(19)中华人民共和国国家知识产权局

(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 107208001 A
(43)申请公布日 2017.09.26

(21)申请号 201680008321.3

(22)申请日 2016.02.01

(30)优先权数据
15153658.8 2015.02.03 EP

(85)PCT国际申请进入国家阶段日
2017.08.02

(86)PCT国际申请的申请数据
PCT/EP2016/052020 2016.02.01

(87)PCT国际申请的公布数据
WO2016/124516 EN 2016.08.11

(71)申请人 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 M·哈特曼
B·波特霍夫-卡尔

(74)专利代理机构 北京市中咨律师事务所 11247
代理人 王丹丹 刘金辉

(51)Int.Cl.
C11D 3/34(2006.01)
C11D 3/37(2006.01)
C11D 3/20(2006.01)
C11D 3/40(2006.01)
C11D 3/33(2006.01)
C11D 7/26(2006.01)
C11D 7/32(2006.01)
C11D 17/00(2006.01)

权利要求书1页 说明书17页

(54)发明名称

含水配制剂、其制备和用途

(57)摘要

本发明涉及含水配制剂，其包含：(A)至少一种颜料或至少一种染料；(B)至少一种分散剂，其选自(B1)至少一种烯属不饱和C_4-C_{10}二羧酸和至少一种C_4-C_{20}烯烃的共聚物及其相应的碱金属盐和(B2)芳族磺酸及其相应的碱金属盐；(C)至少一种选自MGDA、GLDA、IDS和柠檬酸及其相应的铵和碱金属盐的螯合剂；(D)水，其中颜料(A)或染料(A)的浓度为5-500ppm，相对于整个含水配制剂，且其中分散剂(B)与颜料(A)或染料(A)的重量比相应地为1:5-3:1。

CN 107208001 A

1.含水配制剂,其包含:

(A)至少一种颜料或至少一种染料,

(B)至少一种选自如下组的分散剂:

(B1)至少一种烯属不饱和C_4-C_{10}二羧酸与至少一种C_4-C_{20}烯烃的共聚物及其相应的碱金属盐,和

(B2)芳族磺酸及其相应的碱金属盐,

(C)至少一种选自MGDA、GLDA、IDS和柠檬酸及其相应的铵和碱金属盐的螯合剂,

(D)水,

其中颜料(A)或染料(A)的浓度为5-500ppm,相对于整个含水配制剂,且其中分散剂(B)与颜料(A)或染料(A)的重量比相应地为1:5-3:1。

2.根据权利要求1的含水配制剂,其中所述配制剂具有8-14的pH值。

3.根据权利要求1或2的含水配制剂,其中所述配制剂基本上不含酶。

4.根据前述权利要求中任一项的含水配制剂,其中所述螯合剂(C)选自MGDA和GLDA及其相应的碱金属盐。

5.根据前述权利要求中任一项的含水配制剂,其中所述螯合剂(C)为甲基甘氨酸二乙酸(MGDA)或其相应的单、二或三碱金属盐或单、二或三铵盐的L-和D-对映异构体的混合物,所述混合物以10-75%的对映异构体过量(ee)主要包含相应的L-异构体。

6.根据前述权利要求中任一项的含水配制剂,其具有10-60重量%的总固体含量内。

7.根据前述权利要求中任一项的含水配制剂,其中分散剂(B2)选自可以已与甲醛反应的萘磺酸的碱金属盐。

8.根据前述权利要求中任一项的含水配制剂,其中(B1)中的所述至少一种C_4-C_{20}烯烃选自二异丁烯。

9.透明或半透明容器,其包含根据权利要求1-8中任一项的含水配制剂。

10.根据权利要求9的容器,其中所述容器由聚乙烯醇制成。

11.根据权利要求9或10的容器,其中所述容器为二隔室、三隔室或多隔室容器,其中一个隔室包含根据权利要求1-7中任一项的含水配制剂,而其他隔室则不含所述含水配制剂。

12.根据权利要求9-11中任一项的容器,其中所述容器为二隔室或三隔室或多隔室袋,其中一个隔室包含根据权利要求1-8中任一项的含水配制剂,而其他隔室则不含所述含水配制剂。

13.根据权利要求9-12中任一项的容器作为用于洗衣清洁或自动洗碗的单一单位剂量的用途。

14.根据权利要求1-8中任一项的含水配制剂在制备用于自动洗碗的凝胶中的用途。

15.制备根据权利要求1-8中任一项的含水配制剂的方法,包括如下步骤:

(a)提供至少一种分散剂(B)和至少一种颜料(A)或至少一种染料(A)与水(D)的混合物,

(b)与至少一种螯合剂(C)混合。

含水配制剂、其制备和用途

[0001] 本发明涉及一种含水配制剂，其包含：

[0002] (A)至少一种颜料或至少一种染料，

[0003] (B)至少一种选自如下组的分散剂：

[0004] (B1)至少一种烯属不饱和C_4-C_{10}二羧酸与至少一种C_4-C_{20}烯烃的共聚物及其相应的碱金属盐，和

[0005] (B2)芳族磺酸及其相应的碱金属盐，

[0006] (C)至少一种选自MGDA、GLDA、IDS和柠檬酸及其相应的铵和碱金属盐的螯合剂，

[0007] (D)水，

[0008] 其中颜料(A)或染料(A)的浓度为5-500ppm，相对于整个含水配制剂，

[0009] 且其中分散剂(B)与颜料(A)或染料(A)的重量比相应地为1:5-3:1。

[0010] 螯合剂是从水中除去钙和/或镁的盐的许多应用所必需的。实例为在碱性条件下工作的硬表面清洁组合物，例如但不限于自动洗碗组合物，此外还有织物清洁组合物，例如但不限于洗衣清洁组合物。螯合剂如甲基甘氨酸二乙酸(MGDA)和谷氨酸二乙酸(GLDA)及其相应的碱金属盐是碱土金属离子如Ca^{2+}和Mg^{2+}的有用和环保的螯合剂。它们可代替磷酸盐型螯合剂，例如三聚磷酸钠(“STPP”)，后者现在由于环境原因在许多国家被替代。因此，MGDA及相关化合物被推荐用于各种目的，例如洗衣洗涤剂和自动洗碗(ADW)配制剂，特别是用于所谓的无磷酸盐洗衣洗涤剂和无磷酸盐ADW配制剂。为了运输该类螯合剂，在大多数情况下，使用固体如颗粒，或者凝胶或水溶液。

[0011] 对于自动洗碗和洗衣护理，所谓的单位剂量在商业上的重要性日益提高。它们对于最终用户是非常方便的，因为该单位剂量包含用于洗涤和漂洗步骤的正确量的成分，并且因为它们可容易地由最终用户放入自动洗碗机或洗衣机中，例如参见WO 2002/042400和WO 2011/072017。单位剂量的实例为片剂和丸剂，特别是袋。还公开了呈多隔室袋形式的袋，参见WO2009/112994。

[0012] 用于自动洗碗和洗衣护理的配制剂的重要配制剂类型可呈凝胶形式。凝胶可原样或者作为单位剂量的一部分或者作为单位剂量出售。

[0013] 对于袋，已开发了销售特征的各种形式。具体特征是具有两个或多个隔室的容器。隔室可填充单位剂量的不同成分。该隔室可由在施加相应单位剂量的条件下为水溶性的聚合物膜彼此隔开。将该类组分放置在独立的隔室中可能是有吸引力的，该类组分否则的话是不相同的，例如一方面为酶，另一方面为漂白剂，参见例如EP 2 217 690B1。

[0014] 用于销售目的的一个令人感兴趣的特征也可为不同的隔室可具有不同的颜色。然而，已证明特别是含有螯合剂水溶液的隔室在较短时间内(例如2周或更短)发生褪色。该褪色在商业上是不可接受的，因为在该单位剂量的正常储存期限内丧失了整体效果。此外，消费者可能认为褪色与活性降低有关。

[0015] 然而，就广告目的而言，希望多隔室容器中的至少一部分螯合剂呈彩色配制剂形式，例如保持其颜色超过14天的彩色溶液或分散体。WO2014/037746公开了在MGDA存在下的褪色。所提出的该问题的解决方案是使MGDA和着色剂处于不同的相中。然而，该解决方案并

没有提供奇妙的视觉外观。

[0016] 因此，本发明的目的是提供至少一种环境友好的螯合剂的着色含水配制剂，其在环境温度下储存超过14天保持其颜色，并且可用作护理组合物如织物护理组合物或硬表面清洁组合物的成分。另一目的是提供一种制备保持其颜色超过14天的含水组合物的方法。另一目的是提供彩色含水配制剂的用途。

[0017] 因此，已发现了开头所定义的含水配制剂，下文也定义为本发明的配制剂或本发明的含水配制剂或根据本发明的(含水)配制剂。

[0018] 本发明的含水配制剂包含水(D)作为连续相。水(D)用作螯合剂(C)的溶剂。在本发明的一些实施方案中，水是唯一的溶剂。在其他实施方案中，溶剂包含水(D)和至少一种水溶性或水混溶性有机溶剂，例如乙醇、异丙醇、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，所述连续相不含任何有机溶剂。

[0019] 水(D)可选自含盐水、蒸馏水和软化水。优选使用软化水。

[0020] 本发明的含水配制剂包含：(A)至少一种颜料或至少一种染料，下文也分别称为颜料(A)或染料(A)。颜料(A)以颗粒形式存在。

[0021] 根据德国标准规范DIN 55944的定义，用于本发明目的的颜料(A)是基本上不溶的、细碎的、有机的或无机的着色剂。

[0022] 有机颜料的优选实例选自单偶氮颜料、双偶氮颜料、蒽嵌蒽醌颜料、蒽醌颜料、蒽素嘧啶颜料，喹吖啶酮颜料、喹酞酮颜料、二噁嗪颜料、黄烷士酮颜料、阴丹酮颜料、异吲哚啉颜料、异吲哚啉酮颜料、异宜和蓝酮颜料、金属配合物颜料、紫环酮(perinone)颜料、芘颜料、酞菁颜料、皮蒽酮颜料、硫靛颜料和三芳基碳鎓颜料。

[0023] 无机颜料的示意性实例为：

[0024] 氧化锌、硫化锌、锌钡白、铅白、硫酸铅、白垩、二氧化钛；

[0025] 氧化铁黄、镉黄、镍钛黄、铬钛黄、铬黄、铬酸铅、钒酸铋、拿浦黄或锌黄；

[0026] 群青蓝、钴蓝、锰蓝、铁蓝；

[0027] 群青绿、钴绿、氧化铬(氧化铬绿)；

[0028] 群青紫、钴紫、锰紫；

[0029] 群青红、钼酸盐红、铬红、镉红；

[0030] 氧化铁棕、铬铁棕、锌铁棕、锰钛棕；

[0031] 氧化铁黑、铁锰黑、尖晶石黑、炭黑；

[0032] 橙色尖晶石和刚玉(corandum)、镉橙、铬橙、钼酸铅；

[0033] 铝或Cu/Zn合金。

[0034] 优选炭黑，氧化铁颜料如氧化铁黄、氧化铁棕和氧化铁黑，氧化锌和氧化钛。

[0035] 颜料(A)优选选自有机颜料或金属颜料。

[0036] 有机颜料的示意性实例为：

[0037] 单偶氮颜料：C.I.颜料棕25；C.I.颜料橙5、13、36和67；C.I.颜料红1、2、3、5、8、9、12、17、22、23、31、48:1、48:2、48:3、48:4、49、49:1、52:1、52:2、53、53:1、53:3、57:1、63、112、146、170、184、210、245和251；C.I.颜料黄1、3、73、74、65、97、151和183；

[0038] 双偶氮颜料：C.I.颜料橙16、34和44；C.I.颜料红144、166、214和242；C.I.颜料黄

12、13、14、16、17、81、83、106、113、126、127、155、174、176和188；

[0039] 蒽嵌蒽醌颜料：C.I.颜料红168(C.I.瓮橙3)；

[0040] 蒽醌颜料：C.I.颜料黄147和177；C.I.颜料紫31；

[0041] 蒽醌颜料：C.I.颜料黄147和177；C.I.颜料紫31；

[0042] 蒽素嘧啶颜料：C.I.颜料黄108(C.I.瓮黄20)；

[0043] 喹吖啶酮颜料：C.I.颜料红122、202和206；C.I.颜料紫19；

[0044] 喹酞酮颜料：C.I.颜料黄138；

[0045] 二噁嗪颜料：C.I.颜料紫23和37；

[0046] 黄烷士酮颜料：C.I.颜料黄24(C.I.瓮黄1)；

[0047] 阴丹酮颜料：C.I.颜料蓝60(C.I.瓮蓝4)和64(C.I.瓮蓝6)；

[0048] 异吲哚啉颜料：C.I.颜料橙69；C.I.颜料红260；C.I.颜料黄139和185；

[0049] 异吲哚啉酮颜料：C.I.颜料橙61；C.I.颜料红257和260；C.I.颜料黄109、110、173和185；

[0050] 异宜和蓝酮颜料：C.I.颜料紫31(C.I.瓮紫1)；

[0051] 金属配合物颜料：C.I.颜料黄117、150和153；C.I.颜料绿8；

[0052] 紫环酮颜料：C.I.颜料橙43(C.I.瓮橙7)；C.I.颜料红194(C.I.瓮红15)；

[0053] 苉颜料：C.I.颜料黑31和32；C.I.颜料红123、149、178、179(C.I.瓮红23)，190(C.I.瓮红29)和224；C.I.颜料紫29；

[0054] 酞菁颜料：C.I.颜料蓝15、15:1、15:2、15:3、15:4、15:6和16；C.I.颜料绿7和36；

[0055] 皮蒽酮颜料：C.I.颜料橙51；C.I.颜料红216(C.I.瓮橙4)；

[0056] 硫靛颜料：C.I.颜料红88和181(C.I.瓮红1)；C.I.颜料紫38(C.I.瓮紫3)；

[0057] 三芳基碳鎓颜料：C.I.颜料蓝1、61和62；C.I.颜料绿1；C.I.颜料红81、81:1和169；C.I.颜料紫1、2、3和27；C.I.颜料黑1(苯胺黑)；C.I.颜料黄101(醛连氮黄)，C.I.颜料棕22。

[0058] 特别优选的颜料的实例为：C.I.颜料黄138，C.I.颜料红122，C.I.颜料紫19，C.I.颜料蓝15:1、15:3和15:4，C.I.颜料黑7，C.I.颜料橙5、38和43以及C.I.颜料绿7。

[0059] 其他合适的颜料(A)为金属颜料，例如金青铜、银青铜、Iriodin颜料、云母。

[0060] 染料(A)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。

[0061] 颜料(A)的平均直径通常为20nm至1.5μm，优选为100-300nm。

[0062] 在本发明的一个实施方案中，颜料(A)以球形或基本为球形的颗粒形式存在，即最长直径与最小直径之比为1.0-2.0，优选至多为1.5。

[0063] 在本发明的含水配制剂中，颜料(A)或染料(A)的浓度为5-500ppm，优选为50-250ppm，相对于整个含水配制剂。

[0064] 本发明的含水配制剂额外包含至少一种分散剂，下文也称为分散剂(B)。分散剂(B)选自：

[0065] (B1)至少一种烯属不饱和C_4-C_{10}二羧酸与至少一种C_4-C_{20}烯烃的共聚物及其相应的碱金属盐，下文也一起称为共聚物(B1)或分散剂(B1)，和

[0066] (B2)芳族磺酸及其相应的碱金属盐，下文也一起称为磺酸(B2)或分散剂(B2)。

[0067] 共聚物(B1)为如下的无规共聚物或嵌段共聚物，或者优选为交替共聚物：至少一种烯属不饱和C_4-C_{10}二羧酸如马来酸、富马酸、衣康酸、柠康酸、中康酸(metaconic acid)或马来酸酐，优选实例为马来酸和马来酸酐，以及至少一种C_4-C_{20}烯烃，优选至少一种C_4-C_{20}α-烯烃，例如直链C_4-C_{20}α-烯烃，例如1-丁烯、1-戊烯，1-己烯、1-辛烯、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，或支化C_4-C_{20}α-烯烃，例如异-1-辛烯、异-1-十二碳烯、二异丁烯和三异丁烯。优选的C_4-C_{20}烯烃为二异丁烯。共聚物(B1)也可选自上述酸的相应碱金属盐。在共聚物(B1)的上下文中，术语“碱金属盐”是指部分或完全中和的共聚物(B1)，所述中和用碱如钾或优选钠或其混合物进行。完全中和的实施方案是优选的。烯属不饱和C_4-C_{10}二羧酸与C_4-C_{20}α-烯烃的摩尔比为1:10-10:1，优选为1:3-3:1，甚至更优选为1:1.5-1.5:1。在交替共聚物的情况下，优选的摩尔比为1:1.25-1.25:1。

[0068] 甚至更优选的共聚物(B1)的实例为马来酸酐和二异丁烯及其相应碱金属盐的无规共聚物或嵌段共聚物，或者优选为交替共聚物。

[0069] 在本发明的一个实施方案中，共聚物(B1)选自具有根据Fikentscher为25-45的K值的共聚物(B1)，其根据ISO 1628-1在pH为7的1重量％水溶液中测定。

[0070] 磺酸(B2)可选自苯磺酸、α-萘磺酸、β-萘磺酸、萘二磺酸，特别是萘-1,5-二磺酸和萘-2,7-二磺酸、邻-和对-甲苯磺酸、邻-和对-C_2-C_{20}烷基苯磺酸，以及前述至少两种的混合物，特别是聚合物磺酸如木素磺酸盐，以及至少一种脂族醛如乙醛或者特别是甲醛和至少一种芳族磺酸如苯磺酸、α-萘磺酸、β-萘磺酸、邻-和对-甲苯磺酸、邻-和对-C_2-C_{20}烷基苯磺酸，以及前述至少两种的混合物的缩聚产物。

[0071] 在本发明的一个实施方案中，磺酸(B2)选自其钠盐(完全中和)的平均分子量M_w为500-30,000g/mol，优选为4500-6,000g/mol的那些，通过GPC使用60重量％的0.1mol/l $NaNO_3$水溶液、30重量％四氢呋喃(THF)和10重量％乙腈的混合物作为流动相且使用交联甲基丙烯酸羟乙酯作为固定相测定。

[0072] 在本发明的一个实施方案中，至少一种脂族醛与至少一种芳族磺酸的缩聚物是使用总摩尔比为1.5:1-1:1.5，优选为1.5:1-1:1.1的脂族醛和芳族磺酸制备的。

[0073] 磺酸(B2)可作为游离酸或者优选以部分或完全中和的形式使用，所述中和用碱如钾或优选钠或其混合物进行。甚至更优选完全中和。

[0074] 在本发明的优选实施方案中，磺酸(B2)选自可以已与甲醛反应的萘磺酸的碱金属盐。所述反应通常为缩合反应或缩聚反应。

[0075] 分散剂(B)与颜料(A)或染料(A)的重量比相应地为3:1-1:5，优选为2.5:1-1:2，甚至更优选为1.6:1-1:1.1。

[0076] 本发明的含水配制剂进一步包含至少一种螯合剂(C)，下文也简称为螯合剂(C)。螯合剂(C)选自甲基甘氨酸二乙酸(也称为MGDA)、谷氨酸二乙酸(也称为GLDA)、亚氨基二琥珀酸(也称为IDS)和柠檬酸，以及它们各自的铵和碱金属盐，优选碱金属盐。

[0077] 在本发明的上下文中，MGDA的碱金属盐选自MGDA的锂盐、钾盐，优选钠盐。MGDA可被相应的碱部分或优选完全中和。在优选的实施方案中，MGDA的平均2.7-3个COOH基团被碱金属，优选被钠中和。在特别优选的实施方案中，螯合剂(C)为MGDA的三钠盐。

[0078] 同样地，GLDA的碱金属盐选自谷氨酸二乙酸的锂盐、钾盐，优选钠盐。GLDA可被相应的碱部分或优选完全中和。在优选的实施方案中，GLDA的平均3.5-4个COOH基团被碱金

属，优选被钠中和。在特别优选的实施方案中，螯合剂(C)为GLDA的四钠盐。

[0079] 同样地，IDS的碱金属盐选自亚氨基二琥珀酸的锂盐、钾盐，优选钠盐。ISD可被相应的碱部分或优选完全中和。在优选的实施方案中，IDS的平均3.5-4个COOH基团被碱金属，优选被钠中和。在特别优选的实施方案中，螯合剂(C)为IDS的四钠盐。

[0080] 在本发明的上下文中，柠檬酸的碱金属盐选自柠檬酸的锂盐、钾盐，优选钠盐。柠檬酸可被相应的碱部分或优选完全中和。在优选的实施方案中，柠檬酸的平均2.7-3个COOH基团被碱金属，优选被钠中和。在特别优选的实施方案中，螯合剂(C)为柠檬酸的三钠盐。

[0081] 优选的螯合剂(C)选自MGDA和GLDA及其相应的碱金属盐。

[0082] 在本发明的一个实施方案中，螯合剂(C)选自通式(I)的分子的L-和D-对映异构体的混合物：

[0083] $[CH_3-CH(COO)-N(CH_2-COO)_2]M_{3-x}H_x$ (I)

[0084] 其中：

[0085] x为0-0.5，优选为0-0.25，

[0086] M选自取代或未取代的铵，以及钾和钠及其混合物，优选钠。$M_{3-x}H_x$的实例为$Na_{3-x}H_x$、$[Na_{0.7}(NH_4)_{0.3}]_{3-x}H_x$、$[(NH_4)_{0.7}Na_{0.3}]_{3-x}H_x$、$(K_{0.7}Na_{0.3})_{3-x}H_x$、$(Na_{0.7}K_{0.3})_{3-x}H_x$、$(K_{0.22}Na_{0.78})_{3-x}H_x$、$(Na_{0.22}K_{0.78})_{3-x}H_x$和$K_{3-x}H_x$。$M_{3-x}H_x$的优选实例选自$Na_3$、$Na_2K$、$K_2Na$、$Na_{2.65}K_{0.35}$、$K_{2.65}Na_{0.35}$、$K_3$、$(K_{0.85}Na_{0.15})_{3-x}H_x$和$(Na_{0.85}K_{0.15})_{3-x}H_x$。

[0087] 优选的是MGDA的三碱金属盐如三钾盐，MGDA的二钠单钾盐，MGDA的二钾单钠盐，其中20-25mol％的碱为钾且剩余的75-80mol％为钠的三碱金属盐，其中20-25mol％的碱金属为钠且剩余的75-80mol％为钾的三碱金属盐，以及MGDA的三钾盐。

[0088] 在本发明的一个实施方案中，螯合剂(C)中的相应L-异构体的对映异构体过量为5-85％，优选为10-75％，甚至更优选为20-60％。

[0089] 在其中存在两种或更多种通式(I)化合物的实施方案中，ee是指与所有D-异构体相比存在于相应混合物中的所有L-异构体的对映异构体过量。例如，在其中存在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的二钠盐和三钠盐总和的L-MGDA的二钠盐和三钠盐总和。

[0090] 对映异构体过量可通过测量极化(旋光测定法)或者优选通过色谱法测量，例如通过具有手性柱的HPLC，例如使用一种或多种环糊精作为固定相或使用配体交换(Pirkle刷)概念的手性固定相。优选在铜(II)盐存在下用固定的旋光胺如D-青霉胺通过HPLC测定ee。

[0091] 在本发明的一个实施方案中，MGDA可包含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、乙酸及其相应的碱金属或单、二或三铵盐。在本发明的一个实施方案中，本发明的混合物可包含小于0.2重量％，优选0.01-0.1重量％的次氮基三乙酸(NTA)。所述百分比相对于总螯合剂(C)。

[0092] 在本发明的一个实施方案中，MGDA可包含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，以及由MGDA合成期间的不完全皂化产生的旋光单酰胺或二酰胺。优选地，旋光杂质的量为0.01-1.5重量％，相对于MGDA。甚至更优选地，旋光杂质的量为0.1-0.2重量％。

[0093] 在本发明的一个实施方案中，螯合剂(C)选自通式(II)的分子的L-和D-对映异构体的混合物：

[0094] $[OOC-(CH_2)_2-CH(COO)-N(CH_2-COO)_2]M_{4-x}H_x$ (II)

[0095] 其中：

[0096] x和M如上文所定义；

[0097] $M_{4-x}H_x$的实例为$Na_{4-x}H_x$、Na_4、Na_3K、K_3Na、$[Na_{0.7}(NH_4)_{0.3}]_{4-x}H_x$、$[(NH_4)_{0.7}Na_{0.3}]_{4-x}H_x$、$(K_{0.7}Na_{0.3})_{4-x}H_x$、$(Na_{0.7}K_{0.3})_{4-x}H_x$、$(K_{0.22}Na_{0.78})_{4-x}H_x$、$(Na_{0.22}K_{0.78})_{4-x}H_x$和$K_{4-x}H_x$。$M_{4-x}H_x$的优选实例选自$Na_4$、$Na_3K$、$K_3Na$、$Na_{0.65}K_{3.25}$、$K_{0.65}Na_{3.35}$、$K_4$、$(K_{0.85}Na_{0.15})_{4-x}H_x$和$(Na_{0.85}K_{0.15})_{4-x}H_x$。

[0098] 通式(II)的化合物的优选实例为GLDA的四碱金属盐如四钾盐，GLDA的二钠二钾盐，GLDA的三钾单钠盐，其中20-25mol％的碱为钾且剩余的75-80mol％为钠的四碱金属盐，其中20-25mol％的碱金属为钠且剩余的75-80mol％为钾的四碱金属盐，以及的GLDA四钾盐。

[0099] 在本发明的一个实施方案中，选自通式(II)的化合物的螯合剂(C)中的相应L-异构体的对映异构体过量为5-85％，优选为10-85％，甚至更优选为至少20％。

[0100] 在其中存在两种或更多种通式(II)化合物的实施方案中，ee是指与所有D-异构体相比存在于相应混合物中的所有L-异构体的对映异构体过量。例如，在其中存在GLDA的三钠盐和四钠盐的混合物的情况下，ee是指相对于D-GLDA的三钠盐和四钠盐总和的L-GLDA的三钠盐和四钠盐总和。

[0101] 通式(II)化合物的对映异构体过量可通过测量极化(旋光测定法)或者通过色谱法测量，例如通过具有手性柱的HPLC，或者通过手性毛细管电泳测定。

[0102] 在本发明的一个实施方案中，选自通式(II)化合物的螯合剂(C)可包含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、乙酸及其相应的碱金属或单、二或三铵盐。在本发明的一个实施方案中，本发明的混合物可包含小于0.2重量％，优选0.01-0.1重量％的次氮基三乙酸(NTA)。所述百分比相对于总螯合剂(C)。

[0103] 在本发明的一个实施方案中，选自通式(II)化合物的螯合剂(C)可包含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-羧甲基谷氨酸及其相应的单或二碱金属盐和相应的内酰胺，以及由螯合剂(C)合成期间的不完全皂化产生的旋光单酰胺或二酰胺。优选地，旋光杂质的量为0.01-1.5重量％，相对于螯合剂(C)。甚至更优选地，旋光杂质的量为0.1-0.2重量％。

[0104] 在本发明的一个方面，螯合剂(C)可包含少量除碱金属或铵以外的阳离子。因此，可能的是，少量，例如0.01-5mol％总螯合剂(基于阴离子)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。

[0105] 在本发明的一个实施方案中，本发明的含水配制剂包含10-60重量％，优选20-55重量％，更优选35-50重量％，甚至更优选44-50重量％的螯合剂(C)。

[0106] 在本发明的一个实施方案中，本发明的含水配制剂可具有10-60％的总固体含量。

[0107] 在本发明的一个实施方案中，本发明的含水配制剂的pH值为8-14，优选为10-12，在相对于总固体含量为1重量％的含水配制剂中测定。

[0108] 在本发明的一个实施方案中，本发明的含水配制剂不含酶。在本发明的上下文中，术语“不含酶”适用于包含小于10ppm或者甚至不含可检测量的酶的含水配制剂。

[0109] 优选地，本发明的含水配制剂不含漂白剂，例如过氧化氢和过碳酸钠。在本发明的

上下文中，术语“不含漂白剂”适用于包含小于100ppm或者甚至不含可检测量的漂白剂的含水配制剂。

[0110] 在本发明的优选实施方案中，本发明的水溶液既不含过氧化物也不含酶。该类优选实施方案通常表现出更长的储存寿命。

[0111] 在本发明的一个实施方案中，本发明的含水配制剂可包含至少一种粘度调节剂，例如增稠剂。增稠剂的实例为天然和合成增稠剂。增稠剂的实例为琼脂、角叉菜胶、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，例如亚甲基双(甲基)丙烯酰胺交联的聚丙烯酸，此外还有硅酸，粘土，例如但不限于蒙脱土、沸石，此外还有糊精和酪蛋白。

[0112] 在本发明的一个实施方案中，本发明的含水配制剂可包含至少一种无机盐。该类无机盐的实例为NaOH、KOH、Na_2SO_4、K_2SO_4、KCl和NaCl。特别地，分散剂(B2)通常包含Na_2SO_4或K_2SO_4作为其合成产生的杂质。在一个特殊的实施方案中，本发明的含水配制剂包含0.001-1重量%的无机盐。

[0113] 在本发明的一个实施方案中，本发明的含水配制剂可包含至少一种除MGDA或GLDA以外的螯合剂。实例为柠檬酸及其相应的碱金属盐和氨基多羧酸及其相应的碱金属盐如IDS和IDS-Na_4，以及膦酸衍生物，例如羟基乙烷-1,1-二膦酸(“HEDP”)的二钠盐。在其他实施方案中，本发明的含水配制剂不含除MGDA或GLDA以外的任何螯合剂。

[0114] 在本发明的一个实施方案中，本发明的含水配制剂的动态粘度为100-30,000mPa·s，在25℃下根据DIN 53018-1:2008-09测定。在作为凝胶的优选实施方案中，如果该凝胶被确定用于洗衣护理应用中，则该含水配制剂的动态粘度为400-2,000mPa·s，优选为450-1800mPa·s。在作为凝胶的其他优选实施方案中，如果确定该凝胶用于自动洗碗应用，则动态粘度为1,000-25,000mPa·s，甚至更优选为2,500-20,000mPa·s。

[0115] 本发明的含水配制剂在单一的单位剂量中总体上有用，例如用于洗衣清洁，特别是用于自动洗碗。它们不仅仅以有效的方式提供环保的螯合剂。它们还显示出极好的颜色稳定性，即使在数周后。

[0116] 本发明的另一方面涉及包含本发明含水配制剂的透明或半透明容器。在本发明的上下文中，该容器也称为本发明的容器或根据本发明的容器，或者根据本发明填充的容器。在本发明的上下文中，透明容器定义为使得可见光通过，光子衍射宏观地遵循Snell定律。在本发明的上下文中，半透明容器定义为使得一定百分比的可见光通过且宏观地遵循Snell定律，并且仅一小部分被散射。

[0117] 本发明的容器可包括一个或多个隔室，其中至少一个隔室包含本发明的含水配制剂。在包含两个或更多隔室的本发明容器中，至少一个隔室，但优选不是全部隔室包含本发明的配制剂。甚至更优选地，在包含两个或更多隔室的本发明容器中，一个隔室包含本发明的配制剂，而其他隔室则不含本发明的配制剂。

[0118] 在本发明的优选实施方案中，所述本发明的容器为二、三或多隔室容器，其中一个隔室包含本发明的含水配制剂，而其他隔室则不含本发明的含水配制剂。

[0119] 在本发明的甚至更优选的实施方案中，所述本发明的容器为二、三或多隔室袋，其中一个隔室包含本发明的含水配制剂，而其他隔室则不含本发明的含水配制剂。

[0120] 在本发明的一个实施方案中，本发明的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囊形式，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形式，特别是呈盒和一个袋的组合形式。在盒和袋的该组合中，可将它们连接在一起，例如通过将其胶接在一起。具有两个隔室的袋也可称为双室袋。具有单个隔室的袋也可称为单室袋。因此，在具体实施方案中，本发明的容器可呈双室袋的形式，或者呈盒和单室袋的组合形式。

[0121] 本发明的容器可为机械柔性的或刚性的。机械柔性和机械刚性可通过普通终端用户用两个手指手动确定可变形程度而区分。如果该普通终端用户可将所述容器的形状在一个维度变形至少5%，则相应的容器被认为是机械柔性的，否则被认为是刚性的。

[0122] 在具体实施方案中，本发明的容器为片剂，其中每个片剂具有至少一个空腔。每个空腔中存在至少一个袋，优选将至少一个袋放置在空腔中并且附着到片剂上。在特定实施方案中，包含本发明含水配制剂的袋的体积对应于空腔的体积，例如它们可具有±10%，优选±5%的相同体积。空腔和包含本发明含水配制剂的袋的形状和尺寸彼此对应得越好，则可观察到的运输期间的破裂就越少。该片剂可包装在例如聚乙烯醇的膜中。所述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。

[0123] 在另一具体实施方案中，本发明的容器为盒，其中每个盒具有至少一个空腔。每个空腔中存在至少一个袋，优选将至少一个袋放置在空腔中并附着到盒上。在特定实施方案中，包含本发明含水配制剂的袋的体积对应于空腔的体积，例如它们可具有±10%，优选±5%的相同体积。空腔和包含本发明含水配制剂的袋的形状和尺寸彼此对应得越好，则可观察到的运输期间的破裂就越少。所述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。

[0124] 在另一具体实施方案中，本发明的容器为包含至少两个隔室，例如二、三或四个隔室的袋。一个隔室包含本发明的含水配制剂。相应洗涤剂组合物的其他组分处于一个或多个其他隔室中。

[0125] 在本发明的一个实施方案中，包含在本发明容器中的所有螯合剂(C)以溶解形式处于特别的隔室中。在本发明的另一实施方案中，如上所述，一份螯合剂(C)以溶解形式包含在一个隔室中，并且更多的螯合剂(C)包含在本发明容器的其他隔室中，或者合适的话，包含在一个其他隔室中。

[0126] 在本发明的一个实施方案中，本发明的容器，特别是袋具有在0.5-7cm的直径。

[0127] 在本发明的一个实施方案中，本发明的容器，特别是袋具有在关闭状态下为15-70ml，优选18-50ml，特别是20-30ml的体积。该本发明的容器对于家庭护理应用中的自动洗碗是特别有用的。特别可用于家庭护理应用中的织物护理的本发明容器可具有15-40ml，优选25-30ml的体积。

[0128] 在本发明的一个实施方案中，各隔室具有0.5-50ml，优选5-25ml的体积。在其中本发明的容器包括两个或更多隔室的实施方案中，该隔室可具有相等的尺寸或不同的尺寸。优选地，在其中本发明的容器包括两个或更多隔室的实施方案中，该容器包括一个主隔室和一个或两个或三个较小的隔室。

[0129] 本发明的容器优选由聚合物制成，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。

[0130] 所述聚合物可选自天然聚合物、改性的天然聚合物和合成聚合物。合适的天然聚

合物的实例为藻酸盐，特别是藻酸钠，此外还有黄原胶、角叉菜胶、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为甲基纤维素、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为聚乙烯吡咯烷酮、聚丙烯酰胺、聚亚烷基二醇，优选聚丙二醇和聚乙二醇，特别是分子量M_w为至少2,000g/mol，优选3,000-100,000g/mol的聚乙二醇，特别是聚乙烯醇。

[0131] 本文所用的术语“聚乙烯醇”并非仅仅包括可通过乙酸乙烯酯的自由基聚合，随后将所有或绝大多数酯基水解(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。

[0132] 在本发明的优选实施方案中，用于制备容器，特别是袋的聚乙烯醇具有500-3,000g/mol的平均聚合度(重均值)。该聚乙烯醇的分子量M_w优选为6,000-250,000g/mol，优选为至多75,000g/mol。该分子量优选通过皂化前的相应聚乙酸乙烯酯或相应共聚物的凝胶渗透色谱法确定。

[0133] 优选地，用于制备本发明的容器，特别是袋的聚乙烯醇是无规立构的，通过^1H NMR光谱法测定。

[0134] 用于制备容器，特别是袋的聚乙烯醇基本上具有重复单元(CH_2-CHOH)。聚乙烯醇中的羟基大部分位于1,3位，由此形成-CH_2-CH(OH)-CH_2-CH(OH)-型结构单元。存在少量(1-2mol%)孪位羟基，由此形成-CH_2-CH(OH)-CH(OH)-CH_2-的结构单元。

[0135] 可将一种或多种改性的聚乙烯醇而非聚乙烯醇用作聚合物，或与聚乙二醇或与聚乙烯醇组合使用。实例为接枝共聚物，例如用聚乙酸乙烯酯接枝，随后将酯基水解/皂化的聚亚烷基二醇。

[0136] 可使用不含或含有一种或多种添加剂的聚合物。合适的添加剂尤其为增塑剂如C_4-C_{10}二羧酸，例如己二酸，以及二醇如乙二醇和二甘醇。

[0137] 由于其制备，市售的聚乙烯醇通常具有残留的未皂化酯基，特别是乙酸酯基。用于制备本发明实施方案的容器，特别是袋的聚乙烯醇基本上具有87-89mol%的皂化度。皂化度可根据酯值的测定，例如根据DIN EN ISO3681(2007-10)确定。

[0138] 在本发明的一个实施方案中，用于制备容器，特别是用于制备本发明实施方案的袋的聚乙烯醇的玻璃化转变温度为55-60℃，优选为58℃，其可例如根据DIN 53765:1994-03或ISO 11357-2:1999-03测定。

[0139] 在本发明的一个实施方案中，用于制备本发明的容器，特别是用于制备本发明实施方案的袋的聚乙烯醇的熔点为185-187℃。

[0140] 在本发明的一个实施方案中，用于制备本发明实施方案的聚乙烯醇，特别是用于制备包含单一的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，特别是袋的聚乙烯醇例如被马来酸或衣康酸部分酯化。

[0141] 在本发明的一个实施方案中，聚乙烯醇膜可包含增塑剂。可使用增塑剂来降低该聚乙烯醇膜的硬度。可用作聚乙烯醇增塑剂的合适化合物为乙二醇、二甘醇、三甘醇、聚乙二醇(其例如具有至多400g/mol的平均分子量M_w)、甘油、三羟甲基丙烷、三乙醇胺和新戊二醇。至多25重量%的相应聚乙烯醇可被增塑。

[0142] 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℃，例如在40-95℃的温度下是水溶性的，但在5-30℃的温度下不溶于水中。在其他实施方案中，所述袋由即使在1℃下也可溶于水中的聚合物膜制成。在本发明的上下文中，术语“水溶性”和“可溶于水”可互换使用。它们都是指在20℃下溶于水中的聚合物，其中测定方法将在下文讨论。然而，该类聚合物在含有螯合剂(C)的含水介质中的溶解要慢得多，或者完全不可检测。如果溶解度的百分比为至少90％，则聚合物被认为是水溶性的。下文将公开确定该百分比的合适方法。

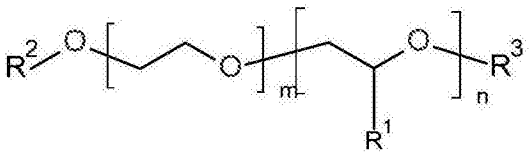
[0143] 在1℃或更高下可溶的聚合物膜和在40℃下可溶的聚合物膜的实例为以商品名**Solublon ®**由Syntana E.Harke GmbH&Co获得的聚乙烯醇膜。

[0144] 在本发明的一个实施方案中，用于制备可用于本发明的袋的聚合物膜和优选的聚乙烯醇膜的厚度(强度)为10-100μm，优选为20-90μm，甚至更优选为25-35μm。如果聚合物膜，特别是聚乙烯醇膜的强度超过100μm，则在洗涤循环中需要过长时间来溶解它们。如果聚合物膜，特别是聚乙烯醇膜的强度低于10μm，则它们对机械应力过于敏感。

[0145] 本发明的容器可包含一种或多种可用于洗涤剂组合物，特别是用于洗衣护理或自动洗碗的洗涤剂组合物中的其他物质。该类物质的实例为表面活性剂，特别是阴离子表面活性剂和非离子表面活性

[0146] 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嵌段和多嵌段共聚物、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。

[0147] 烷氧基化醇和烷氧基化脂肪醇的优选实例例如为通式(III)的化合物：

[0148] 

(III)

[0149] 其中变量定义如下：

[0150] R^1相同或不同，且选自氢和直链C_1-C_{10}烷基，优选在每种情况下相同且为乙基，特别优选为氢或甲基，

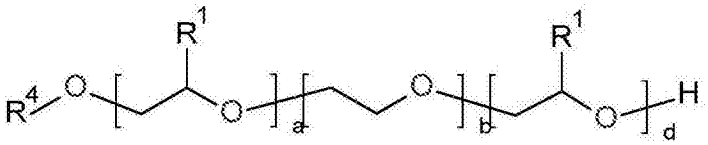
[0151] R^2选自支链或支化C_8-C_{22}烷基，例如正C_8H_{17}、正$C_{10}H_{21}$、正$C_{12}H_{25}$、正$C_{14}H_{29}$、正$C_{16}H_{33}$或正$C_{18}H_{37}$，

[0152] 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。

[0153] 变量m和n为0-300，其中n和m之和至少为1，优选为3-50。优选地，m为1-100，n为0-30。

[0154] 在一个实施方案中，通式(III)的化合物可为嵌段共聚物或无规共聚物，优选嵌段共聚物。

[0155] 烷氧基化醇的其他优选实例例如为通式(IV)的化合物：

[0156] 

(IV)

[0157] 其中变量定义如下：

[0158] R^1相同或不同，且选自氢和直链C_1-C_0烷基，优选在每种情况下相同且为乙基，特别优选为氢或甲基，

[0159] R^4选自直链或支化C_6-C_{20}烷基，特别是为正C_8H_{17}、正$C_{10}H_{21}$、正$C_{12}H_{25}$、正$C_{13}H_{27}$、正$C_{15}H_{31}$、正$C_{14}H_{29}$、正$C_{16}H_{33}$、正$C_{18}H_{37}$，

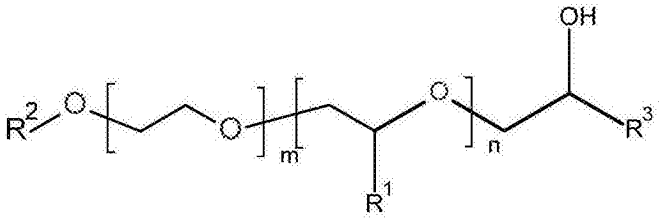
[0160] a为0-10，优选1-6的数，

[0161] b为1-80，优选4-20的数，

[0162] d为0-50，优选4-25的数。

[0163] 总和a+b+d优选为5-100，甚至更优选为9-50。

[0164] 羟烷基混合醚的优选实例为通式(V)的化合物：

[0165] 

(V)

[0166] 其中变量定义如下：

[0167] R^1相同或不同，且选自氢和直链C_1-C_{10}烷基，优选在每种情况下相同且为乙基，特别优选为氢或甲基，

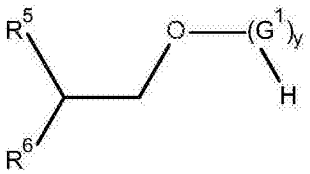
[0168] R2选自直链或支化C_8-C_{22}烷基，例如异$C_{11}H_{23}$、异$C_{13}H_{27}$、正C_8H_{17}、正$C_{10}H_{21}$、正$C_{12}H_{25}$、正$C_{14}H_{29}$、正$C_{16}H_{33}$或正$C_{18}H_{37}$，

[0169] 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。

[0170] 变量m和n为0-300，其中n和m之和至少为1，优选为5-50。优选地，m为1-100，n为0-30。

[0171] 通式(IV)和(V)的化合物可为嵌段共聚物或无规共聚物，优选为嵌段共聚物。

[0172] 其他合适的非离子表面活性剂选自由氧化乙烯和氧化丙烯组成的二嵌段和多嵌段共聚物。其他合适的非离子表面活性剂选自乙氧基化或丙氧基化脱水山梨糖醇酯。胺氧化物或烷基多苷，特别是直链C_4-C_{16}烷基聚葡糖苷和支化C_8-C_{14}烷基多苷如通式(VI)的化合物同样是合适的，

[0173] 

(VI)

[0174] 其中：

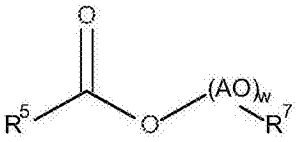
[0175] R^5为C_1-C_4烷基，特别是乙基、正丙基或异丙基，

[0176] R^6为-$(CH_2)_2$-R^5，

[0177] G^1选自具有4-6个碳原子的单糖，特别是葡萄糖和木糖，

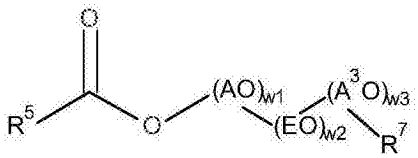
[0178] y为1.1-4，其中y为平均数。

[0179] 非离子表面活性剂的其他实例为通式(VII)和(VIII)的化合物：



(VII)

[0180]



(VIII)

[0181] AO选自氧化乙烯、氧化丙烯和氧化丁烯，

[0182] EO为氧化乙烯，CH_2CH_2-O，

[0183] R^7选自支化或直链C_8-C_{18}烷基，

[0184] A^3O选自氧化丙烯和氧化丁烯，

[0185] w为15-70，优选30-50的数，

[0186] w1和w3为1-5的数，

[0187] w2为13-35的数。

[0188] 合适的其他非离子表面活性剂的综述可参见EP-A 0 851 023和DE-A198 19 187。

[0189] 还可存在两种或更多种不同的非离子表面活性剂的混合物。

[0190] 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其混合物。

[0191] 两性表面活性剂的实例为在使用条件下在同一分子中具有正电荷和负电荷的表面活性剂。两性表面活性剂的优选实例为所谓的甜菜碱类表面活性剂。甜菜碱类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。两性表面活性剂的特别优选的实例为椰油酰胺基丙基甜菜碱(月桂酰胺基丙基甜菜碱)。

[0192] 氧化胺表面活性剂的实例为通式(IX)的化合物：

[0193] $R^8R^9R^{10}N\rightarrow O$ (IX)

[0194] 其中R^8、R^9和R^{10}彼此独立地选自脂族、脂环族或C_2-C_4亚烷基C_{10}-C_{20}烷基酰胺基结构部分。优选地，R^{10}选自C_8-C_{20}烷基或C_2-C_4亚烷基C_{10}-C_{20}烷基酰胺基，且R^8和R^9均为甲基。

[0195] 特别优选的实例为月桂基二甲基胺氧化物，有时也称为月桂胺氧化物。另一特别优选的实例为椰油酰胺基丙基二甲胺氧化物，有时也称为椰油酰胺基丙胺氧化物。

[0196] 合适的阴离子表面活性剂的实例为如下物质的碱金属和铵盐：C_8-C_{18}烷基硫酸、C_8-C_{18}脂肪醇聚醚硫酸、乙氧基化C_4-C_{12}烷基酚的硫酸半酯(乙氧基化：1-50mol氧化乙烯/mol)、C_{12}-C_{18}磺基脂肪酸烷基酯，例如C_{12}-C_{18}磺基脂肪酸甲酯，此外还有C_{12}-C_{18}烷基磺酸和C_{10}-C_{18}烷基芳基磺酸。优选上述化合物的碱金属盐，特别优选钠盐。

[0197] 合适的阴离子表面活性剂的其他实例为皂，例如硬脂酸、油酸、棕榈酸、醚羧酸和烷基醚磷酸的钠盐或钾盐。

[0198] 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的表面活性剂。

[0199] 在优选的实施方案中，包含在本发明容器中的洗涤剂组合物不含任何阴离子表面活性剂

[0200] 包含在本发明容器中的洗涤剂组合物可包含至少一种漂白剂。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。优选的是选自碱金属过碳酸盐，碱金属过硼酸盐和碱金属过硫酸盐的无机过氧化物漂白剂。

[0201] 有机过氧化物漂白剂的实例为有机过羧酸，特别是有机过羧酸。

[0202] 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。

[0203] 包含在本发明容器组合物中的洗涤剂组合物可包含例如3-10重量%的含氯漂白剂。

[0204] 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。漂白催化剂可选自漂白增强的过渡金属盐或过渡金属配合物，例如锰-、铁-、钴-、钌-或钼-salen配合物或羰基配合物。锰、铁、钴、钌、钼、钛、钒和铜与含氮三脚架配体的配合物以及钴-、铁-、铜-和钌-胺配合物也可用作漂白催化剂。

[0205] 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-酰基亚胺，例如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”）或腈季铵盐（三甲基铵乙腈盐）。

[0206] 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。

[0207] 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。在本发明的情况下，这应理解为包括那些抑制金属腐蚀的化合物。合适的腐蚀抑制剂的实例为三唑，特别是苯并三唑、双苯并三唑、氨基三唑、烷基氨基三唑，以及苯酚衍生物，例如氢醌、焦儿茶酚、羟基氢醌、没食子酸、间苯三酚或连苯三酚。

[0208] 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共包含0.1-1.5重量%的腐蚀抑制剂。

[0209] 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、层状硅酸盐，特别是式α-$Na_2Si_2O_5$、β-$Na_2Si_2O_5$和δ-$Na_2Si_2O_5$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。

[0210] 有机助洗剂的实例特别为聚合物和共聚物。在本发明的一个实施方案中，有机助洗剂选自聚羧酸盐，例如（甲基）丙烯酸均聚物或（甲基）丙烯酸共聚物的碱金属盐。

[0211] 合适的共聚单体为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。合适的聚合物特别为聚丙烯酸，其平均分子量M_w优选为2000-40000g/mol，优选

为2000-10000g/mol，特别为3000-8000g/mol。还合适的有共聚羧酸盐，特别是丙烯酸与甲基丙烯酸的共聚羧酸盐、丙烯酸或甲基丙烯酸与马来酸和/或富马酸的共聚羧酸盐，并且处于相同的分子量范围内。

[0212] 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，例如马来酸、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与至少一种下文所列的亲水或疏水单体的共聚物。

[0213] 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个或更多碳原子的烯烃或其混合物，例如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、$C_{22}\alpha$-烯烃，C_{20}-$C_{24}\alpha$-烯烃与每分子平均具有12-100个碳原子的聚异丁烯的混合物。

[0214] 合适的亲水单体为具有磺酸根或膦酸根的单体，以及具有羟基官能团或氧化烯基团的非离子单体。例如，可以提及：烯丙醇、异戊烯醇、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。此处，聚亚烷基二醇每分子可包含3-50个，特别是5-40个，尤其是10-30个氧化烯单元。

[0215] 此处，特别优选的含磺酸基的单体为1-丙烯酰胺基-1-丙磺酸、2-丙烯酰胺基-2-丙磺酸、2-丙烯酰胺基-2-甲基丙磺酸、2-甲基丙烯酰胺基-2-甲基丙磺酸、3-甲基丙烯酰胺基-2-羟基丙磺酸、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)丙磺酸、2-甲基-2-丙烯-1-磺酸、苯乙烯磺酸、乙烯基磺酸、3-磺基丙基丙烯酸酯、2-磺乙基甲基丙烯酸酯、3-磺丙基甲基丙烯酸酯、磺甲基丙烯酰胺、磺甲基甲基丙烯酰胺以及所述酸的盐，例如其钠、钾或铵盐。

[0216] 特别优选的含膦酸根的单体为乙烯基膦酸及其盐。

[0217] 助洗剂的另一实例为羧甲基菊粉。

[0218] 此外，两性聚合物也可用作助洗剂。

[0219] 包含在本发明容器中的洗涤剂组合物可包含例如总共10-70重量%，优选至多50重量%的助洗剂。在本发明的上下文中，螯合剂(C)不计为助洗剂。

[0220] 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包含一种或多种共助洗剂。

[0221] 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，其选自例如硅油和石蜡油。在本发明的一个实施方案中，包含在本发明容器组合物中的洗涤剂组合物总共包含0.05-0.5重量%的消泡剂。

[0222] 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。

[0223] 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包含例如至多5重量%，优选0.1-3重量%的酶。所述酶可稳定化，例如用至少一种C_1-C_3羧酸或C_4-C_{10}二羧酸的钠盐稳定化。优选甲酸盐、乙酸盐、己二酸盐和琥珀酸盐。

[0224] 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，在本发明的上下文中，水不溶性用于指代在25℃的蒸馏水中的溶解度为0.1g/l或更低的那些锌盐。因此，在本发明的上下文中，在水中具有更高溶解度的锌盐被称为水溶性锌盐。

[0225] 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、$ZnCl_2$、$ZnSO_4$、乙酸锌、柠檬酸锌、$Zn(NO_3)_2$、$Zn(CH_3SO_3)_2$和没食子酸锌，优选$ZnCl_2$、$ZnSO_4$、乙酸锌、柠檬酸锌、$Zn(NO_3)_2$、$Zn(CH_3SO_3)_2$和没食子酸锌。

[0226] 在本发明的另一实施方案中，锌盐选自ZnO、ZnO·水，$Zn(OH)_2$和$ZnCO_3$。优选为ZnO·水。

[0227] 在本发明的一个实施方案中，锌盐选自平均粒径(重均)为10nm至100μm的氧化锌。

[0228] 锌盐中的阳离子可以以配位形式存在，例如与氨配体或水配体配位，特别是以水合形式存在。为了简化符号，在本发明的上下文中，如果配体为水配体，则通常省略它们。

[0229] 本发明的另一方面涉及本发明容器用于洗碗或洗衣清洁，特别是作为单一的单位剂量的用途。洗碗和洗衣清洁可指代家庭护理或工业和机构应用，其中优选家庭护理应用。特别优选的是家庭护理应用中的自动洗碗。

[0230] 本发明的另一方面是本发明的含水配制剂用于制备可用于自动洗碗的凝胶的用途。

[0231] 本发明的另一方面涉及一种制备本发明的含水配制剂的方法。在本发明的上下文中，所述方法在下文中也可称为本发明方法。本发明的方法包括至少两个步骤，在本发明的上下文中也称为步骤(a)和步骤(b)，

[0232] (a)提供至少一种分散剂(B)和至少一种颜料(A)或至少一种染料(A)与水(D)的混合物，

[0233] (b)与至少一种螯合剂(C)混合。

[0234] 分散剂(B)、螯合剂(C)、水(D)、染料(A)和颜料(A)已在上文定义。

[0235] 根据步骤(a)，至少一种分散剂(B)和至少一种颜料(A)或至少一种染料(A)与水(D)的混合物优选作为染料制剂或颜料制剂在水中的混合物提供。染料制剂优选通过将各染料(A)和各分散剂(B)以3:1-1:5，优选2.5:1-1:2，甚至更优选1.6:1-1:1.1的重量比以及一些水(D)例如在球磨机中混合而制备。颜料制剂优选通过将各颜料(A)和各分散剂(B)以3:1-1:5，优选2.5:1-1:2，甚至更优选1.6:1-1:1.1的重量比以及一些水(D)例如在球磨机中混合而制备。在制备至少一种分散剂(B)和至少一种颜料(A)或至少一种染料(A)与水(D)的混合物的上下文中，术语“一些水”意指至多50重量%，相对于总混合物。

[0236] 在优选的实施方案中，在所述研磨机中混合后，颜料(A)的平均直径通常为20nm至1.5μm，优选为100-300nm。

[0237] 然后将各染料制剂或颜料制剂与水(D)混合，例如以1:10-1:1,000的比例混合。所述混合也可视为稀释。所述稀释可在环境温度下或在23-50℃的温度下进行。

[0238] 步骤(a)可在任何容器中进行。优选的是具有混合装置，例如搅拌器的容器。

[0239] 水(D)和染料制剂或颜料制剂的添加顺序并不重要，然而优选首先在容器中装入染料制剂或颜料制剂，然后加入水(D)。

[0240] 在本发明的一个实施方案中，步骤(a)的持续时间为1分钟至10小时，优选为5分钟至1小时。

[0241] 在一个特定实施方案中，步骤(a)包括一个或多个子步骤，例如干燥步骤，优选喷雾干燥步骤。

[0242] 在步骤(b)中，将步骤(a)中获得的混合物与至少一种螯合剂(C)混合。优选在容器中装入含有该至少一种螯合剂(C)的溶液，然后加入混合物(a)。所述添加可在环境温度下或在23-50℃的温度或在较低温度，例如5-19℃下进行。

[0243] 螯合剂(C)可作为固体添加，例如作为粉末或颗粒或压实物，或作为水溶液添加，优选以水溶液的形式添加。在其中螯合剂(C)作为固体添加的实施方案中，优选添加水(D)。

[0244] 在本发明的一个实施方案中，步骤(b)的持续时间为1分钟至10小时，优选为5分钟至1小时。

[0245] 通过实施本发明的方法，获得了本发明的含水配制剂。

[0246] 通过工作实施例进一步阐述本发明。

[0247] I.本发明含水配制剂的制备

[0248] 一般说明：使用以下物质：

[0249] (A.1)：CI颜料蓝15:1

[0250] (A.2)：CI酸性蓝9

[0251] (B2.1)：β-萘磺酸钠盐和甲醛的约1:1摩尔比的缩聚物，分子量M_w为5,700g/mol，通过GPC使用60重量％的0.1mol/l $NaNO_3$水溶液、30重量％的四氢呋喃(THF)和10重量％的乙腈的混合物作为流动相且使用交联甲基丙烯酸羟乙酯作为固定相测定。作为标样，使用苯乙烯磺酸钠盐和单体β-萘磺酸钠盐的聚合物。

[0252] (C.1)：MGDA-Na_3(相对于L-对映异构体35％ee)，以40重量％水溶液的形式使用。

[0253] I.1本发明含水配制剂(AF.1)的制备

[0254] 步骤(a.1)：通过在球磨机中组合40g颜料(A.1)和55g分散剂(B2.1)和5g Na_2SO_4和95g水(D)而提供混合物，然后通过旋转蒸发除去水，浴温80℃，8小时。将0.2g量的所得混合物用10g蒸馏水稀释。

[0255] 步骤(b.1)：将步骤(a.1)中获得的0.5g混合物与100g(C.1)的40重量％溶液混合。获得本发明的含水配制剂(AF.1)。其pH值为11，作为1重量％水溶液测定。

[0256] I.2对比含水配制剂C-(AF.2)的制备

[0257] 步骤(a.2)：通过将10克蒸馏水(D)添加至0.2克染料(A.2)中而制备含有(A.2)的水溶液。

[0258] 步骤(b.2)：将0.5g由步骤(a.2)得到的溶液添加至100克(C.1)的40重量％溶液中。

[0259] 出于对比目的，将步骤(a.1)和(a.2)的混合物各自用80g水而非(C.1)的溶液稀释。获得了对比含水配制剂C-(AF.3)和C-(AF.4)。

[0260] II.颜色稳定性测试

[0261] 颜色强度在制备后直接测量、在制备后1天和制备后7天测量。测量在23℃下在可见光下以及在波长为366nm的UV光下在28℃下进行。根据CIELAB进行评价。

[0262] 表1：用可见光测量的颜色稳定性

[0263]

	在制备后1分钟			在制备后1天			在制备后7天		
	L*	a*	b*	L*	a*	b*	L*	a*	b*
(AF.1)	52.6	-54.8	-31.3	52.3	-53.2	-31.5	51.9	-53.8	-32.0
C-(AF.2)	59.9	-40.9	-44.2	48.5	-47.6	-61.4	86.3	13.6	-12.3
C-(AF.3)	52.9	-46.2	-39.1	52.7	-44.2	-40.8	52.7	-44.3	-40.8
C-(AF.4)	56.9	-19.6	-61.3	56.5	-17.9	-62.2	56.5	-17.7	-62.4

[0264] L*:亮度值,可为0-100。0:理想的黑色。100:理想的白色。

[0265] 表2:用波长为366nm的UV光进行的颜色稳定性测试

[0266]

	在制备后1分钟			在制备后1天			在制备后7天		
	L*	a*	b*	L*	a*	b*	L*	a*	b*
(AF.1)	52.6	-54.8	-31.3	52.3	-53.2	-31.5	54.5	-49.9	-32.0
C-(AF.2)	59.9	-40.9	-44.2	93.1	-1.0	7.1	95.9	-0.9	3.6
C-(AF.3)	52.9	-46.2	-39.1	52.5	-45.4	-39.4	51.5	-46.8	-37.4
C-(AF.4)	56.9	-19.6	-61.3	56.3	-17.9	-62.2	56.5	-17.8	-62.4

[0267] 本发明的含水配制剂保持明亮的颜色,而对比含水配制剂要么显示出其颜色急剧衰退,要么甚至变成淡紫色。