



(12)发明专利



(10)授权公告号 CN 106795465 B

(45)授权公告日 2020.10.16

(21)申请号 201580055759.2

(22)申请日 2015.10.07

(65)同一申请的已公布的文献号

申请公布号 CN 106795465 A

(43)申请公布日 2017.05.31

(30)优先权数据

14189418.8 2014.10.17 EP

(85)PCT国际申请进入国家阶段日

2017.04.14

(86)PCT国际申请的申请数据

PCT/EP2015/073149 2015.10.07

(87)PCT国际申请的公布数据

WO2016/058888 EN 2016.04.21

(73)专利权人 巴斯夫欧洲公司

地址 德国路德维希港

(72)发明人 M·莱诺索加西亚 T·施密特

(74)专利代理机构 北京市中咨律师事务所

11247

代理人 张双双 刘金辉

(51)Int.Cl.

C11D 17/04(2006.01)

C11D 3/33(2006.01)

(56)对比文件

CN 103180426 A,2013.06.26

US 8802894 B2,2014.08.12

CN 1434857 A,2003.08.06

CN 101809139 A,2010.08.18

CN 102549135 A,2012.07.04

CN 101300337 A,2008.11.05

WO 2014027181 A1,2014.02.20

WO 2014066074 A1,2014.05.01

CN 101842533 A,2010.09.22

CN 103210075 A,2013.07.17

审查员 曾勇

权利要求书2页 说明书16页

(54)发明名称

包含含MGDA的洗涤剂组合物的容器

(57)摘要

本发明涉及包含单一单位剂量的含有溶解在含水介质中的至少一种配位剂(A)的洗涤剂组合物的容器,所述配位剂(A)是甲基甘氨酸二乙酸(MGDA)的L-和D-对映体或其相应的单-、二-或三碱金属或者单-、二-或三铵的盐的混合物,所述混合物主要包含对映体过量(ee)为5-85%的相应L-异构体,其中所述容器由聚合物制成。

1. 包含单一单位剂量的含有溶解在含水介质中的至少一种配位剂(A)的洗涤剂组合物的容器,所述配位剂(A)是甲基甘氨酸二乙酸(MGDA)的L-对映体和D-对映体或其相应的单-、二-或三碱金属或者单-、二-或三铵的盐的混合物,所述混合物主要包含对映体过量(ee)为5-85%的相应L-异构体,其中所述容器由聚合物制成,并且其中所述含水介质包含相对于整个连续相为至少33重量%的水。

2. 根据权利要求1的容器,其中所述容器包含两个或更多个隔室。

3. 根据权利要求1的容器,其中所述容器是机械柔性的或刚性的。

4. 根据权利要求2的容器,其中所述容器是机械柔性的或刚性的。

5. 根据权利要求1的容器,其中所述容器呈具有一个或多个隔室的盒的形式,或者呈具有一个或多个隔室的包的形式,或者呈具有一个或多个隔室的袋的形式,或者呈盒和袋的组合的形式。

6. 根据权利要求2的容器,其中所述容器呈具有一个或多个隔室的盒的形式,或者呈具有一个或多个隔室的包的形式,或者呈具有一个或多个隔室的袋的形式,或者呈盒和袋的组合的形式。

7. 根据权利要求3的容器,其中所述容器呈具有一个或多个隔室的盒的形式,或者呈具有一个或多个隔室的包的形式,或者呈具有一个或多个隔室的袋的形式,或者呈盒和袋的组合的形式。

8. 根据权利要求4的容器,其中所述容器呈具有一个或多个隔室的盒的形式,或者呈具有一个或多个隔室的包的形式,或者呈具有一个或多个隔室的袋的形式,或者呈盒和袋的组合的形式。

9. 根据权利要求5-8中任一项的容器,其中所述袋由聚合物膜制成,所述聚合物在至少1°C的温度下在水中是水溶性的。

10. 根据权利要求1-8中任一项的容器,其包含至少两个隔室,其中一个隔室包含含水介质中的配位剂(A),并且至少一个另外的隔室包含固体的组合物。

11. 根据权利要求9的容器,其包含至少两个隔室,其中一个隔室包含含水介质中的配位剂(A),并且至少一个另外的隔室包含固体的组合物。

12. 根据权利要求1-8中任一项的容器,其中配位剂(A)选自MGDA的三钠盐、MGDA的二钠单钾盐、MGDA的二钾单钠盐、其中20-25摩尔%的碱是钾而剩余的75-80摩尔%是钠的三碱金属盐、其中20-25摩尔%的碱金属是钠而剩余的75-80摩尔%是钾的三碱金属盐和MGDA的三钾盐的L-和D-异构体的混合物。

13. 根据权利要求11的容器,其中配位剂(A)选自MGDA的三钠盐、MGDA的二钠单钾盐、MGDA的二钾单钠盐、其中20-25摩尔%的碱是钾而剩余的75-80摩尔%是钠的三碱金属盐、其中20-25摩尔%的碱金属是钠而剩余的75-80摩尔%是钾的三碱金属盐和MGDA的三钾盐的L-和D-异构体的混合物。

14. 根据权利要求1-8中任一项的容器,其中所述含水介质包含35-75重量%的配位剂(A)。

15. 根据权利要求13的容器,其中所述含水介质包含35-75重量%的配位剂(A)。

16. 根据权利要求1-8中任一项的容器,其中所述含水介质还包含至少一种染料。

17. 根据权利要求15的容器,其中所述含水介质还包含至少一种染料。

18. 根据权利要求9的容器,其中聚合物是聚乙烯醇。
19. 根据权利要求17的容器,其中聚合物是聚乙烯醇。
20. 根据权利要求1-8中任一项的容器,其中所述容器包含至少两个隔室,其中所述洗涤剂还包含无机过氧化物,所述无机过氧化物不位于包含含有配位剂(A)的含水介质的隔室中。
21. 根据权利要求19的容器,其中所述容器包含至少两个隔室,其中所述洗涤剂还包含无机过氧化物,所述无机过氧化物不位于包含含有配位剂(A)的含水介质的隔室中。
22. 根据权利要求1-8中任一项的容器,其特征在于所述容器是由聚合物膜制成的袋。
23. 根据权利要求21的容器,其特征在于所述容器是由聚合物膜制成的袋。
24. 根据权利要求1-23中任一项的容器在器皿洗涤或衣物清洁中的用途。
25. 用于制造根据权利要求1-23中任一项的容器或容器的隔室的方法,所述方法包括以下步骤:
 - (a) 提供聚合物,
 - (b) 以如下方式使聚合物成形,使其具有至少一个凹部,使得其可以包含液体,
 - (c) 提供溶解在含水介质中的配位剂(A),所述配位剂(A)是甲基甘氨酸二乙酸(MGDA)的L-对映体和D-对映体或其相应的单-、二-或三碱金属或者单-、二-或三铵的盐的混合物,所述混合物主要包含对映体过量(ee)为5-85%的相应L-异构体,
 - (d) 将根据步骤(c)的包含配位剂(A)的所述含水介质置于根据步骤(b)的形成的凹部中,
 - (e) 密闭开放的容器或隔室。
26. 根据权利要求25的方法,其中聚合物以聚合物膜的形式提供。
27. 根据权利要求25的方法,其中步骤(e)通过密封而进行。
28. 根据权利要求26的方法,其中步骤(e)通过密封而进行。
29. 根据权利要求25-28中任一项的方法,其中步骤(b)借助具有至少一个空腔的成形模具进行。

包含含MGDA的洗涤剂组合物的容器

[0001] 本发明涉及一种容器,其包含单一单位剂量的洗涤剂组合物,所述洗涤剂组合物包含溶解在含水介质中的至少一种配位剂(A),所述配位剂(A)是甲基甘氨酸二乙酸(MGDA)的L-和D-对映体或其相应的单-、二-或三碱金属或者单-、二-或三铵的盐的混合物,所述混合物主要包含对映体过量(ee)为5-85%的相应L-异构体,其中所述容器由聚合物制成。

[0002] 螯合剂例如甲基甘氨酸二乙酸(MGDA)及其相应碱金属盐是对碱土金属离子如 Ca^{2+} 和 Mg^{2+} 有用且环境友好的多价螯合剂。它们可以代替磷酸盐型多价螯合剂如三聚磷酸钠(“STPP”),后者由于环境原因现在在许多国家被替换。因此,推荐MGDA和相关化合物并将其用于各种目的如洗衣用洗涤剂以及用于自动器皿洗涤(ADW)配制剂,特别是用于所谓的无磷酸盐洗衣用洗涤剂和无磷酸盐的ADW配制剂。对于船运该类螯合剂,在大多数情况下使用固体如颗粒或水溶液。

[0003] 对于自动器皿洗涤和衣物护理,所谓的单一单位剂量具有增加的商业重要性。它们对于终端用户具有很大的方便,因为这样的单位剂量包含适量的用于洗涤和漂洗步骤的成分,并且因为它们可以容易地由终端用户放入自动器皿洗涤机或洗衣机中,参见例如W0 2002/042400和W0 2011/072017。单位剂量的实例是片剂和丸剂,特别是袋。已经公开了多隔室袋形式的袋,参见W0 2009/112994。

[0004] 然而,尤其是在基于无机过氧化物的漂白剂的存在下,有时可以观察到缺点。尤其是在长时间储存如夏天中的几个月,可以观察到洗涤剂组合物中发黄或甚至形成棕色污渍。这种着色在商业上是没有吸引力的,因为它可能暗示相应洗涤剂组合物的质量可能已经恶化。

[0005] 避免这种缺点的一种方式是在包含几个隔室的容器中提供洗涤剂组合物。一个隔室包含漂白剂,另一个隔室包含氧化敏感成分如酶。在洗涤循环期间除去的隔室可以由聚合物膜制成,参见例如W0 2003/084836。然而,与这种膜组合的水是不利的,因为它在储存时可能损坏所述膜。MGDA溶液可以在环境温度下提供至多40重量%的MGDA。较高的浓度是不可行的。相反,可以观察到MGDA的沉淀和结晶。

[0006] 然而,希望在洗涤循环的早期阶段将多价螯合剂提供给洗涤液。使用多价螯合剂如固体MGDA,这在所有条件下都不可行。

[0007] 因此,本发明的一个目的是提供一种可克服上述缺点的洗涤剂组合物,尤其是呈单位剂量形式。本发明的一个目的是还提供一种制备可克服上述缺点的洗涤剂组合物的方法。此外,一个目的是提供一种可克服上述缺点的洗涤剂组合物的部件,以及用于制备这种部件的方法。

[0008] 因此,发现如开头所定义的包含单一单位剂量的容器。它们在下文中也定义为根据本发明的容器或包含单一单位剂量的本发明容器或本发明容器。

[0009] 本发明容器呈单位剂量的形式。在本发明上下文中,术语“单位剂量”是指为在洗衣机中一次洗涤或在自动器皿洗涤机中一次器皿洗涤而设计的洗涤剂组合物的量。单位剂量可以设计用于家庭护理应用或者用于工业或机构应用,例如但不限于在医院、食堂、餐馆、酒店、青年旅馆或商业洗衣店中。优选地,在本发明上下文中的单位剂量设计用于家庭

护理应用。单位剂量也可以定义为单个单位剂量，两个术语在本发明上下文中可互换使用。

[0010] 包含单一单位剂量的本发明容器可应用于各种应用中，尤其是用于自动器皿洗涤或洗衣应用。取决于应用，洗涤剂组合物可以包含除配位剂(A)以外的不同组分，并且取决于所需应用，该尺寸可以不同。优选用于家庭护理的本发明容器在尺寸上小于用于工业或机构应用的本发明容器，并且优选用于自动器皿洗涤应用的容器在尺寸上小于用于衣物清洁应用的本发明容器。

[0011] 在本发明的一个实施方案中，包含单一单位剂量的本发明容器包含单个隔室，其中包含相应洗涤剂组合物的所有组分。在一个优选实施方案中，本发明容器包含两个或更多个隔室，例如两个、三个或四个隔室。

[0012] 在本发明的一个实施方案中，本发明容器呈具有一个或多个隔室的盒形式，或者呈具有一个或多个隔室的包形式，或者呈具有一个或多个隔室的袋形式，或者呈盒和一个或多个袋的组合的形式，尤其是呈盒和一个袋的组合的形式。在这种盒和袋的组合中，可以例如通过将它们粘合在一起而彼此连接。具有两个隔室的袋也可以称为双室袋。具有单个隔室的袋也可以称为单室袋。因此，在具体实施方案中，根据本发明的容器可以呈双室袋的形式或者呈盒和单室袋的组合的形式。

[0013] 所述容器可以是机械柔性的或刚性的。机械柔性和机械刚性之间的区分可以通过普通终端用户由两个手指手动确定可变形程度而进行。如果该普通终端用户可以使所述容器的形状在一个维度上变形至少5%，则认为相应的容器是机械柔性的，否则认为其是刚性的。

[0014] 在具体实施方案中，本发明容器是每个片剂具有至少一个空腔的片剂。每个空腔存在至少一个袋，优选存在至少一个放置在空腔中并连接到片剂的袋。在具体实施方案中，包含配位剂(A)的溶液的袋的体积对应于空腔的体积，例如它们可以具有相同体积 $\pm 10\%$ ，优选 $\pm 5\%$ 。空腔和包含配位剂(A)的溶液的袋的形状和尺寸彼此对应得越好，可以观察到在运输期间破裂越少。这样的片剂可以包装在例如聚乙烯醇的膜中。片剂包含相应洗涤剂组合物的组分，例如表面活性剂、助洗剂、酶和/或漂白剂。

[0015] 在另一具体实施方案中，本发明容器是每个盒子具有至少一个空腔的盒。每个空腔存在至少一个袋，优选存在至少一个放置在空腔中并连接到盒子的袋。在具体实施方案中，包含配位剂(A)的溶液的袋的体积对应于空腔的体积，例如它们可以具有相同体积 $\pm 10\%$ ，优选 $\pm 5\%$ 。空腔和包含配位剂(A)的溶液的袋的形状和尺寸彼此对应得越好，可以观察到在运输期间破裂得越少。盒包含相应洗涤剂组合物的组分，例如表面活性剂、助洗剂、酶和/或漂白剂。

[0016] 在另外的具体实施方案中，本发明容器是包含至少两个隔室，例如两个、三个或四个隔室的袋。一个隔室包含配位剂(A)的溶液。相应洗涤剂组合物的其他组分位于一个或多个其他隔室中。

[0017] 在本发明的一个实施方案中，包含在本发明容器中的所有配位剂(A)以溶解形式存在于合适隔室中。在本发明的另外实施方案中，如上所述，一部分配位剂(A)以溶解形式包含在一个隔室中，如果适用的话，更多配位剂(A)包含在本发明容器的另一隔室或一个其他隔室中。

[0018] 固体洗涤剂组合物可能包含残留水分。残留水分是指作为配位剂(A)溶解于其中

的含水介质的一部分的水以外的水。在本发明的一个实施方案中,残留水分含量为0.1-10重量%,这涉及整个相应洗涤剂组合物。可以例如通过Karl-Fischer滴定或通过测量干燥时的重量损失而测定残留水分含量。

[0019] 在本发明上下文中,术语“袋”是指由柔性膜制成的容器。所述容器在储存相应的器皿洗涤洗涤剂组合物时基本上是密闭的。在器皿洗涤过程中,将袋的内容物从袋本身取出,优选通过溶解袋而取出。

[0020] 在本发明上下文中,容器(尤其是袋)可以具有各种形状。例如,容器可以呈球、椭圆柱体、立方体、长方体的形式,或者它们可以具有几何不规则形状。在具体实例中,袋可以具有封套、枕头、在两端密闭的柔性套管或柔性管、球或立方体的形状。

[0021] 在本发明的一个实施方案中,根据本发明的容器(尤其是袋)具有0.5-7cm的直径。

[0022] 在本发明的一个实施方案中,根据本发明的容器(尤其是袋)在密闭状态下具有15-70ml,优选18-50ml,特别是20-30ml的体积。这种本发明容器特别适用于家庭护理应用中的自动器皿洗涤。特别适用于家庭护理应用中织物护理的本发明容器可具有15-40ml,优选25-30ml的体积。

[0023] 在本发明的一个实施方案中,各隔室具有0.5-50ml,优选5-25ml的内容物。在其中本发明容器包含两个或更多个隔室的实施方案中,这样的隔室可以具有相同的尺寸或不同的尺寸。优选地,在其中本发明容器包含两个或更多个隔室的实施方案中,这样的容器包含一个主要的隔室和一个或两个或三个较小的隔室。

[0024] 本发明容器由聚合物,优选由水溶性聚合物制成。本发明上下文中的袋由聚合物膜制成。

[0025] 所述聚合物可以选自天然聚合物、改性天然聚合物和合成聚合物。合适的天然聚合物的实例是藻酸盐,尤其是藻酸钠,以及黄原胶、卡拉胶、糊精、麦芽糖糊精、明胶、淀粉和果胶。合适的改性天然聚合物的实例是甲基纤维素、乙基纤维素、羧甲基纤维素、羟丙基纤维素、羟丙基甲基纤维素(HPMC)和羟甲基纤维素。合适的合成聚合物的实例是聚乙烯基吡咯烷酮、聚丙烯酰胺、聚亚烷基二醇,优选聚丙二醇和聚乙二醇,尤其是分子量 M_w 至少2,000g/mol,优选3,000-100,000g/mol的聚乙二醇,特别是聚乙烯醇。

[0026] 本文所用术语“聚乙烯醇”不仅包括可以通过乙酸乙烯酯的自由基聚合以及随后全部或大部分酯基的后续水解(皂化)而制备的聚乙烯醇的均聚物。聚乙烯醇还包括可通过乙酸乙烯酯和至少一种选自马来酸、马来酸酐、衣康酸酐、(甲基)丙烯酸甲酯和2-丙烯酰胺基-2-甲基丙磺酸(“AMPS”)的共聚单体的自由基共聚而获得的共聚物。

[0027] 在本发明的一个优选实施方案中,用于制备容器(尤其是袋)的聚乙烯醇具有500-3,000g/mol的平均聚合度(重均)。该聚乙烯醇的分子量 M_w 优选为6,000-250,000g/mol,优选高达75,000g/mol。分子量优选通过在皂化前相应聚乙酸乙烯酯或相应共聚物的凝胶渗透色谱法测定。

[0028] 优选用于制备容器(尤其是袋)的聚乙烯醇通过 ^1H NMR光谱测定是无规立构的。

[0029] 用于制备容器(尤其是袋)的聚乙烯醇基本上具有 $(\text{CH}_2-\text{CHOH})$ 的重复单元。聚乙烯醇中的羟基主要在1,3-位上,因此形成 $-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{OH})-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{OH})-$ 型的结构单元。少量(1-2摩尔%)存在生发(germinal)羟基,因此形成 $-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{OH})-\text{CH}(\text{OH})-\text{CH}_2-$ 的结构单元。

[0030] 一种或多种改性聚乙烯醇可以代替聚乙烯醇或者与聚乙二醇或与聚乙烯醇组合

作为聚合物使用。实例是接枝共聚物,例如用聚乙酸乙烯酯接枝并随后使酯基水解/皂化的聚亚烷基乙二醇。

[0031] 聚合物可以不与或者与一种或多种添加剂一起使用。合适的添加剂尤其是增塑剂,例如C₄-C₁₀二羧酸如己二酸,和二醇如乙二醇和二甘醇。

[0032] 由于它们的制备,可市购的聚乙烯醇通常具有残留的未皂化酯基,尤其是乙酸酯基团。用于制备本发明实施方案的容器(尤其是袋)的聚乙烯醇基本上具有87-89摩尔%的皂化度。皂化度可以根据酯值的测定,例如根据DIN EN ISO 3681 (2007-10)而测定。

[0033] 在本发明的一个实施方案中,用于制备本发明实施方案的容器,尤其是用于制备袋的聚乙烯醇具有55-60°C,优选58°C的玻璃化转变温度,这可根据例如DIN 53765:1994-03或ISO 11357-2:1999-03而测定。

[0034] 在本发明的一个实施方案中,用于制备本发明容器,尤其是用于制备本发明实施方案的袋的聚乙烯醇具有185-187°C的熔点。

[0035] 在本发明的一个实施方案中,用于制备本发明实施方案,尤其是用于制备包含单一单位剂量的袋的聚乙烯醇用糖(例如葡萄糖、果糖)或者用淀粉部分缩醛化或缩酮化。在本发明的另一实施方案中,用于制备容器(尤其是袋)的聚乙烯醇用例如马来酸或衣康酸部分酯化。

[0036] 在本发明的一个实施方案中,聚乙烯醇膜可以包含增塑剂。增塑剂可用于降低该类聚乙烯醇膜的刚度。可用作聚乙烯醇增塑剂的合适的化合物是乙二醇、二甘醇、三甘醇、聚乙二醇(例如平均分子量M_w高达400g/mol)、甘油、三羟甲基丙烷、三乙醇胺和新戊二醇。高达25重量%的相应聚乙烯醇可以是增塑剂。

[0037] 在本发明的一个实施方案中,所述袋由聚合物膜制成,所述聚合物在至少40°C,例如40-95°C的温度下是水溶性的,但在5-30°C的温度下不溶于水。在其他实施方案中,所述袋由甚至在1°C下可溶于水的聚合物膜制成。在本发明上下文中,术语水溶性和可溶于水可互换使用。它们都是指在20°C下溶于水的聚合物,其中测定方法在下文论述。然而,这类聚合物在包含配位剂(A)的含水介质中溶解得非常慢或根本不可检测。如果溶解度的百分数为至少90%,则认为聚合物是水溶性的。下面公开了测定所述百分数的合适方法。

[0038] 在1°C或更高温度下可溶的聚合物膜和在40°C下可溶的聚合物膜的实例是可由Syntana E.Harke GmbH&Co以商标**Solublon**®获得的聚乙烯醇膜。

[0039] 在本发明的一个实施方案中,用于制备可用于本发明中的袋的聚合物膜,优选聚乙烯醇膜具有10-100μm,优选20-90μm,甚至更优选25-35μm的厚度(强度)。如果聚合物膜,尤其是聚乙烯醇膜的强度超过100μm,则在洗涤循环期间溶解它们需要太长时间。如果聚合物膜,尤其是聚乙烯醇膜的强度低于10μm,则它们对机械应力太敏感。

[0040] 在本发明的一个实施方案中,包含配位剂(A)的溶液包含至少一种染料。染料的实例为酸性红1、酸性红52、酸性蓝9、酸性黄3、酸性黄23、酸性黄73、颜料黄101、酸性绿1、溶剂绿7和酸性绿25。

[0041] 在本发明的一个实施方案中,包含配位剂(A)的溶液包含除MGDA之外的至少一种螯合剂。实例是柠檬酸及其相应的碱金属盐以及氨基多羧酸盐及其相应的碱金属盐如IDS和IDS-Na₄。在其他实施方案中,包含配位剂(A)的溶液不包含除MGDA之外的任何螯合剂。

[0042] 在本发明的一个实施方案中,包含配位剂(A)的溶液包含至少一种粘度改性剂,例

如一种增稠剂。增稠剂的实例是琼脂、角叉菜、黄蓍胶、阿拉伯树胶、藻酸盐、果胶、羟乙基纤维素、羟丙基纤维素、淀粉、明胶、刺槐豆胶、交联聚(甲基)丙烯酸酯,例如用亚甲基二-(甲基)丙烯酸胺交联的聚丙烯酸,还有硅酸、粘土(例如但不限于蒙脱石)、沸石以及还有糊精和酪蛋白。

[0043] 在本发明的一个优选实施方案中,所述容器和优选这样的袋不包含过氧化物和酶。这样的优选实施方案通常具有更长的保质期。

[0044] 容器(尤其是袋)可以是无色的。在其他实施方案中,它们可以是有色的。为了装饰性或广告目的,可在其上印刷图片、标志或文字。

[0045] 包含单一单位剂量的洗涤剂组合物的容器包含溶解在含水介质中的至少一种配位剂(A),所述配位剂(A)是甲基甘氨酸二乙酸(MGDA)的L-对映体和D-对映体或其相应的单-、二-或三碱金属或单-、二-或三铵的盐的混合物,所述混合物主要包含对映体过量(ee)为5-85%的相应L-异构体。

[0046] 本文所用的表述含水介质是指在环境温度下为液体或凝胶型并且包含相对于整个连续相(因此不含MGDA)至少33重量%的水的介质。在本发明的一个实施方案中,所述含水介质包含至少一种可与水混溶的有机溶剂,例如但不限于乙二醇、1,2-丙二醇、二甘醇、三甘醇、N,N-二乙醇胺、N,N-二异丙醇胺和N-甲基-N,N-二乙醇胺。在其他实施方案中,所述含水介质不包含任何有机溶剂。

[0047] 本发明中使用的术语铵盐是指具有至少一个带有永久或暂时季铵化的氮原子的阳离子的盐。具有至少一个永久季铵化的氮原子的阳离子的实例包括四甲基铵、四乙基铵、二甲基二乙基铵和n-C₁₀-C₂₀烷基三甲基铵。具有至少一个暂时季铵化的氮原子的阳离子的实例包括质子化的胺和氨,例如单甲基铵、二甲基铵、三甲基铵、单乙基铵、二乙基铵、三乙基铵、正-C₁₀-C₂₀烷基二甲基铵、2-羟乙基铵、双(2-羟乙基)铵、三(2-羟乙基)铵、N-甲基-2-羟乙基铵、N,N-二甲基-2-羟乙基铵,尤其是NH₄⁺。

[0048] 在本发明的一个实施方案中,配位剂(A)选自通式(I)的分子的L-和D-对映体的混合物:

[0049] $[\text{CH}_3\text{-CH}(\text{COO})\text{-N}(\text{CH}_2\text{-COO})_2]\text{M}_{3-x}\text{H}_x$ (I)

[0050] 其中

[0051] x为0-0.5,优选0-0.25,

[0052] M选自取代或未取代的铵,以及钾和钠及其混合物,优选钠。M_{3-x}H_x的实例是Na_{3-x}H_x、[Na_{0.7}(NH₄)_{0.3}]_{3-x}H_x、[(NH₄)_{0.7}Na_{0.3}]_{3-x}H_x、(K_{0.7}Na_{0.3})_{3-x}H_x、(Na_{0.7}K_{0.3})_{3-x}H_x、(K_{0.22}Na_{0.78})_{3-x}H_x、(Na_{0.22}K_{0.78})_{3-x}H_x和K_{3-x}H_x。M_{3-x}H_x的优选实例选自Na₃、Na₂K、K₂Na、Na_{2.65}K_{0.35}、K_{2.65}Na_{0.35}、K₃、(K_{0.85}Na_{0.15})_{3-x}H_x和(Na_{0.85}K_{0.15})_{3-x}H_x。

[0053] 优选MGDA的三碱金属盐,例如三钾盐、MGDA的二钠单钾盐、MGDA的二钾单钠盐、其中20-25摩尔%的碱是钾而剩余的75-80摩尔%是钠的三碱金属盐、其中20-25摩尔%的碱金属是钠而剩余的75-80摩尔%是钾的三碱金属盐以及MGDA的三钾盐。

[0054] 在本发明的一个实施方案中,相应的L-异构体在配位剂(A)中的对映体过量为5-85%,优选10-75%,甚至更优选20-60%。

[0055] 在存在两种或更多种通式(I)的化合物的实施方案中,ee是指与所有D-异构体相比,相应混合物中存在的所有L-异构体的对映体过量。例如,在存在MGDA的二钠盐和三钠盐

的混合物的情况下,ee是指相对于D-MGDA的二钠盐和三钠盐的总和,L-MGDA的二钠盐和三钠盐的总和。

[0056] 对映体过量可以通过测量旋光(旋光法)或优选通过色谱法,例如通过HPLC(具有手性柱,例如用一种或多种环糊精作为固定相或者用配体交换(Pirkle-brush)概念手性固定相)来测定。优选在铜(II)盐存在下用固定的光学活性胺如D-青霉胺通过HPLC测定ee。

[0057] 在本发明的一个实施方案中,配位剂(A)可以包含0.1-10重量%的一种或多种非旋光杂质,其中至少一种杂质选自亚氨基二乙酸、甲酸、乙醇酸、丙酸、乙酸及其相应碱金属或单、二或三铵的盐。在本发明的一个实施方案中,本发明混合物可包含小于0.2重量%,优选0.01-0.1重量%的次氨基三乙酸(NTA)。百分数涉及总配位剂(A)。

[0058] 在本发明的一个实施方案中,配位剂(A)可以包含0.1-10重量%的一种或多种旋光杂质,其中至少一种杂质选自L-羧甲基丙氨酸及其相应的单-或二碱金属盐,以及在配位剂(A)的合成期间由不完全皂化而产生的旋光单-或二酰胺。优选旋光杂质的量相对于配位剂(A)为0.01-1.5重量%。甚至更优选旋光杂质的量为0.1-0.2重量%。

[0059] 在本发明的一个方面,配位剂(A)可以包含少量除碱金属或铵之外的阳离子。因此,少量,例如基于阴离子0.01-5摩尔%的总螯合剂可具有碱土金属阳离子如 Mg^{2+} 或 Ca^{2+} ,或者过渡金属离子如 Fe^{2+} 或 Fe^{3+} 阳离子。

[0060] 在本发明的一个实施方案中,含水介质包含35-75重量%,优选40-70重量%,更优选45-70重量%,甚至更优选48-65重量%的配位剂(A)。

[0061] 含水介质是指其中溶剂基本上是水的介质。在一个实施方案中,在该含水介质中,水是唯一的溶剂。在其他实施方案中,水与一种或多种水混溶性溶剂的混合物用作含水介质。术语水混溶性溶剂是指在环境温度下与水可混溶而没有相分离的有机溶剂。实例是乙二醇、1,2-丙二醇、异丙醇和二甘醇。优选相对于溶剂至少50体积%的相应含水介质是水。

[0062] 在本发明的一个实施方案中,包含配位剂(A)的含水介质具有8-14,优选10.0-13.5的pH值范围的pH值。

[0063] 在本发明的一个实施方案中,包含配位剂(A)的含水介质包含至少一种选自碱金属氢氧化物和碱金属碳酸盐的无机碱性盐。优选的实例是碳酸钠、碳酸钾、氢氧化钾,特别是氢氧化钠,例如0.1-1.5重量%。氢氧化钾或氢氧化钠可分别由相应的配位剂(A)的制备而产生。

[0064] 包含在本发明容器中的洗涤剂组合物可以是凝胶型、液体型或基本上固体。凝胶型的本发明组合物可以作为模型提供。液体型的本发明组合物可以在具有至少两个隔室的容器中提供,其中一个隔室包含经溶解的配位剂(A),第二隔室包含除配位剂(A)之外的至少一种器皿洗涤洗涤剂组合物的组分,例如但不限于表面活性剂或表面活性剂的组合、酶或酶的组合、漂白剂、漂白催化剂,或者除配位剂(A)之外的助洗剂。

[0065] 根据上述描述,包含在本发明容器中的洗涤剂组合物包含除配位剂(A)之外的成分。除配位剂(A)之外的成分的实例是表面活性剂或表面活性剂的组合、一种或多种酶、漂白剂、漂白催化剂或者除配位剂(A)之外的助洗剂。

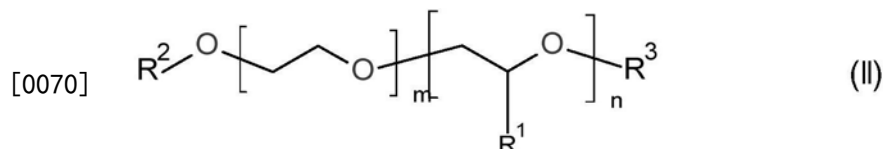
[0066] 本发明容器中包含的洗涤剂组合物可包含一种或多种除MGDA之外的配位剂。除MGDA之外的配位剂的实例是柠檬酸盐、膦酸衍生物,例如羟基乙烷-1,1-二膦酸(“HEDP”)的二钠盐,例如柠檬酸三钠,以及磷酸盐如STPP(三聚磷酸钠)。由于磷酸盐引起环境问题的事

实,优选包含在本发明容器中的洗涤剂组合物不含磷酸盐。在本发明的上下文中,“不含磷酸盐”应理解为指磷酸盐和多磷酸盐的含量由重量分析测定且相对于总洗涤剂组合物总计为10ppm至0.2重量%。

[0067] 包含在本发明容器中的洗涤剂组合物可包含一种或多种表面活性剂,优选一种或多种非离子表面活性剂。

[0068] 优选的非离子表面活性剂为烷氧基化醇,氧化乙烯和氧化丙烯的二-和多嵌段共聚物,以及脱水山梨糖醇与氧化乙烯或氧化丙烯的反应产物,烷基多苷(APG),羟烷基混合醚和氧化胺。

[0069] 烷氧基化醇和烷氧基化脂肪醇的优选实例例如为通式(II)的化合物:



[0071] 其中各变量如下所定义:

[0072] R^1 相同或不同且选自氢和线性 C_1 - C_{10} 烷基,优选在每种情况下相同且为乙基和特别优选地氢或甲基,

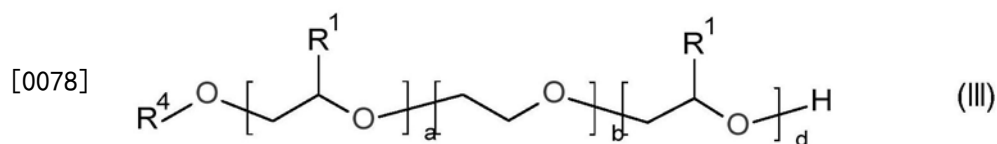
[0073] R^2 选自支化或线性的 C_8 - C_{22} 烷基,例如 n - C_8H_{17} 、 n - $C_{10}H_{21}$ 、 n - $C_{12}H_{25}$ 、 n - $C_{14}H_{29}$ 、 n - $C_{16}H_{33}$ 或 n - $C_{18}H_{37}$,

[0074] R^3 选自 C_1 - C_{10} 烷基,甲基、乙基、正丙基、异丙基、正丁基、异丁基、仲丁基、叔丁基、正戊基、异戊基、仲戊基、新戊基、1,2-二甲基丙基、异戊基、正己基、异己基、仲己基、正庚基、正辛基、2-乙基己基、正壬基、正癸基或异癸基。

[0075] 变量 m 和 n 为0-300,其中 n 和 m 的总和至少为1,优选3-50。优选 m 为1-100, n 为0-30。

[0076] 在一个实施方案中,通式(II)的化合物可为嵌段共聚物或无规共聚物,优选嵌段共聚物。

[0077] 烷氧基化醇的其他优选实例例如为通式(III)的化合物:



[0079] 其中各变量如下所定义:

[0080] R^1 相同或不同且选自氢和线性 C_1 - C_{10} 烷基,优选在每种情况下相同且为乙基和特别优选地氢或甲基,

[0081] R^4 选自支化或线性的 C_6 - C_{20} 烷基,特别是 n - C_8H_{17} 、 n - $C_{10}H_{21}$ 、 n - $C_{12}H_{25}$ 、 n - $C_{13}H_{27}$ 、 n - $C_{15}H_{31}$ 、 n - $C_{14}H_{29}$ 、 n - $C_{16}H_{33}$ 、 n - $C_{18}H_{37}$ 。

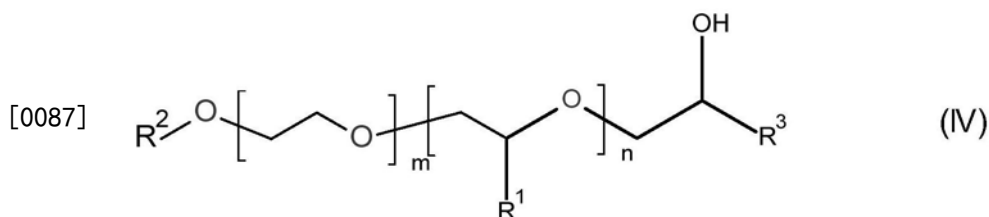
[0082] a 为1-10,优选1-6的数,

[0083] b 为1-80,优选4-20的数,

[0084] d 为0-50,优选4-25的数。

[0085] 总和 $a+b+d$ 优选为5-100,甚至更优选9-50。

[0086] 羟烷基混合醚的优选实例为通式(IV)的化合物,



[0088] 其中各变量如下所定义：

[0089] R^1 相同或不同且选自氢和线性 C_1 - C_{10} 烷基，优选在每种情况下相同且为乙基和特别优选地氢或甲基，

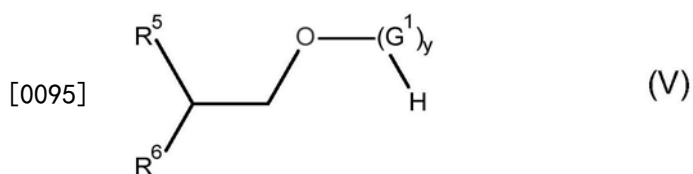
[0090] R^2 选自支化或线性的 C_8 - C_{22} 烷基，例如 iso- $C_{11}H_{23}$ 、iso- $C_{13}H_{27}$ 、n- C_8H_{17} 、n- $C_{10}H_{21}$ 、n- $C_{12}H_{25}$ 、n- $C_{14}H_{29}$ 、n- $C_{16}H_{33}$ 或 n- $C_{18}H_{37}$ ，

[0091] R^3 选自 C_1 - C_{18} 烷基，甲基、乙基、正丙基、异丙基、正丁基、异丁基、仲丁基、叔丁基、正戊基、异戊基、仲戊基、新戊基、1,2-二甲基丙基、异戊基、正己基、异己基、仲己基、正庚基、正辛基、2-乙基己基、正壬基、正癸基、异癸基、正十二烷基、正十四烷基、正十六烷基和正十八烷基。

[0092] 变量 m 和 n 为 0-300，其中 n 和 m 的总和至少为 1，优选 5-50。优选 m 为 1-100， n 为 0-30。

[0093] 通式 (III) 和 (IV) 的化合物可为嵌段共聚物或无规共聚物，优选嵌段共聚物。

[0094] 其他合适的非离子表面活性剂选自包含氧化乙烯和氧化丙烯的二-和多嵌段共聚物。其他合适的非离子表面活性剂选自乙氧基化或丙氧基化的脱水山梨糖醇酯。氧化胺或烷基多苷，尤其是线性 C_4 - C_{16} 烷基多苷和支化 C_8 - C_{14} 烷基多苷如平均通式 (V) 的化合物同样合适。



[0096] 其中：

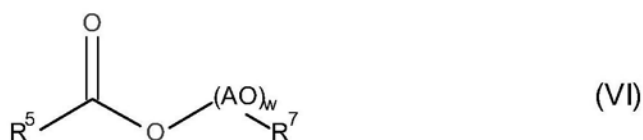
[0097] R^5 为 C_1 - C_4 烷基，特别是乙基、正丙基或异丙基，

[0098] R^6 为 $-(CH_2)_2-R^5$ ，

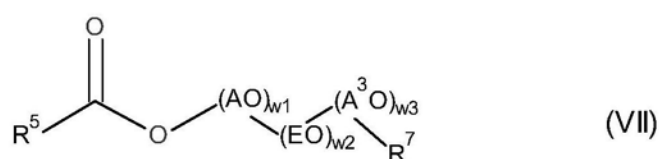
[0099] G^1 选自具有 4-6 个碳原子的单糖，尤其是葡萄糖和木糖，

[0100] y 为 1.1-4，其中 y 为平均数。

[0101] 非离子表面活性剂的其他实例为通式 (VI) 和 (VII) 的化合物



[0102]



- [0103] A0选自氧化乙烯、氧化丙烯和氧化丁烯，
- [0104] E0是氧化乙烯、 $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{-O}$ ，
- [0105] R^7 选自支化或线性的 $\text{C}_8\text{-C}_{18}$ 烷基，
- [0106] A^3O 选自氧化丙烯和氧化丁烯，
- [0107] w是15-70，优选30-50的数，
- [0108] w1和w3是1-5的数，和
- [0109] w2是13-35的数。
- [0110] 合适的其他非离子表面活性剂的综述可在EP-A 0 851 023和DE-A 198 19 187中找到。
- [0111] 也可存在两种或更多种不同的非离子表面活性剂的混合物。
- [0112] 可存在的其他表面活性剂选自两性(两性离子)表面活性剂和阴离子表面活性剂及它们的混合物。
- [0113] 两性表面活性剂的实例是在使用条件下在相同分子中具有正电荷和负电荷的那些。两性表面活性剂的优选实例是所谓的甜菜碱表面活性剂。甜菜碱表面活性剂的许多实例每分子具有一个季铵化的氮原子和一个羧酸基团。两性表面活性剂的一个特别优选实例是椰油酰胺基丙基甜菜碱(月桂酰胺基丙基甜菜碱)。
- [0114] 氧化胺表面活性剂的实例是通式(VIII)的化合物，
- [0115] $\text{R}^8\text{R}^9\text{R}^{10}\text{N}\rightarrow\text{O}$ (VIII)
- [0116] 其中 R^{10} 、 R^8 和 R^9 彼此独立地选自脂族、环脂族或 $\text{C}_2\text{-C}_4$ 亚烷基 $\text{C}_{10}\text{-C}_{20}$ 烷基酰氨基结构部分。优选地， R^{10} 选自 $\text{C}_8\text{-C}_{20}$ 烷基或 $\text{C}_2\text{-C}_4$ 亚烷基 $\text{C}_{10}\text{-C}_{20}$ 烷基酰氨基且 R^8 和 R^9 均为甲基。
- [0117] 特别优选的实例是月桂基二甲基氧化胺，有时也称为月桂胺氧化物。另一特别优选的实例是椰油酰胺基丙基二甲基氧化胺，有时也称为椰油酰胺基丙基氧化胺。
- [0118] 合适的阴离子表面活性剂的实例是 $\text{C}_8\text{-C}_{18}$ 烷基硫酸盐、 $\text{C}_8\text{-C}_{18}$ 脂肪醇聚醚硫酸盐、乙氧基化 $\text{C}_4\text{-C}_{12}$ 烷基酚的硫酸半酯(乙氧基化:1-50摩尔氧化乙烯/摩尔)、 $\text{C}_{12}\text{-C}_{18}$ 磺基脂肪酸烷基酯如 $\text{C}_{12}\text{-C}_{18}$ 磺基脂肪酸甲基酯以及 $\text{C}_{12}\text{-C}_{18}$ 烷基磺酸和 $\text{C}_{10}\text{-C}_{18}$ 烷基芳基磺酸的碱金属盐和铵盐。优选上述化合物的碱金属盐，特别优选钠盐。
- [0119] 合适的阴离子表面活性剂的其他实例是皂类，例如硬脂酸、油酸、棕榈酸、醚羧酸盐和烷基醚磷酸盐的钠盐或钾盐。
- [0120] 在本发明的一个实施方案中，包含在本发明容器中的洗涤剂组合物可以包含0.1-60重量%的至少一种选自阴离子表面活性剂、两性表面活性剂和氧化胺表面活性剂表面活性剂。
- [0121] 在一个优选实施方案中，包含在本发明容器中的洗涤剂组合物不包含任何阴离子表面活性剂。
- [0122] 包含在本发明容器中的洗涤剂组合物可以包含至少一种漂白试剂，也称为漂白剂。漂白剂可选自氯漂白剂和过氧化物漂白剂，过氧化物漂白剂可选自无机过氧化物漂白剂和有机过氧化物漂白剂。优选无机过氧化物漂白剂，其选自碱金属过碳酸盐、碱金属过硼酸盐和碱金属过硫酸盐。
- [0123] 有机过氧化物漂白剂的实例是有机过羧酸，尤其是有机过羧酸。
- [0124] 合适的含氯漂白剂例如为1,3-二氯-5,5-二甲基乙内酰脲、N-氯磺酰胺、氯胺T、氯

胺B、次氯酸钠、次氯酸钙、次氯酸镁、次氯酸钾、二氯异氰脲酸钾和二氯异氰脲酸钠。

[0125] 包含在本发明容器中的洗涤剂组合物可包含例如3-10重量%的含氯漂白剂。

[0126] 包含在本发明容器中的洗涤剂组合物可包含一种或多种漂白催化剂。漂白催化剂可选自增强漂白的过渡金属盐或过渡金属配合物,例如锰-、铁-、钴-、钕-或钼的水杨醛乙二胺配体(salen)配合物或羰基配合物。还可使用具有含氮三脚(tripod)配体的锰、铁、钴、钕、钼、钛、钒和铜配合物,以及钴-、铁-、铜-和钕-胺配合物作为漂白催化剂。

[0127] 包含在本发明容器中的洗涤剂组合物可包含一种或多种漂白活化剂,例如N-甲基吗啉鎓乙腈盐(“MMA盐”),三甲基铵乙腈盐,N-酰基酰亚胺如N-壬酰基琥珀酰亚胺,1,5-二乙酰基-2,2-二氧代六氢-1,3,5-三嗪(“DADHT”)或腈季盐(三甲基铵乙腈盐)。

[0128] 合适的漂白活化剂的其他实例为四乙酰基乙二胺(TAED)和四乙酰基己二胺。

[0129] 包含在本发明容器中的洗涤剂组合物可包含一种或多种腐蚀抑制剂。就本发明而言,这应理解为包括抑制金属腐蚀的那些化合物。合适的腐蚀抑制剂的实例为三唑类,特别是苯并三唑类、二苯并三唑类、氨基三唑类、烷基氨基三唑类,还有苯酚衍生物如氢醌、邻苯二酚、羟基氢醌、倍酸、间苯三酚或焦倍酚。

[0130] 在本发明的一个实施方案中,包含在本发明容器中的洗涤剂组合物总计包含0.1-1.5重量%的腐蚀抑制剂。

[0131] 包含在本发明容器中的洗涤剂组合物可包含一种或多种选自有机和无机助洗剂的助洗剂。合适的无机助洗剂的实例为硫酸钠或碳酸钠或硅酸盐,特别是二硅酸钠和偏硅酸钠,沸石,片状硅酸盐,特别是式 α - $\text{Na}_2\text{Si}_2\text{O}_5$ 、 β - $\text{Na}_2\text{Si}_2\text{O}_5$ 和 δ - $\text{Na}_2\text{Si}_2\text{O}_5$ 的那些,以及脂肪酸磺酸盐, α -羟基丙酸,碱金属丙二酸盐,脂肪酸磺酸盐,烷基和链烯基二琥珀酸盐,酒石酸二乙酸盐,酒石酸单乙酸盐,氧化淀粉和聚合物助洗剂,例如聚羧酸盐和聚天冬氨酸。

[0132] 有机助洗剂的实例尤其是聚合物和共聚物。在本发明的一个实施方案中,有机助洗剂选自多羧酸盐,例如(甲基)丙烯酸均聚物或(甲基)丙烯酸共聚物的碱金属盐。

[0133] 合适的共聚单体是单烯属不饱和二羧酸,例如马来酸、富马酸、马来酸酐、衣康酸和柠康酸。合适的聚合物尤其为聚丙烯酸,其优选具有2000-40000g/mol,优选2000-10000g/mol,特别是3000-8000g/mol的平均分子量 M_w 。还合适的为共聚聚羧酸盐,特别是丙烯酸与甲基丙烯酸的那些,以及丙烯酸或甲基丙烯酸与马来酸和/或富马酸的那些,并且具有相同的分子量范围。

[0134] 还可使用至少一种选自单烯属不饱和 C_3 - C_{10} 单-或 C_4 - C_{10} 二羧酸或其酸酐如马来酸、马来酸酐、丙烯酸、甲基丙烯酸、富马酸、衣康酸和柠康酸的单体的共聚物,其具有至少一种如下所列亲水或疏水单体。

[0135] 合适的疏水单体例如为异丁烯、二异丁烯、丁烯、戊烯、己烯和苯乙烯,具有10个或更多个碳原子的烯烃或其混合物,如1-癸烯、1-十二碳烯、1-十四碳烯、1-十六碳烯、1-十八碳烯、1-二十碳烯、1-二十二碳烯、1-二十四碳烯和1-二十六碳烯, $\text{C}_{22}\alpha$ -烯烃, C_{20} - $\text{C}_{24}\alpha$ -烯烃和每分子平均具有12-100个碳原子的聚异丁烯的混合物。

[0136] 合适的亲水单体为具有磺酸酯或膦酸酯基团的单体,以及具有羟基官能团或氧化烯基团的非离子单体。例如可提及的是:烯丙醇、异戊二烯醇、甲氧基聚乙二醇(甲基)丙烯酸酯、甲氧基聚丙二醇(甲基)丙烯酸酯、甲氧基聚丁二醇(甲基)丙烯酸酯、甲氧基聚(氧化丙烯-共聚-氧化乙烯)(甲基)丙烯酸酯、乙氧基聚乙二醇(甲基)丙烯酸酯、乙氧基聚丙二醇

(甲基)丙烯酸酯、乙氧基聚丁二醇(甲基)丙烯酸酯和乙氧基聚(氧化丙烯-共聚-氧化乙烯)(甲基)丙烯酸酯。在此,聚亚烷基二醇可包含每分子3-50个,特别是5-40个,尤其是10-30个氧化烯单元。

[0137] 在此,特别优选的含磺酸基的单体为1-丙烯酰胺基-1-丙烷磺酸、2-丙烯酰胺基-2-丙烷磺酸、2-丙烯酰胺基-2-甲基丙烷磺酸、2-甲基丙烯酰胺基-2-甲基丙烷磺酸、3-甲基丙烯酰胺基-2-羟基丙烷磺酸、烯丙基磺酸、甲代烯丙基磺酸、烯丙氧基苯磺酸、甲代烯丙氧基苯磺酸、2-羟基-3-(2-丙烯氧基)丙烷磺酸、2-甲基-2-丙烯-1-磺酸、苯乙烯磺酸、乙烯基磺酸、丙烯酸3-磺基丙基酯、甲基丙烯酸2-磺基乙基酯、甲基丙烯酸3-磺基丙基酯、磺基甲基丙烯酰胺、磺基甲基甲基丙烯酰胺,以及所述酸的盐,如其钠、钾或铵盐。

[0138] 特别优选的含膦酸根基团的单体为乙烯基膦酸及其盐。

[0139] 助洗剂的另一实例为羧甲基菊粉。

[0140] 此外,还可将两亲性聚合物用作助洗剂。

[0141] 包含在本发明容器中的洗涤剂组合物例如可包含总计10-70重量%,优选至多50重量%的助洗剂。在本发明的上下文中,MGDA不算作助洗剂。

[0142] 在本发明的一个实施方案中,包含在本发明容器中的该洗涤剂组合物可以包含一种或多种辅助助洗剂。

[0143] 包含在本发明容器中的洗涤剂组合物可包含一种或多种消泡剂,例如选自硅油和石蜡油的消泡剂。在本发明的一个实施方案中,包含在本发明容器中的洗涤剂组合物总计包含0.05-0.5重量%的消泡剂。

[0144] 包含在本发明容器中的洗涤剂组合物可包含一种或多种酶。酶的实例为脂肪酶、水解酶、淀粉酶、蛋白酶、纤维素酶、酯酶、果胶酶、乳糖酶和过氧化物酶。

[0145] 在本发明的一个实施方案中,包含在本发明容器中的洗涤剂组合物例如可包含至多5重量%,优选0.1-3重量%的酶。所述酶可例如用至少一种C₁-C₃羧酸或C₄-C₁₀二羧酸的钠盐稳定。优选甲酸盐、乙酸盐、己二酸盐和琥珀酸盐。

[0146] 在本发明的一个实施方案中,包含在本发明容器中的洗涤剂组合物包含至少一种锌盐。锌盐可选自水溶性和水不溶性锌盐。就此而言,在本发明上下文中,水不溶性用于指那些在25℃下在蒸馏水中具有0.1g/l或更少的溶解度的锌盐。因此,在本发明上下文中,具有更高水溶性的锌盐称为水溶性锌盐。

[0147] 在本发明的一个实施方案中,锌盐选自苯甲酸锌、葡萄糖酸锌、乳酸锌、甲酸锌、ZnCl₂、ZnSO₄、乙酸锌、柠檬酸锌、Zn(NO₃)₂、Zn(CH₃SO₃)₂和棓酸锌;优选ZnCl₂、ZnSO₄、乙酸锌、柠檬酸锌、Zn(NO₃)₂、Zn(CH₃SO₂)和棓酸锌。

[0148] 在本发明的另一实施方案中,锌盐选自ZnO、ZnO水溶液、Zn(OH)₂和Zn(CO₃)。优选ZnO水溶液。

[0149] 在本发明的一个实施方案中,锌盐选自具有10nm至100μm的平均颗粒直径(重均)的氧化锌。

[0150] 锌盐中的阳离子可以配位的形式存在,例如与氨配体或水配体配位,特别是以水合形式存在。在本发明上下文中,为了简化符号,若配体为水配体,则通常省略配体。

[0151] 包含在本发明容器中的洗涤剂组合物具有许多优点。它们在自动器皿洗涤应用中显示出良好的清洁性能。它们显示出良好的储存和保质期行为以及低着色趋势,尤其是变

黄。与外消旋MGDA相比,配位剂(A)显示出改进的溶液行为,在容器中极少或没有不希望的沉淀形成的趋向。

[0152] 本发明的另一方面涉及本发明容器在器皿洗涤或衣物清洁中的用途。器皿洗涤和衣物清洁可以指家庭护理或工业和机构应用,其中优选家庭护理应用。特别优选的是在家庭护理应用中的自动器皿洗涤。

[0153] 本发明的另一方面涉及制备包含单一单位剂量的本发明容器的方法,所述方法也称为本发明方法。本发明的另一方面涉及一种用于制备本发明容器的隔室的方法,以下也称为本发明方法。本发明方法包括几个步骤,以下也称为步骤(a)-(e),所述步骤简述如下:

[0154] (a) 提供聚合物,

[0155] (b) 以如下方式使聚合物成形:使其具有至少一个凹部,使得其可以包含液体,

[0156] (c) 提供溶解在含水介质中的配位剂(A),所述配位剂(A)是甲基甘氨酸二乙酸(MGDA)的L-对映体和D-对映体或其相应的单-、二-或三碱金属或单-、二-或三铵的盐的混合物,所述混合物主要包含对映体过量(ee)为5-85%的相应L-异构体,

[0157] (d) 将根据步骤(c)的所述包含配位剂(A)的含水介质置于根据步骤(b)的形成的凹部中,

[0158] (e) 密闭开放的容器或隔室。

[0159] 在一个优选实施方案中,容器是由聚合物膜制成的袋。优选聚合物是聚乙烯醇。下面更详细地描述步骤(a)-(e)。

[0160] 步骤(a)是指提供聚合物,优选聚合物膜,甚至更优选聚乙烯醇的膜。

[0161] 在其中容器或其相应隔室不为袋的实施方案中,该聚合物可具有与膜相比不同的厚度,优选更大的厚度。其可以呈颗粒形式,并且步骤(b)(使聚合物成形)可以例如通过注射成形而进行。

[0162] 在本发明的一个优选实施方案中,用于制备本发明组合物的袋的聚合物膜,优选聚乙烯醇膜具有10-100 μm ,优选20-90 μm ,甚至更优选25-35 μm 的厚度(强度)。如果聚合物膜,尤其是聚乙烯醇膜的强度超过100 μm ,则在洗涤循环期间溶解它们需要太长时间。如果聚合物膜,尤其是聚乙烯醇膜的强度低于10 μm ,则它们对机械应力太敏感。

[0163] 在步骤(b)中,聚合物(优选聚合物膜)以如下方式成形:其具有至少一个凹部,使得其可以包含液体。实例是热成形方法,尤其是在相应聚合物熔点以下5-20 $^{\circ}\text{C}$ 的温度下。

[0164] 在其中所述容器是袋的实施方案中,成形可以通过在成形中成形为软管以及将软管切割成较短的片以及各自密闭一侧而进行,从而成形包。

[0165] 在本发明方法的具体实施方案中,步骤(b)借助具有至少一个空腔,优选具有多个空腔的成形模具进行。该空腔可以具有通过其可以施加减小的压力(“真空”)的开口(孔)。在该具体实施方案中,将聚合物膜放置在模具中。然后通过加热装置加热聚合物。通过施加真空例如通过空腔的开口同时使经成膜的聚合物成形。

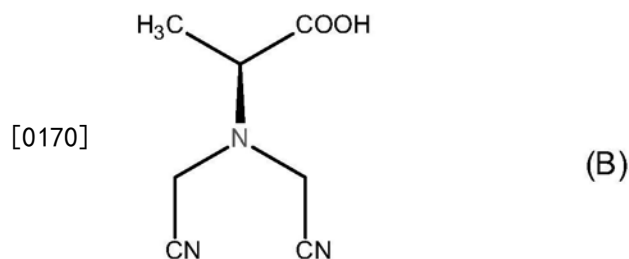
[0166] 除施加真空之外,可以将空气或惰性气体吹向聚合物膜,以使其与模具紧密接触。

[0167] 在步骤(c)中,提供溶解在含水介质中的配位剂(A)。下面描述制备该配位剂(A)的溶液的方法。

[0168] 尽管可以混合相应对映体,例如水溶液形式的对映体,但是这种方法不是优选的,因为D-MGDA的合成是冗长的。优选从部分中和的L-丙氨酸开始,在双Strecker合成的意义

上使其与氢氰酸和甲醛反应,然后在发生部分外消旋的条件下使腈基皂化。

[0169] 例如,优选可以经受双Strecker合成的33-37摩尔%的L-丙氨酸(游离酸)和63-67摩尔%的L-丙氨酸的碱金属盐的混合物。这种双Strecker合成可以通过在含水介质中加入2摩尔HCN(作为游离酸或作为碱金属盐)和2摩尔甲醛而进行。双Strecker合成可以在20-80℃,优选35-65℃的温度下进行。优选以部分中和的形式获得L-ABAN (B)。



[0171] 用碱金属氢氧化物进行皂化。如果需要,设定不同碱金属的量和比例,使得该比例与通式(I)中M的所需比例匹配。然后在两阶段方法中进行皂化,其中两阶段在不同温度下进行。在20-100℃,优选40-90℃的温度下进行第一阶段,在此期间通常不发生可检测的外消旋。优选的压力是常压。

[0172] 皂化的第二阶段可以在155-195℃,优选175-195℃的平均温度下进行,平均停留时间为5-180分钟。该反应条件在提高的压力,例如3-40个大气压下实现。

[0173] 在其中M为Na的实施方案中,皂化的第二阶段的较高的温度范围(例如190-195℃)与较短的停留时间(例如5-20分钟)组合,或者皂化的第二阶段的较低的温度范围(例如155℃-170℃)与较长的停留时间(例如50-70分钟)组合,或者中间温度(例如175-185℃)与中间停留时间(例如21-49分钟)组合。

[0174] 在其中至少部分碱金属是钾的实施方案中,甚至更短的停留时间是可能的,例如160℃,停留时间为15-20分钟。

[0175] 在上述合成之后,可以例如通过进行一个或多个纯化步骤而后处理如此获得的配位剂(A)的溶液。合适的纯化步骤是氨汽提,用炭处理和用过氧化物漂白。

[0176] 获得配位剂(A)的溶液。取决于待施用配位剂(A)的浓度,合成之后可以是一个或多个浓缩步骤,其中例如通过蒸发除去水。

[0177] 在步骤(d)中,此时将如此获得的包含配位剂(A)的含水介质置于在步骤(b)中获得的凹部中。步骤(d)可以通过施加压力或简单地使用重力而进行。施加压力是优选的。在已经使用具有多个空腔的模具的实施方案中,优选同时将包含配位剂(A)的含水介质置于多于一个的凹部中。

[0178] 在一个实施方案中,将凹部完全填充。在其他实施方案中,凹部仅部分,例如50-90体积%填充,后一实施方案是优选的,以防止随后步骤(e)中的含水介质溢出。

[0179] 在本发明方法的步骤(e)中,使填充但仍然开放的容器密闭。优选通过密封,例如热密封进行该密闭步骤。其他实施方案涉及将密闭装置粘合在开放的容器,例如聚合物膜,优选由水溶性聚合物制成的膜上。

[0180] 为了实现袋的密封或热密封,优选提供另一聚合物膜并将其放置在包含含有配位剂(A)的含水介质的成形膜的模具上。

[0181] 在其中聚合物膜的包已经成形并且至少部分地填充有包含配位剂(A)的含水介质

的其他实施方案中,它们可以通过简单地向小袋的上部边缘施加热而密闭,例如通过加热的金属装置。在其他实施方案中,由聚合物膜制成的容器可以通过进行密封物质的化学反应而密闭。所述化学反应可以通过施加真空而促进。

[0182] 在其他实施方案中,步骤(b)、(d)和(e)作为垂直形成-填充-密封途径进行,产生包含含有配位剂(A)的含水介质的封套形袋。

[0183] 通过工作实施例进一步说明本发明。

[0184] ee值使用Chirex 3126柱通过HPLC测定;(D)-青霉胺,5 μ m,250 \times 4.6mm。流动相(洗脱剂)为0.5mM的CuSO₄水溶液。注射:10 μ l,流速:1.3ml/min。通过UV光在254nm检测。温度:20 $^{\circ}$ C。运行时间为25分钟。ee值作为L-和D-MGDA峰的面积%的差除以L-和D-MGDA峰的面积%的总和测定。样品制备:向10ml测量烧瓶中装入50mg测试材料,然后用洗脱剂填充至标记,然后均匀化。

[0185] 聚合物在水中的溶解度如下测定:向预称重的400ml烧杯中加入50g \pm 0.1g相应聚合物和245ml \pm 1ml蒸馏水。将如此获得的混合物通过磁力搅拌而搅拌30分钟(环境温度,每分钟600转)。如此获得的溶液滤过最大孔径为20 μ m的经过滤的定性烧结玻璃过滤器。通过蒸发从滤液中除去水。残留物对应于水溶性部分。在50 $^{\circ}$ C的温度下真空干燥后,可以测定%溶解度。

[0186] I.L-和D-MGDA-Na₃的混合物的合成

[0187] 除了ee值,在实施例的上下文中的百分数是指重量百分数,除非另有明确说明。

[0188] I.1部分中和的L-丙氨酸溶液的合成

[0189] 向5升搅拌的烧瓶中装入2,100g去离子水并加热至40 $^{\circ}$ C。加入1,200g L-丙氨酸(13.47摩尔,98%ee)。在30分钟内向所得浆料中加入700g 50重量%的氢氧化钠水溶液(8.75M)。在加料期间,温度升至60 $^{\circ}$ C。在氢氧化钠完全加入后,将浆料在60 $^{\circ}$ C下搅拌30分钟。获得清澈溶液。

[0190] I.2配位剂(A.1)、(A.2)和(A.3)的水溶液的合成

[0191] 约40%的配位剂(A.1)-(A.3)的溶液的连续合成在6个搅拌釜反应器的级联中进行(总体积为8.5l)。反应混合物连续通过所有6个搅拌釜反应器(STR.1-STR.6)。将待通过的最后一个搅拌釜反应器STR.6连接到管式反应器TR.7。在前三个搅拌釜反应器STR.1-STR.3中,进行双Strecker合成,STR.1-STR.3在40 $^{\circ}$ C下操作。在STR.1-STR.3中的平均停留时间总计为45-90分钟。在三个搅拌釜反应器STR.4-STR.6中进行皂化。STR.4-STR.6在60 $^{\circ}$ C下操作。在STR.4-STR.6中的平均停留时间总计为150-400分钟。然后在管式反应器TR.7中完成皂化,其在130-195 $^{\circ}$ C的温度曲线下操作。最后的氨汽提在常压下使用蒸汽在塔中进行。将甲醛(30%水溶液)、根据I.1获得的L-丙氨酸(I)及其钠盐的水溶液和80摩尔%的所需HCN加入STR.1中,将剩余的20%的所需HCN加入STR.2中,将所需氢氧化钠溶液加入STR.4中。

[0192] 进料的摩尔比如下:

[0193] L-丙氨酸及其钠盐的总和:1.00,

[0194] 甲醛=1.95-2.05,

[0195] HCN=1.95-2.10,和

[0196] 氢氧化钠=3.15(氢氧化钠总量,包括在步骤(I.1)中加入的氢氧化钠)。

[0197] 40重量%的配位剂(A)溶液显示出优异的嗅觉行为,并且它们具有低的泛黄倾向,尤其是在用炭处理或用过氧化氢漂白后。

[0198] 表1:第二皂化步骤的温度和停留时间的影响

	温度 [°C]	第二皂化步骤的停留时间[分钟]	ee [%]
[0199] (A.1)	180	70	10.0
(A.2)	180	30	30.6
(A.3)	178	30	36.2

[0200] 通过在70°C下蒸发水来提高溶液的浓度,直到浓度为50%。

[0201] II. 本发明袋的制备

[0202] 将聚乙烯醇膜(皂化度:88摩尔%,厚度25μm)放置在具有6个半球形空腔(各自具有0.5ml的体积)的模具上。通过施加手动加压,可以形成凹部,每个空腔一个。使用移液管,将7-8滴配位剂(A.1)、(A.2)或(A.3)的溶液置于各凹部中(1ml对应于20滴)。然后,将另一厚度为25μm的聚乙烯醇膜放置在第一模具上。通过施加热,即180°C或真空(各自保持短时间如1-5秒),而使凹部密封。然后可以手动切出经填充的预成形袋。获得用作隔室的本发明袋。它们包含相应配位剂(A.1)-(A.3)的溶液。即使在5°C下的冰箱中储存,也不能观察到固体从溶液中沉淀。

[0203] III. 洗涤剂组合物的制备

[0204] 通过在干燥状态下混合相应成分而制备根据表2的示例性洗涤剂组合物。

[0205] 表2:用于自动器皿洗涤的示例性洗涤剂组合物

	所有的量, 以 g/样品计	ADW.1	ADW.2	ADW.3
	蛋白酶	2.5	2.5	2.5
	淀粉酶	1	1	1
[0206]	n-C ₁₈ H ₃₇ -O(CH ₂ CH ₂ O) ₉ H	5	5	5
	聚丙烯酸 M _w 4000 g/mol (作为钠盐, 完全中和)	10	10	10
	过碳酸钠	10.5	10.5	10.5
	TAED	4	4	4
	Na ₂ Si ₂ O ₅	2	2	2
[0207]	Na ₂ CO ₃	19.5	19.5	19.5
	二水合柠檬酸钠	15	22.5	30
	HEDP	0.5	0.5	0.5

[0208] 片剂可以由任何上述混合物形成(重量:18g),并且可以将来自(II)的一个袋放置

在各片剂上。将片剂与袋一起包装到聚乙烯醇膜中(皂化度:88摩尔%,厚度:35 μ m)。它们在自动器皿洗涤剂中用作单位剂量,并产生极好的器皿洗涤效果。它们的使用是方便的。

[0209] 当使用外消旋MGDA- Na_3 代替上述应用的非外消旋混合物时,几小时后,在MGDA所在的袋中可观察到沉淀形成。