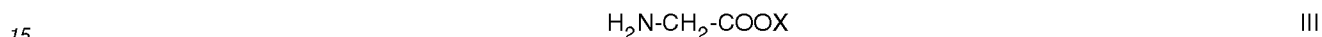
Die Verbindungen I können als freie Carbonsäuren (X = H) oder in einer partiellen oder vollständigen Salzform auftreten. Im letzteren Fall steht X dann für Alkalimetallionen wie Lithium oder insbesondere Natrium oder Kalium oder für das Ammoniumion, das partiell oder vollständig durch C₁-C₄-Alkylgruppen oder C₁-C₄-Hydroxyalkylgruppen substituiert sein kann. Insbesondere sind hier die Salze von tertiären Aminen zu nennen. Bevorzugte tertiäre Amine sind Trimethylamin, Triethylamin, Tri-n-propylamin, Triisopropylamin, Tri-n-butylamin, Triisobutylamin sowie Trialkanolamine wie Triethanolamin oder Triisopropanolamin.

Die Verbindungen I werden zweckmäßigerweise durch Umsetzung eines Glycidsäurederivates der allgemeinen

Formel II



10 in der Z für die Gruppen -OX, -OR¹ oder -N(R²)₂ steht, wobei R¹ einen C₁-C₄-Alkylrest bezeichnet und die beiden Reste R² Wasserstoff oder C₁-C₄-Alkyl bedeuten und gleich oder verschieden sind, mit einem Amin der allgemeinen Formeln III



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.

Das primäre Amin III ist Glycin.

Die in dem oben genannten Amin vorhandene Carboxylgruppe kann auch in Form der Alkalimetall- oder der gegebenenfalls substituierten Ammoniumsalze auftreten.

25 Die Umsetzung des Glycidsäurederivates II mit dem Amin III 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 Amin beträgt üblicherweise 1,8 : 1 bis 2,7 : 1, insbesondere 2,0 : 1 bis 2,3 : 1.

30 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 100°C, insbesondere 40 bis 100°C, durchgeführt wird.

35 Entsprechend den Reaktionsbedingungen erhält man die Verbindungen I 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 ohne Schwierigkeiten hergestellt werden.

Die Verbindungen I 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.

40 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.

45 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.

50 Ihre vorteilhafte Wirkung liegt auch in einer Bleichmittelstabilisierung, beispielsweise für Natriumperborate wie NaBO₂·H₂O₂·3 H₂O, Peroxycarbonate, Peroxyphosphonate, Citratperhydrate, Harnstoff- und Melamin-H₂O₂-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 Waschpulver selbst, im Wasser und im Textilgut vor und katalysieren die Zersetzung der Perverbindung 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 zurückge-
55 drängt.

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.

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 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.

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.

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 I in einer Menge von 0,01 bis 99 Gew.-%, bezogen auf die Gesamtmenge der Zubereitungen, enthalten.

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 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 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-Builders und 5 bis 30 Gew.-% Hilfsstoffe wie Enzyme, Schaumregulatoren, Korrosionsinhibitoren, optische Aufheller, Duftstoffe, Farbstoffe oder Formulierungshilfsmittel wie z.B. Natriumsulfat in den hierfür üblichen Mengen.

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 Wirkung im Vergleich zu den genannten Mitteln des Standes der Technik zeigt sich jedoch bei der Bleichmittelstabilisierung.

Herstellungsbeispiele

Beispiel 1

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

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 Stunden bei 80°C und danach 1,5 Stunden bei 100°C gerührt, wobei das entstandene Ammoniak ausgasete.

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 Ausbeute von 66 %.

Beispiel 2 (zum Vergleich)

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

1,0 mol Ethanolamin wurde mit der doppelten molaren Menge Glycidsäureamid analog Beispiel 1 umgesetzt, mit dem Unterschied, daß eine Natronlauge-Zugabe erst nach erfolgter Umsetzung zum Zwecke der Hydrolyse der Carbonsäureamidgruppe erfolgte.

Die resultierende Lösung wurde sprühgetrocknet und das hierbei erhaltene Pulver aus einer Wasser-Methanol-Mischung umkristallisiert. Diese Verbindung ist aus der Literaturstelle (1) bekannt.

Beispiel 3 (zum Vergleich)

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.

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

EP 0 411 436 B1

wurde in der unten angeführten Tabelle jeweils der Prozentsatz an nach diesem Zeitraum noch vorhandenem H_2O_2 angegeben.

Zur Prüfung auf Perboratstabilisierung dienten 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 I 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-5 H ₂ 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 Fe³⁺, Cu²⁺ und Mn²⁺ im Verhältnis 8 : 1 : 1, eingesetzt in Form ihrer Sulfate, versetzt wurde. Durch Titration mit KMnO₄ in saurer Lösung wurde der H₂O₂-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 H₂O₂ wurde nach 1stündigem Belassen der Waschflotte bei 60°C bestimmt.

Die folgende Tabelle zeigt die Ergebnisse der Prüfungen, wobei das 2-Hydroxy-3-aminopropionsäure-Derivat I in seiner Natriumsalz-Form aus Beispiel 1 mit den Beispielen 2 und 3 gemäß Literaturstelle (1) und Ethylendiamintetraessigsäure-Tetranatriumsalz (EDTA-Na₄) sowie 2-Hydroxy-3-aminopropionsäure-N,N-diessigsäure-Trinatriumsalz (ISDA-Na₃) gemäß Literaturstelle (2) verglichen wurde. Die Werte verdeutlichen die überlegene Wirkung der Verbindung I.

Tabelle

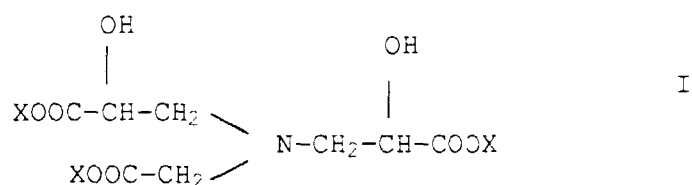
Bleichmittelstabilisator	Natriumperboratstabilisierung [Rest-% H ₂ O ₂]	
	Formulierung (1)	Formulierung (2)
Beispiel 1	60,6	90,0
zum Vergleich:		
Beispiel 2	25,5	57,4
Beispiel 3	51,8	80,7
EDTA-Na ₄	20,0	34,0
ISDA-Na ₃	43,4	82,0
ohne	20,0	28,0

Patentansprüche

1. 2-Hydroxy-3-aminopropionsäure-Derivate der allgemeinen Formel I

5

10



15

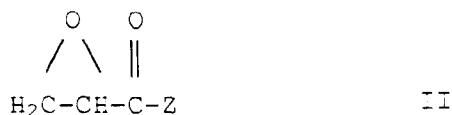
in der X für Wasserstoff, ein Alkalimetall oder Ammonium, das durch C₁-C₄-Alkylgruppen oder C₁-C₄-Hydroxyalkylgruppen substituiert sein kann, steht.

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

20

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

25



30

in der Z für die Gruppe -OX, -OR¹ oder -N(R²)₂ steht, wobei R¹ einen C₁-C₄-Alkylrest bezeichnet und die beiden Reste R² Wasserstoff oder C₁-C₄-Alkyl bedeuten und gleich oder verschieden sind, mit einem Amin der allgemeinen Formel III



35

umsetzt und anschließend noch vorhandene Carbonsäureamid- oder Carbonsäureestergruppen hydrolysiert.

4. Verfahren nach Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet, daß man als Glycidsäurederivat II Glycidsäureamid einsetzt.

40

5. Verwendung von 2-Hydroxy-3-aminopropionsäure-Derivaten I gemäß Anspruch 1 oder 2 als Komplexbildner, Bleichmittelstabilisatoren und Gerüststoffe in Wasch- und Reinigungsmitteln.

6. Verwendung von 2-Hydroxy-3-aminopropionsäure-Derivaten I gemäß Anspruch 1 oder 2 als Komplexbildner für Schwermetall- oder Erdalkalimetallionen.

45

7. Mittel zur Komplexierung von Schwermetall- oder Erdalkalimetallionen, enthaltend 0,01 bis 99 Gew.-%, bezogen auf die Gesamtmenge der Zubereitung, einer oder mehrerer Verbindungen I gemäß Anspruch 1 oder 2.

50

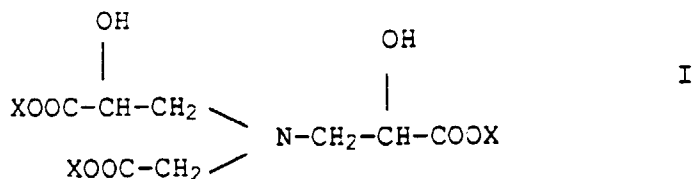
8. Wasch- und Reinigungsmittel, enthaltend 0,01 bis 20 Gew.-%, bezogen auf die Gesamtmenge der Zubereitung, einer oder mehrerer Verbindungen I gemäß Anspruch 1 oder 2.

Claims

55

1. 2-Hydroxy-3-aminopropionic acid derivatives of the general formula I

5



10

where X is hydrogen, an alkali metal, or ammonium which can be substituted by C₁-C₄-alkyl groups or C₁-C₄-hydroxyalkyl groups.

2. Nitrilodi(2-hydroxy-3-aminopropionic acid)monoacetic acid, trisodium salt.
3. A process for preparing 2-hydroxy-3-aminopropionic acid derivatives I as set forth in claim 1 or 2, characterized in that a glycidic acid derivative of the general formula II

20



25

where Z is -OX, -OR¹ or -N(R²)₂, where R¹ is a C₁-C₄-alkyl radical and the two R² radicals denote hydrogen or C₁-C₄-alkyl and are identical or different, is reacted with an amine of the general formula III



30

and then any carboxamide or carboxylic ester groups still present are hydrolyzed.

4. A process as claimed in claim 3, characterized in that the glycidic acid derivative II is glycidamide.
5. The use of 2-hydroxy-3-aminopropionic acid derivatives I as set forth in claim 1 or 2 as complexing agents, bleaching agent stabilizers and builders in laundry and cleaning detergent compositions.
6. The use of 2-hydroxy-3-aminopropionic acid derivatives I as set forth in claim 1 or 2 as complexing agents for heavy metal or alkaline earth metal ions.
7. A composition for complexing heavy or alkaline earth metal ions, comprising from 0.01 to 99% by weight, based on the total amount of the preparation, of one or more compounds I as set forth in claim 1 or 2.
8. Laundry and cleaning detergent compositions comprising from 0.01 to 20% by weight, based on the total amount of the preparation, of one or more compounds I as set forth in claim 1 or 2.

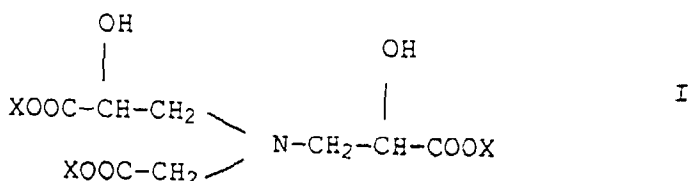
45

Revendications

50

1. Dérivés de l'acide 2-hydroxy-3-aminopropionique de formule générale I

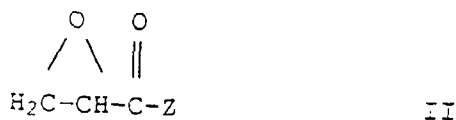
55



EP 0 411 436 B1

dans laquelle X est mis pour un atome d'hydrogène, un métal alcalin ou pour un groupement ammonium, qui peut être substitué par des groupements alkyle en C₁-C₄ ou hydroxyalkyle en C₁-C₄.

- 5
2. Sel trisodique de l'acide nitrilo-di-(acide 2-hydroxy-3-aminopropionique)monoacétique.
3. Procédé de préparation de dérivés I de l'acide 2-hydroxy-3-aminopropionique selon la revendication 1 ou 2, caractérisés en ce que l'on fait réagir un dérivé de l'acide glycidique de formule générale II



15

dans laquelle Z est mis pour le groupement -OX, -OR¹ ou -N(R²)₂, où R¹ représente un groupement alkyle en C₁-C₄ et les deux restes R² représentent un atome d'hydrogène ou un groupement alkyle en C₁-C₄ et sont identiques ou différents, avec une amine de formule générale III



25

et en ce que l'on hydrolyse ensuite les groupements amides d'acide carboxylique ou ester d'acide carboxylique encore présents.

- 30
4. Procédé selon la revendication 3, caractérisé en ce que l'on utilise l'amide d'acide glycidique en tant que dérivé II de l'acide glycidique.
5. Utilisation de dérivés I de l'acide 2-hydroxy-3-aminopropionique selon la revendication 1 ou 2 en tant qu'agent complexant, stabilisant d'agent de blanchiment et produit structurant dans des agents de lavage et de nettoyage.
6. Utilisation de dérivés I de l'acide 2-hydroxy-3-aminopropionique selon la revendication 1 ou 2 en tant qu'agent complexant pour des ions de métaux lourds ou de métaux alcalins.
- 35
7. Milieu de complexation d'ions de métaux lourds ou de métaux alcalins, contenant 0,01 à 99% en poids, par rapport au poids total de la préparation, d'un ou plusieurs composés I selon la revendication 1 ou 2.
8. Agent de lavage et de nettoyage, contenant 0,01 à 20 % en poids, par rapport au poids total de la préparation, d'un ou plusieurs composés I selon la revendication 1 ou 2.
- 40