

19



Europäisches Patentamt  
European Patent Office  
Office européen des brevets

11

Veröffentlichungsnummer:

**0 356 974  
A2**

12

## EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

21

Anmeldenummer: **89115874.3**

51

Int. Cl.<sup>5</sup>: **C11D 3/33**

22

Anmeldetag: **29.08.89**

30

Priorität: **02.09.88 DE 3829847**

43

Veröffentlichungstag der Anmeldung:  
**07.03.90 Patentblatt 90/10**

84

Benannte Vertragsstaaten:  
**AT BE CH DE ES FR GB IT LI NL SE**

71

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

72

Erfinder: **Baur, Richard, Dr.  
Nelkenstrasse 1  
D-6704 Mutterstadt(DE)**  
Erfinder: **Gousetis, Charalampos, Dr.  
Carl-Bosch-Strasse 98  
D-6700 Ludwigshafen(DE)**  
Erfinder: **Trieselt, Wolfgang, Dr.  
Alwin-Mittasch-Platz 1  
D-6700 Ludwigshafen(DE)**  
Erfinder: **Bochnitschek, Werner, Dr.  
Sinsheimer Strasse 49  
D-6700 Ludwigshafen(DE)**  
Erfinder: **Oftring, Alfred, Dr.  
Im Roehrich 49  
D-6702 Bad Duerkheim(DE)**

54

**Wasch- und Reinigungsmittel.**

57

Waschmittel sowie Reinigungsmittel für wässrige Anwendungen, welche als Enthärter 2 bis 25 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der Mittel,  $\beta$ -Alanin-N,N-diessigsäure oder deren Alkalimetall- oder Ammoniumsalze enthalten.

**EP 0 356 974 A2**

## Wasch- und Reinigungsmittel

Die vorliegende Erfindung betrifft Waschmittel sowie Reinigungsmittel für wäßrige Anwendungen enthaltend als Enthärter 2 bis 25 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der Mittel,  $\beta$ -Alanin-N,N-diessigsäure oder deren Alkalimetall- oder Ammoniumsalze.

5 Waschmittel sowie Reinigungsmittel für wäßrige Anwendungen sind im allgemeinen aus einer Kombination verschiedener grenzflächenaktiver Substanzen und weiteren Hilfsstoffen zusammengesetzt.

Unter den weiteren Hilfsmitteln sind in erster Linie Enthärter zu nennen, d.h. Substanzen, welche die Härtebildner des Wassers, vor allem  $\text{Ca}^{++}$ - und  $\text{Mg}^{++}$ -Kationen, zu binden vermögen.

Als Enthärter verwendete man bisher hauptsächlich Phosphate, die jedoch aus Gründen der Umweltbelastung zunehmend unerwünscht sind.

10 Als Ersatz für die Phosphate dienen in neuerer Zeit die Nitrilotriessigsäure und ihre Salze, jedoch vermögen auch diese Verbindungen nicht voll zu befriedigen, da sie Ablagerungen der Härtebildner, z.B. auf textilen Geweben, nicht wirksam genug verhindern.

Der vorliegenden Erfindung lagen daher Waschmittel sowie Reinigungsmittel für wäßrige Anwendungen als Aufgabe zugrunde, welche Enthärter enthalten, die noch besser wirksam sind als Nitrilotriessigsäure.

15 Demgemäß wurden Waschmittel sowie Reinigungsmittel für wäßrige Anwendungen gefunden, die als Enthärter 2 bis 25 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der Mittel,  $\beta$ -Alanin-N,N-diessigsäure oder deren Alkalimetall- oder Ammoniumsalze enthalten.

$\beta$ -Alanin-N,N-diessigsäure ist wie Nitrilotriessigsäure biologisch abbaubar und kann besonders vorteilhaft durch Umsetzung von Acrylsäure mit Iminodiessigsäure in wäßrigem Medium in großtechnischen 20 Mengen hergestellt werden (siehe unsere jüngere Anmeldung P 38 29 859.7 - O.Z. 0050/40154).

Ein zusätzlicher Vorteil der  $\beta$ -Alanin-N,N-diessigsäure ist ihr im Vergleich zur Nitrilotriessigsäure geringeres Bindevermögen für Schwermetallionen wie  $\text{Cu}^{2+}$  oder  $\text{Cd}^{2+}$ , wie ein Vergleich der entsprechenden Gleichgewichtskonstanten auf den Seiten 564 und 565 in Organic Sequestering Agents, A.E. Martell, J. Wiley & Sons, New York (1959), ausweist. Dies verringert die Wahrscheinlichkeit, daß Spuren nicht 25 abgebauter  $\beta$ -Alanin-N,N-diessigsäure in Flußsedimenten abgelagerte Schwermetallionen wieder freisetzen.

Bezogen auf das Gesamtgewicht der erfindungsgemäßen Wasch- und Reinigungsmittel werden die  $\beta$ -Alanin-N,N-diessigsäure oder ihre Alkalimetall- oder Ammoniumsalze in Mengen von 2 bis 25, bevorzugt in Mengen von 5 bis 15 Gew.-% eingesetzt. Mit besonderem Vorteil werden ihre Alkalimetallsalze verwendet, wobei das Trinatriumsalz besonders bevorzugt wird. Jedoch können auch die Salze der  $\beta$ -Alanin-N,N- 30 diessigsäure mit basischen Verbindungen wie Kaliumhydroxid, Ammoniak oder primären, sekundären oder tertiären aliphatischen organischen Aminen mit 1 bis 4 C-Atomen in den aliphatischen Resten wie Methylamin, Dimethylamin oder Trimethylamin eingesetzt werden.

Die weiteren Bestandteile der erfindungsgemäßen Wasch- und Reinigungsmittel richten sich nach dem speziellen Verwendungszweck.

35 Waschmittel enthalten im allgemeinen zusätzlich

5 bis 50 Gew.-% andere Enthärter

6 bis 25 Gew.-% grenzflächenaktive Verbindungen als waschaktive Substanzen

5 bis 35 Gew.-% Bleichmittel

0 bis 60 Gew.-% für die Konsistenz der Zubereitung wesentliche Stoffe

40 und in untergeordneten Mengen weitere Hilfsstoffe wie Bleichmittelstabilisatoren, Bleichmittelaktivatoren, Enzyme, Vergrauungsinhibitoren, Schaumregulatoren, Korrosionsschutzmittel, optische Aufheller, Lösungsvermittler, Duftstoffe oder Farbstoffe.

Reinigungsmittel enthalten als weitere wesentliche Inhaltsstoffe im allgemeinen

30 bis 80 Gew.-% Schmutz aufschließende Komponenten

45 3 bis 20 Gew.-% andere Mittel die Härtebildner zu binden vermögen

2 bis 10 Gew.-% grenzflächenaktive Substanzen

1 bis 5 Gew.-% Korrosionsschutzmittel

0 bis 60 Gew.-% für die Konsistenz der Zubereitung wesentliche Stoffe

50 und in untergeordneten Mengen weitere Hilfsstoffe wie Enzyme, Schaumregulatoren, Duftstoffe, Lösungsvermittler oder Desinfektionsmittel.

Als zusätzliche, die Härtestoffe  $\text{Ca}^{2+}$  und  $\text{Mg}^{2+}$  bindende Hilfsmittel, können den erfindungsgemäßen Wasch- und Reinigungsmittel alkalische Stoffe wie Natriumcarbonat, Natriumsilicat und Natriumphosphat oder Komplexbildner anorganischer Natur wie z.B. Pyrophosphat, Triphosphat, höhere Polyphosphate und Metaphosphate oder als Komplexbildner geeignete organische Verbindungen aus der Reihe der Alkanpolyphosphonsäuren, Amino- und Hydroxyalkanpolyphosphonsäuren, Phosphonocarbonsäuren, Poly-

carbonsäuren, Hydroxymono- oder -polycarbonsäuren und Aminocarbonsäuren sowie, bevorzugt für Waschmittel, Ionenaustauscher wie Natrium-aluminium-silicate (Zeolithe) zugesetzt werden, wobei man die komplexbildenden Säuren bevorzugt in Form ihrer wasserlöslichen Salze zugibt.

Beispiele für geeignete phosphorhaltige organische Komplexbildner sind Methandiphosphonsäure, Propan-1,2,3-triphosphonsäure, Butan-1,2,3,4-tetraphosphonsäure, Polyvinylphosphonsäure, 1-Aminoethan-1,1-diphosphonsäure, 1-Amino-1-phenyl-1,1-diphosphonsäure, Aminotrimethyltriphosphonsäure, Methylamino- oder Ethylaminodimethylendiphosphonsäure, Ethylen-diaminotetramethyltetraphosphonsäure, 1-Hydroxyethan-1,1-diphosphonsäure, Phosphonoessigsäure, Phosphonopropionsäure, 1-Phosphonoethan-1,2-dicarbonsäure, 2-Phosphonopropan-2,3-dicarbonsäure, 2-Phosphonobutan-1,2,4-tricarbonsäure, 2-Phosphonobutan-2,3,4-tricarbonsäure sowie Mischpolymerisate aus Vinylphosphonsäure und Acrylsäure.

Beispiele für Polycarbonsäuren sind Dicarbonsäuren der allgemeinen Formel  $\text{HOOC}-(\text{CH}_2)_n-\text{COOH}$  mit  $n = 0$  bis 8, außerdem Maleinsäure, Methylenmalonsäure, Citraconsäure, Mesaconsäure, Itaconsäure, nicht cyclische Polycarbonsäuren mit wenigstens 3 Carboxygruppen im Molekül, wie z.B. Tricarballäure, Aconitsäure, Ethylentetracarbonsäure, 1,1,3,3-Propan-tetracarbonsäure, 1,1,3,3,5,5-Pentan-hexacarbonsäure, Hexanhexa carbonsäure, cyclische Di- oder Polycarbonsäuren wie z.B. Cyclopentan-tetracarbonsäure, Cyclohexan-hexacarbonsäure, Tetrahydrofuran-tetracarbonsäure, Phthalsäure, Terephthalsäure, Benzoltri-, -tetra- oder -pentacarbonsäure, Mellithsäure und polymere Polycarbonsäuren wie z.B. die Homopolymerisate der Acrylsäure, Hydroxyacrylsäure, Maleinsäure, Itaconsäure, Mesaconsäure, Aconitsäure, Methylenmalonsäure und Citraconsäure, die Copolymerisate der obengenannten Carbonsäuren untereinander oder mit ethylenisch ungesättigten Verbindungen wie Ethylen, Propylen, Isobutylen, Vinylalkohol, Vinylmethylether, Furan, Acrolein, Vinylacetat, Acrylamid, Acrylnitril, Methacrylsäure und Crotonsäure, wobei Mischpolymerisate aus Acrylsäure (AS) und Maleinsäure (MAS) im Gewichtsverhältnis 60 : 40 und mit einem zahlenmittleren Molekulargewicht ( $\overline{M}_n$ ) von 70 000 besonders bevorzugt sind, sowie die Carboxymethylether der Zucker, der Stärke und der Cellulose.

Geeignete Hydroxymono- oder -polycarbonsäuren sind Glycolsäure, Milchsäure, Apfelsäure, Tartronsäure, Methyltartronsäure, Gluconsäure, Glycerinsäure, Citronensäure, Weinsäure und Salicylsäure.

Bevorzugt zu verwendende Aminocarbonsäuren sind Glycin, Glycylglycin, Alanin, Asparagin, Glutaminsäure, Aminobenzoesäure, Iminodi- oder Triessigsäure, Hydroxyethyliminodiessigsäure, Ethylendiamintetraessigsäure, Hydroxyethyl-ethylendiamintriessigsäure, Diethylentriamin-pentaessigsäure sowie höhere Homologe, die durch Polymerisation eines N-Aziridylcarbonsäurederivates, z.B. der Essigsäure, Bernsteinsäure oder Tricarballäure, und anschließende Verseifung, oder durch Kondensation von Polyaminen mit einem Molekulargewicht von 500 bis 10 000 mit chloressigsäuren oder bromessigsäuren Salzen hergestellt werden können.

Als Ionenaustauscher kommt insbesondere der Zeolith 4A in Betracht, dessen Herstellung in Ullmanns Encyclopädie der technischen Chemie, 4. Auflage, Band 24 auf S. 120 beschrieben ist.

Als grenzflächenaktive Substanzen sind solche geeignet, die im Molekül wenigstens einen hydrophoben organischen Rest und eine wasserlöslich machende ionische oder nichtionische Gruppe enthalten. Der hydrophobe Rest besteht bevorzugt aus einem aliphatischen Kohlenwasserstoffrest mit 8 bis 26, vorzugsweise 10 bis 22 und besonders bevorzugt 12 bis 18 C-Atomen oder aus einem alkylaromatischen Rest mit 6 bis 18, vorzugsweise 8 bis 16 C-Atomen in der Alkylgruppe.

Besonders geeignete anionische Tenside sind die Natrium-, Kalium- und Ammoniumsalze von Carbonsäuren, Sulfonsäuren und Schwefelsäuremonoestern mit der angegebenen Anzahl an C-Atomen.

Dabei kommen als Tenside vom Sulfonattyp insbesondere Alkylbenzolsulfonate mit 9 bis 15 C-Atomen im Alkylrest, Alken- und Hydroxyalkansulfonate sowie Disulfonate, wie man sie beispielsweise aus Monoolefinen mit end- oder innenständiger Doppelbindung durch Sulfonieren mit gasförmigem Schwefeltrioxid und anschließende alkalische oder saure Hydrolyse der Sulfonierungsprodukte erhält, in Betracht. Weiter eignen sich Alkansulfonate, die aus Alkanen durch Sulfochlorierung oder Sulfoxydation und anschließende Hydrolyse bzw. Neutralisation oder durch Bisulfitaddition an Olefine erhältlich sind. Weiktere brauchbare Tenside vom Sulfonattyp sind die Methyl- oder Ethylester von  $\alpha$ -Sulfofettsäuren.

Geeignete Tenside vom Sulfattyp sind die genannten Salze der Schwefelsäuremonoester primärer und sekundärer Alkohole. Weiterhin eignen sich sulfatierte Fettsäuremonoglyceride sowie sulfatierte Umsetzungsprodukte von 1 bis 4 Mol Ethylenoxid mit primären oder sekundären Fettalkoholen oder Alkylphenolen.

Von den Carboxylaten kommen insbesondere die Natriumsalze der natürlichen Fettsäuren, d.h. die üblichen Seifen, in Betracht.

Bevorzugte kationische Tenside sind Dialkyl-dimethyl-ammoniumchloride wie Distearyl-dimethyl-ammoniumchlorid und Imidazoliumsalze vom Typ 1-Alkyl-amidoethyl-1-methyl-2-alkyl-imidazolium-methox-

ysulfat.

Als amphotere Tenside, die in wäßriger Lösung im gleichen Molekül sowohl anion- als auch kationaktive Gruppen enthalten, kommen Verbindungen vom Typ der Alkylbetaine bzw. Alkylsulfobetaine in Betracht.

Als nichtionische Tenside werden vorteilhaft Anlagerungsprodukte von 4 bis 40, vorzugsweise 4 bis 20 Mol Ethylenoxid an 1 Mol Fettalkohol, Alkylphenol, Fettsäure, Fettamin, Fettsäureamid oder Alkansulfonamid verwendet. Besonders bevorzugt sind die Anlagerungsprodukte von 5 bis 16 Mol Ethylenoxid an primäre oder sekundäre Alkohole mit 8 bis 18, vorzugsweise 12 bis 18 C-Atomen, sowie an Mono- oder Dialkylphenole mit 6 bis 14 C-Atomen in den Alkylresten. Neben diesen wasserlöslichen nichtionischen Tensiden sind aber auch nicht bzw. nicht vollständig wasserlösliche Polyglycoether mit 1 bis 4 Ethylenglycoetherresten im Molekül von Interesse, insbesondere wenn sie zusammen mit wasserlöslichen nichtionischen oder anionischen Tensiden eingesetzt werden.

Weiterhin können als nichtionische grenzflächenaktive Substanzen die wasserlöslichen, 20 bis 250 Ethylenglycoethergruppen und 10 bis 100 Propylenglycoethergruppen enthaltenden Anlagerungsprodukte von Ethylenoxid an Propylenglycol, Alkylendiamin-polypropylenglycol und Alkylpolypropylenglycole mit 1 bis 10 C-Atomen in der Alkylkette verwendet werden, wobei hier vermutlich die Polypropylenglycolkette als hydrophober Rest fungiert.

Als Bleichmittel kommen insbesondere Peroxyverbindungen wie Natriumperborattetrahydrat ( $\text{NaBO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ ), Natriumperboratmonohydrat ( $\text{NaBO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}_2$ ), Perborax ( $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 4\text{H}_2\text{O}_2$ ) oder Peroxycarbonate wie  $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 1,5\text{H}_2\text{O}_2$  aber auch anorganische oder organische Aktivchlorverbindungen wie z.B. Alkalihypochlorite oder Dichlor- und Trichlorcyanursäure in Betracht.

Im allgemeinen ist es von Vorteil, gemeinsam mit den als Bleichmittel dienenden Peroxyverbindungen Stoffe einzuarbeiten, die die Peroxyverbindungen stabilisieren. Als wasserlösliche Stabilisatoren kommen z.B. die als Hilfsmittel zum Binden der Härtestoffe  $\text{Ca}^{2+}$  und  $\text{Mg}^{2+}$  geeigneten organischen Komplexbildner in Betracht. Besonders bevorzugt werden als wasserunlösliche Stabilisatoren, in Mengen von 0,5 bis 4 Gew.-% der gesamten Zubereitung, Magnesiumsilicate  $\text{MgO} : \text{SiO}_2$  der Zusammensetzung 4 : 1 bis 1 : 4, vorzugsweise 2 : 1 bis 1 : 2 und insbesondere 1 : 1 eingesetzt.

Als Aktivatoren für die in Wasser  $\text{H}_2\text{O}_2$  liefernden Bleichmittel werden bevorzugt N-diacylierte und N,N'-tetraacylierte Amine wie z.B. N,N,N',N'-Tetraacetylmethylendiamin oder -ethylendiamin, N,N-Diacetyl-anilin und N,N-Diacetyl-p-toluidin, Alkyl-N-sulfonyl-carbonamide wie N-Methyl-N-mesyl-acetamid, N-Methyl-N-mesylbenzamid, N-Methyl-N-mesyl-p-nitrobenzamid und N-Methyl-N-mesyl-p-methoxybenzamid, N-acylierte cyclische Hydrazide, acylierte Triazole oder Urazole wie z.B. Monoacetylmaleinsäurehydrazid, O,N,N-trisubstituierte Hydroxylamine wie O-Benzoyl-N,N-succinyl-hydroxylamin, O-Acetyl-N,N-succinyl-hydroxylamin, O-p-Methoxybenzoyl-N,N-succinylhydroxylamin, O-p-Nitrobenzoyl-N,N-succinylhydroxylamin und O,N,N-Triacetylhydroxylamin, N,N'-Diacyl-sulfurylamide wie z.B. N,N'-Dimethyl-N,N'-diacetyl-sulfurylamid und N,N'-Diethyl-N,N'-dipropionylsulfurylamid, Triacylcyanurate wie Triacetyl- oder Tribenzoylcyanurat, Carbonsäureanhydride wie Benzoessäureanhydrid, m-Chlorbenzoessäureanhydrid, Phthalsäureanhydrid und 4-Chlorphthalsäureanhydrid, Zuckerester wie z.B. Glucosepentaacetat, 1,3-Diacyl-4,5-diacyloxy-imidazolidine wie 1,3-Diformyl-4,5-diacetoxyimidazolidin, 1,3-Diacetyl-4,5-diacetoxy-imidazolidin und 1,3-Diacetyl-4,5-dipropionyloxy-imidazolidin, diacylierte 2,5-Diketopiperazine, wie z.B. 1,4-Diacetyl-2,5-diketopiperazin, 1,4-Dipropionyl-2,5-diketopiperazin und 1,4-Dipropionyl-3,6-dimethyl-2,5-diketopiperazin, das Natriumsalz der p-(Ethoxycarbonyloxy)-benzoessäure und der p-(Propoxycarbonyloxy)-benzolsulfonsäure sowie die Natriumsalze von alkylierten oder acylierten Phenolsulfonsäureestern wie p-Acetoxy-benzolsulfonsäure, 2-Acetoxy-5-nonyl-benzolsulfonsäure, 2-Acetoxy-5-propylbenzolsulfonsäure oder der Isononanoyloxiphenylsulfonsäure eingesetzt.

Vergrauungsinhibitoren sind Hilfsmittel, die den abgelösten Schmutz in der wäßrigen Lösung suspendiert halten. Hierzu sind wasserlösliche Kolloide organischer Natur geeignet. Bevorzugt sind die wasserlöslichen Salze polymerer Carbonsäuren, Salze von Ethercarbonsäuren oder Ethersulfonsäuren der Stärke oder der Cellulose oder Salze von sauren Schwefelsäureestern der Cellulose oder der Stärke. Weiterhin sind wasserlösliche, saure Gruppen enthaltende Polyamide sowie Polyvinylpyrrolidon geeignet.

Als Enzyme können Proteasen, Carbohydrasen, Esterasen, Lipasen, Oxidoreduktasen, Katalasen, Peroxidasen, Ureasen, Isomerasen, Lyasen, Transferasen, Desmolasen oder Nukleasen eingearbeitet werden. Von besonderem Interesse sind die aus Bakterienstämmen oder Pilzen wie *Bacillus subtilis* oder *Streptomyces griseus* gewonnenen Enzyme, insbesondere Proteasen oder Amylasen, die gegenüber Alkali, Perverbindungen und anionischen Tensiden relativ beständig und bei Temperaturen bis zu 70 °C noch wirksam sind.

Bevorzugt verwendet man Kombinationen aus Enzymen verschiedener Wirkung, insbesondere Kombinationen aus Proteasen und Amylasen.

Die Textilwaschmittel enthalten in vorteilhafter Weise häufig optische Aufheller. Für Baumwolle werden

bevorzugt Derivate der Diaminostilbendisulfonsäure bzw. deren Alkalimetallsalze wie z.B. die Alkalimetallsalze der 4,4'-Bis(2-anilino-4-morpholino-1,3,5-triazin-6-yl-amino)-stilben-2,2'-disulfonsäure, für Polyamidfasern 1,3-Diaryl-2-pyrazoline wie z.B. 1-(p-Sulfamoylphenyl)-3-(p-chlorphenyl)-2-pyrazolin, für Polyesterfasern 2,5-Di-(2-benzoxazolyl)-thiophen und 1,2-Di-(5-methyl-2-benzoxazolyl)-ethylen eingesetzt.

5 Alkalischen Waschmittel werden im allgemeinen als Korrosionsschutzmittel noch Natrium- und Kaliumsilicate mit einem Siliciumdioxid/Alkalioxid-Verhältnis  $\geq 1$  zugegeben.

Als Schmutz aufschließende Komponenten für Reinigungsmittel sind insbesondere alkalisch reagierende Substanzen wie z.B. Natrium- oder Kaliumhydroxid, Natrium- oder Kaliumcarbonat, alkalische Salze der Orthophosphorsäure sowie Natrium- und Kaliumsilicate mit einem Siliciumdioxid/Alkalimetalloxid-Verhältnis von 0,7 bis 1,5 sowie organische und anorganische Säuren wie Salzsäure, Phosphorsäure, Phosphorsäureester, Schwefelsäure, Oxalsäure, Citronensäure, Ameisensäure, Amidosulfonsäure, Adipinsäure, Glutarsäure oder Bernsteinsäure geeignet.

Die erfindungsgemäßen Wasch- und Reinigungsmittel können pulverförmig oder flüssig sein. Um den pulverförmigen Zubereitungen Eigenschaften wie "gute Rieselfähigkeit", "kein Zusammenbacken bei wechselnder Luftfeuchtigkeit" usw. zu verleihen, werden im allgemeinen anorganische Salze, insbesondere Natriumsulfat zugegeben, während Wasser die Basis der meisten flüssigen Zubereitungen ist.

Besonders bevorzugt sind Waschmittel, die, bezogen auf die gesamte Zubereitung, 10 bis 30 Gew.-% Zeolith und 5 bis 15 Gew.-% des Trinatriumsalzes der  $\beta$ -Alanin-N,N-diessigsäure enthalten.

Die Herstellung der erfindungsgemäßen Wasch- und Reinigungsmittel kann in allgemein üblicher Weise erfolgen; z.B. können die verschiedenen Bestandteile unter Verwendung von Wasser zu einem wäßrigen Brei verrührt werden, der dann zweckmäßigerweise in Zerstäubungstürmen bei 100 °C getrocknet wird.

Beispiele B1 bis B5 und Vergleichsbeispiele V1 bis V5

25

Bestimmung der bei Verwendung verschiedener Waschmittel gebildeten Ablagerungen der Härtebildner

Hierzu wurden als Testgewebe 20 g Baumwollfrottee unter folgenden Versuchsbedingungen mehrfach gewaschen und gespült:

30

Waschmaschine	Launder-O-meter der Fa. Atlas, Chicago
Zahl der Waschzyklen	20
Wassermenge pro Zyklus	125 ml zum Waschen 125 ml zum Spülen
Gesamthärte des Wassers	4 mMol ( $\text{Ca}^{2+}$ , $\text{Mg}^{2+}$ )
Waschdauer pro Zyklus	30 min
Waschtemperatur	60 °C
Waschmitteldosierung	8 g/l

35

40

Die in den Beispielen B1 bis B5 verwendeten Waschmittel enthielten das erfindungsgemäß zu verwendende Trinatriumsalz der  $\beta$ -Alanin-N,N-diessigsäure (ADA), während in den Vergleichsbeispielen V1 bis V5 an Stelle von ADA als Stand der Technik das Trinatriumsalz der Nitrilotriessigsäure (NTA) verwendet wurde. In allen Fällen wurden die Waschmittel aus einem wäßrigen Brei ihrer Einzelbestandteile durch Trocknung in Zerstäubungstürmen bei 100 °C hergestellt. Ein Maß für die beim Waschprozeß entstandenen Ablagerungen der Härtebildner ist der Gewichtsanteil an Asche, der beim Veraschen des gewaschenen Testgewebes zurückblieb.

45

Die Zusammensetzung der eingesetzten Waschmittel und die erhaltenen Gewichtsanteile Asche enthält Tabelle 1. Tabelle 1 enthält zusätzlich die genaue ionische Zusammensetzung der Gesamthärte des verwendeten Wassers, die zusätzlich variiert wurde.

50

55

Tabelle 1

Waschbedingungen		Beispiele									
5	Zusammensetzung der Waschmittel (Gew.-%):	B1	V1	B2	V2	B3	V3	B4	V4	B5	V5
	Zeolith 4A	22,7	22,7	21,9	21,9	23,8	23,8	23,5	23,5	-	-
	ADA	9	-	12,3	-	5	-	6	-	9	-
	NTA	-	9	-	12,3	-	5	-	6	-	9
10	Natriumcarbonat	10,9	10,9	10,5	10,5	-	-	-	-	18,2	18,2
	Natriumcitrat	-	-	-	-	-	-	-	-	9,1	9,1
	Na-Salz eines Copolymerisats aus 60 Gew.-% As u. 40 Gew.-% MAS, $\overline{M}_n = 70\ 000$	-	-	-	-	1,9	1,9	1,89	1,89	-	-
15	Carboxymethylcellulose	0,55	0,55	0,52	0,52	0,57	0,57	0,57	0,57	0,55	0,55
	n-Dodecylbenzolsulfonat	5,7	5,7	5,5	5,5	5,95	5,95	5,9	5,9	5,68	5,68
	Gemisch aus Na-Salzen von C <sub>15</sub> - bis C <sub>18</sub> -Fettsäuren	2,5	2,5	2,5	2,5	2,67	2,67	2,71	2,71	2,55	2,55
20	Gemisch aus ethoxylierten C <sub>13</sub> - und C <sub>14</sub> Fettalkoholen (EO-Grad: 7)	4,3	4,3	4,1	4,1	4,45	4,45	4,43	4,43	4,3	4,3
	Natriumperborat-Tetrahydrat	18,2	18,2	17,5	17,5	19	19	18,9	18,9	18,2	18,2
	Magnesiumsilicat (1:1)	0,9	0,9	0,88	0,88	0,95	0,95	0,94	0,94	0,9	0,9
25	Natriumdissilicat	5,45	5,45	5,30	5,30	5,71	5,71	5,66	5,66	5,52	5,52
	Natriumsulfat	19,8	19,8	19,0	19,0	30	30	29,5	29,5	26	26
	Zusammensetzung der Gesamthärte von 4 mMol/l Ca <sup>2+</sup> : Mg <sup>2+</sup>	4:1	4:1	1:2	1:2	4:1	4:1	1:2	1:2	1:2	1:2
30	Asche ( Gew.-% des Testgewebes)	0,85	1,98	1,09	2,08	0,68	1,02	1,12	2,02	1,04	2,28

35

### Ansprüche

40 1. Waschmittel sowie Reinigungsmittel für wäßrige Anwendungen enthaltend als Enthärter 2 bis 25 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der Mittel,  $\beta$ -Alanin-N,N-diessigsäure oder deren Alkalimetall- oder Ammoniumsalze.

2. Waschmittel sowie Reinigungsmittel für wäßrige Anwendungen nach Anspruch 1, enthaltend als Enthärter das Trinatriumsalz der  $\beta$ -Alanin-N,N-diessigsäure.

45 3. Waschmittel nach Anspruch 1 oder 2, enthaltend 10 bis 30 Gew.-% Zeolith und 5 bis 15 Gew.-% des Trinatriumsalzes der  $\beta$ -Alanin-N,N-diessigsäure.

4. Verwendung von  $\beta$ -Alanin-N,N-diessigsäure oder deren Alkalimetall- oder Ammoniumsalze in Mengen von 2 bis 25 Gew.-% der gesamten Zubereitung als Hilfsmittel in Waschmitteln sowie Reinigungsmitteln für wäßrige Anwendungen.

50

55