



(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 109415663 A

(43)申请公布日 2019.03.01

(21)申请号 201780042857.1

(22)申请日 2017.07.05

(30)优先权数据

16179707.1 2016.07.15 EP

(85)PCT国际申请进入国家阶段日

2019.01.10

(86)PCT国际申请的申请数据

PCT/EP2017/066705 2017.07.05

(87)PCT国际申请的公布数据

W02018/011027 EN 2018.01.18

(71)申请人 巴斯夫欧洲公司

地址 德国莱茵河畔路德维希港

(72)发明人 M·莱诺索加西亚 M·K·米勒

C·苏林 V·莫尔穆尔

(74)专利代理机构 北京市中咨律师事务所

11247

代理人 刘娜 刘金辉

(51)Int.Cl.

C11D 3/33(2006.01)

C11D 7/32(2006.01)

C11D 11/02(2006.01)

C11D 17/00(2006.01)

权利要求书1页 说明书18页

(54)发明名称

制备含有MGDA和GLDA的颗粒的方法、颗粒及其用途

(57)摘要

本发明涉及一种制备至少两种氨基多羧酸的盐(A)的颗粒的方法,所述方法包括以下步骤:
(a)提供如下物质的水溶液:(A1)甲基甘氨酸二乙酸(MGDA)的L-和D-对映体的混合物的至少一种碱金属盐,所述混合物主要含有相应L-异构体,对映体过量(ee)为10-95%,(A2)谷氨酸二乙酸(GLDA)的L-和D-对映体或对映体纯L-GLDA的至少一种碱金属盐,其中(A1)与(A2)的重量比为1:9-9:1,(b)将所述溶液以至少125℃的气体入口温度喷雾造粒。此外,本发明涉及颗粒及其用途。

1. 一种制备至少两种氨基多羧酸的盐 (A) 的颗粒的方法,所述方法包括以下步骤:
 - (a) 提供如下物质的水溶液:
 - (A1) 甲基甘氨酸二乙酸 (MGDA) 的L-和D-对映体的混合物的至少一种碱金属盐,所述混合物主要含有相应L-异构体,对映体过量 (ee) 为10-95%,
 - (A2) 谷氨酸二乙酸 (GLDA) 的L-和D-对映体或对映体纯L-GLDA的至少一种碱金属盐,其中 (A1) 与 (A2) 的重量比为1:9-9:1,
 - (b) 将所述溶液以至少125°C的气体入口温度喷雾造粒。
2. 根据权利要求1的方法,其中在步骤 (a) 中提供的所述水溶液具有45-65重量%的 (A) 浓度。
3. 根据权利要求1或2的方法,其中步骤 (b) 在流化床或喷射床中进行。
4. 根据前述权利要求中任一项的方法,其中氨基多羧酸的碱金属盐 (A) 选自甲基甘氨酸二乙酸和谷氨酸二乙酸的钠和钾盐,在每种情况下被完全中和。
5. 根据前述权利要求中任一项的方法,其中流化床中颗粒具有100-800 μm 的平均直径 (D50)。
6. 根据前述权利要求中任一项的方法,其中经受步骤 (b) 中喷雾造粒的水溶液进一步包含至少一种选自二氧化硅、硅酸盐和有机 (共) 聚合物的添加剂。
7. 根据前述权利要求中任一项的方法,其中氨基多羧酸的碱金属盐 (A1) 选自根据通式 (I) 的化合物:
$$[\text{CH}_3\text{-CH}(\text{COO})\text{-N}(\text{CH}_2\text{-COO})_2]_{\text{M}_{3-x}\text{H}_x} \quad (\text{I}),$$
其中
M选自相同或不同的碱金属阳离子,
x为0-1.0。
8. 颗粒,具有5-15重量%残留水分含量,所述颗粒包含呈分子分散形式的如下物质:
 - (A1) 甲基甘氨酸二乙酸 (MGDA) 的L-和D-对映体的混合物的至少一种碱金属盐,所述混合物主要含有相应L-异构体,对映体过量 (ee) 为10-95%,
 - (A2) 谷氨酸二乙酸 (GLDA) 的L-和D-对映体或对映体纯L-GLDA的至少一种碱金属盐,其中 (A1) 与 (A2) 的重量比为1:9-9:1。
9. 根据权利要求8的颗粒,其中所述颗粒具有350-900 μm 的平均直径 (D50)。
10. 根据权利要求8或9的颗粒的用途,用于制备硬表面清洁剂或衣用洗涤剂。
11. 根据权利要求10的用途,其中所述硬表面清洁剂为自动器皿洗涤用洗涤剂。
12. 由颗粒制备自动器皿洗涤用片剂的方法,其中所述颗粒选自根据权利要求8或9的颗粒。

制备含有MGDA和GLDA的颗粒的方法、颗粒及其用途

[0001] 本发明涉及一种制备至少两种氨基多羧酸的盐 (A) 的颗粒的方法,所述方法包括以下步骤:

[0002] (a) 提供如下物质的水溶液:

[0003] (A1) 甲基甘氨酸二乙酸 (MGDA) 的L-和D-对映体的混合物的至少一种碱金属盐,所述混合物主要含有相应L-异构体,对映体过量 (ee) 为5-95%,

[0004] (A2) 谷氨酸二乙酸 (GLDA) 的L-和D-对映体或对映体纯L-GLDA的至少一种碱金属盐,

[0005] 其中 (A1) 与 (A2) 的重量比为1:9-9:1,

[0006] (b) 将所述溶液以至少125°C的气体入口温度喷雾造粒。

[0007] 此外,本发明涉及具有5-15重量%残留水分含量的颗粒,所述颗粒包含呈分子分散形式的如下物质:

[0008] (A1) 甲基甘氨酸二乙酸 (MGDA) 的L-和D-对映体的混合物的至少一种碱金属盐,所述混合物主要含有相应L-异构体,对映体过量 (ee) 为5-95%,

[0009] (A2) 谷氨酸二乙酸 (GLDA) 的L-和D-对映体或对映体纯L-GLDA的至少一种碱金属盐,

[0010] 其中 (A1) 与 (A2) 的重量比为1:9-9:1。

[0011] 此外,本发明涉及其用途。

[0012] 氨基多羧酸化物类型螯合剂如甲基甘氨酸二乙酸 (MGDA) 和谷氨酸二乙酸 (GLDA) 及其相应碱金属盐对于碱土金属离子如 Ca^{2+} 和 Mg^{2+} 是有用的隐蔽剂 (sequestrant)。大量氨基多羧酸化物显示出良好的生物降解性,因此是环境友好的。为此,推荐它们并将其用于各种目的如衣用洗涤剂 (laundry detergent) 以及用于自动器皿洗涤 (ADW) 配制剂,特别是用于所谓的不含磷酸盐的衣用洗涤剂 and 不含磷酸盐的ADW配制剂。

[0013] 取决于产品类型-液体家庭护理和织物护理产品与固体家庭护理和织物护理产品-以及固体家庭护理和织物护理产品的制造过程,护理产品制造商可能优选处理氨基多羧酸化物的溶液或固体氨基多羧酸化物,例如联合喷雾干燥或固体混合。氨基多羧酸化物的粉末和颗粒可以经济地运输,因为它们具有高活性成分含量以及低含水量。因此,提供颗粒的便利方法仍然具有很大的商业价值。

[0014] 很多工业使用者希望得到尽可能高地浓缩的络合剂水溶液。要求的络合剂的浓度越低,需要船运的水越多。该水增加运输成本,且随后不得不除去。尽管可制备并在室温下储存约40重量%MGDA三钠盐溶液和至多47重量%GLDA四钠盐溶液,但局部或暂时较冷的溶液可导致相应络合剂沉淀,并通过杂质成核。所述沉淀可在配制期间导致杂质或不均匀性。在MGDA或GLDA在随后步骤中固化的情况下,该类杂质也可能是期望的。

[0015] 氨基多羧酸化物作为螯合剂的普遍挑战是它们在过氧化物和其他氧漂白剂,例如过硼酸盐,尤其是过碳酸盐存在下变黄的趋势。尽管过碳酸盐如过碳酸钠通常以被涂覆形式提供,但变黄仍然是一个挑战。

[0016] 在W0 2009/103822中公开了如下方法,其中将具有一定固体含量的浆料造粒,其

中气体入口温度为120℃或更低。

[0017] 在W0 2012/168739中公开了如下方法,其中使络合剂浆料在非附聚条件下喷雾干燥。

[0018] 这两种方法都具有其缺点。低气体入口温度要求高度浓缩的浆料或每单位颗粒大量的气体。使用非附聚条件的方法仅得到粉末。

[0019] 在W0 2015/036324中,公开MGDA异构体及其碱金属盐的混合物。

[0020] 本发明的目的在于提供一种在氧漂白剂存在下显现出减少的变黄的清洁配制剂用固体助洗剂组分。进一步的目的在于提供一种制备在氧漂白剂存在下显现出减少的变黄的清洁配制剂用固体助洗剂组分的方法。进一步的目的在于提供应用。

[0021] 因此,已发现在开头所定义的方法和颗粒,下文也分别称为本发明方法和本发明颗粒。

[0022] 本发明方法为一种制备至少两种氨基多羧酸的盐(A)(也称为螯合剂(A))的颗粒的方法。

[0023] 在本发明上下文中,术语“颗粒”是指在环境温度下为固体并且优选具有0.1-2mm,优选0.4-1.25mm,甚至更优选400μm至1mm的平均粒径(D50)的颗粒状材料。本发明颗粒的平均粒径可以通过例如光学或优选通过筛分方法测定。所用筛网可具有60-3,000μm的筛目。

[0024] 在本发明的一个实施方案中,颗粒可具有宽粒径分布。在本发明的另一实施方案中,颗粒可具有窄粒径分布。如果需要,可以通过多个筛分步骤调节粒径分布。

[0025] 通过本发明方法制备的颗粒可含有残留水分,水分是指水,包括结晶水和吸附水。水量可以为5-15重量%,优选5-10重量%,涉及相应粉末或颗粒的总固体含量,并且可以通过卡尔-费歇尔滴定测定或通过用红外线在160℃下干燥至恒重测定。

[0026] 通过本发明方法制备的颗粒含有至少两种氨基多羧酸的盐(A),其中至少一种盐选自MGDA的碱金属盐且至少一种盐选自GLDA的碱金属盐,两者在下文进一步定义。

[0027] 本发明方法包括至少两个步骤,在下文称为步骤(a)和步骤(b)。步骤(a)在步骤(b)之前进行。

[0028] 本发明方法以(a)提供至少两种氨基多羧酸的盐(A)的水溶液开始。

[0029] 对于肉眼,溶液如水溶液不含沉淀。在本发明上下文中,水溶液可含有一些有机溶剂,例如0.1-20体积%,涉及整个连续相。在优选实施方案中,水溶液不含显著量有机溶剂。

[0030] 液相还可以包含溶解在液相中的一种或多种无机盐,例如碱金属氢氧化物、碱金属碳酸盐、碱金属硫酸盐或碱金属卤化物或上述至少两种的组合。

[0031] 在本发明的一个实施方案中,根据步骤(a)的该水溶液的pH值为8-14,优选9-13.5,甚至更优选至少9.5。pH值在环境温度下测定。

[0032] 在本发明的优选实施方案中,在步骤(a)中提供的水溶液具有30-70%,甚至更优选45-65%的总固体含量。

[0033] MGDA的碱金属盐选自根据通式(I a)的化合物:

[0034] $[\text{CH}_3\text{-CH}(\text{COO})\text{-N}(\text{CH}_2\text{-COO})_2]_{\text{M}_3\text{-x}}\text{H}_x$ (I a),

[0035] 其中

[0036] M选自相同或不同的碱金属阳离子,例如锂、钠、钾、铷、铯的阳离子,以及前述至少两种的组合。碱金属阳离子的优选实例是钠和钾以及钠和钾的组合。

[0037] 式(I a)中的 x 为0-1.0,优选为0-0.5。在一个特别优选的实施方案中, x 为0。

[0038] $M_{3-x}H_x$ 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 $(Na_{0.85}K_{0.15})_{3-x}H_x$ 。

[0039] 具体地,(A1)选自根据式(I a)的L-和D-对映体的混合物的至少一种碱金属盐,所述混合物主要含有相应L-异构体,对映体过量(ee)为5-95%,优选10-75%,甚至更优选10-66%。

[0040] GLDA的碱金属选自根据通式(I b)的化合物:

[0041] $[OOC-CH_2CH_2-CH(COO)-N(CH_2-COO)_2]M_{4-x}H_x$ (I b),

[0042] 其中

[0043] M选自如上所定义的同或不同的碱金属阳离子,

[0044] 式(I b)中的 x 为0-2.0,优选为0-0.5。在一个特别优选的实施方案中, x 为0。

[0045] 具体地,(A2)选自根据式(I a)的L-和D-对映体的混合物的至少一种碱金属盐,所述混合物主要含有相应L-异构体,例如以50-99%,或外消旋混合物。

[0046] 在本发明的优选实施方案中,螯合剂(A)选自甲基甘氨酸二乙酸和谷氨酸二乙酸的钠和钾盐,在每种情况下被完全中和,其中(A1)与(A2)的重量比为1:9-9:1。

[0047] 在本发明的优选实施方案中,M就(A1)和(A2)而言是相同的。

[0048] 无论如何,少量螯合剂(A)可以具有碱金属之外的阳离子。因此,少量,例如0.01-5mol%的总螯合剂(A)可分别具有碱土金属阳离子如 Mg^{2+} 或 Ca^{2+} 或者 Fe^{2+} 或 Fe^{3+} 阳离子。

[0049] MGDA及其盐的对映体过量可如下而测定:通过测量极化(旋光测定)或优选通过色谱法,例如通过HPLC,具有手性柱,例如具有一种或多种环糊精作为固定相,或具有配体交换(Pirkle刷)概念手性固定相。优选如下而测定ee:通过HPLC,具有固定的光学活性胺如D-青霉胺,在铜(II)盐存在下。GLDA及其盐的对映体过量可通过测量极化(旋光测定)而测定。

[0050] 在本发明的一个实施方案中,螯合剂(A)的碱金属盐可含有一种或多种杂质,这些杂质可由相应螯合剂(A)的合成产生。在(A1)和(A2)的情况下,该类杂质可为丙酸、乳酸、丙氨酸、次氨基三乙酸(NTA)等及其相应碱金属盐。该类杂质通常少量存在。就此而言,“少量”是指总共0.1-5重量%,优选至多2.5重量%,涉及螯合剂(A)的碱金属盐。在本发明上下文中,当测定根据本发明方法制备的颗粒的组成时,忽略该类少量。

[0051] 在本发明的一个实施方案中,混合物中(A1)与(A2)或其相应盐的重量比为1:9-9:1,优选1:3-3:1,更优选2:3-3:2。

[0052] 为了提供含有(A1)和(A2)的水溶液,可以混合含有(A1)的水溶液和含有(A2)的水溶液,或将固体(A1)加入含有(A2)的水溶液中,或将固体(A2)加入含有(A1)的水溶液中。

[0053] 在本发明的优选实施方案中,步骤(a)通过如下进行:在一锅法合成中合成(A1)和(A2),例如通过将L-丙氨酸和碱金属L-谷氨酸盐,尤其是L-谷氨酸钠一水合物或其相应部分中和的碱金属盐的混合物利用甲醛和氢氰酸或氰化物转化,然后将腈基团随后水解。下文将更详细地描述这种一锅法合成的优选实施方案。为简单起见,在本发明上下文中,将L-丙氨酸和L-谷氨酸或其相应部分中和的碱金属盐的混合物利用甲醛、氢氰酸或氰化物转化也应称为步骤(a1),随后水解也应称为步骤(a2)。

[0054] 存在各种方式来进行本发明方法的步骤(a1)。可以制备如下物质的固体混合物:

呈其L-或D-对映体形式的丙氨酸和碱金属L-谷氨酸盐,尤其是L-谷氨酸钠一水合物,作为L-或D-对映体,然后将如此获得的混合物溶解在水中。但是,优选将丙氨酸和谷氨酸钠在水中浆化,然后加入所需量固体或水溶液形式的碱金属氢氧化物。

[0055] 在本发明的一个实施方案中,本发明方法的步骤(a1)在5-70°C的温度下进行,优选在15-60°C的温度下进行。在步骤(a)的实施过程中,在许多情况下,可以观察到温度升高,特别是当已选择如下实施方案时:在水中浆化丙氨酸和谷氨酸,并随后加入所需量固体或水溶液形式的碱金属氢氧化物。

[0056] 将获得丙氨酸及其相应碱金属盐和碱金属L-谷氨酸盐一水合物的混合物的水溶液。

[0057] 优选地,丙氨酸及其相应碱金属盐和谷氨酸及其相应碱金属盐的混合物的水溶液可具有15-60%的总固体含量。优选地,丙氨酸及其相应碱金属盐和谷氨酸及其相应碱金属盐的混合物的该水溶液可具有6-12的pH值。

[0058] 优选地,该水溶液含有小于0.5重量%的杂质,其中百分数基于水溶液的总固体含量。该潜在的杂质可为一种或多种无机酸的镁或钙盐。在本发明其他的上下文中,应忽略源自所用的L-丙氨酸或水的微量杂质。

[0059] 随后,通过利用甲醛和氢氰酸或碱金属氰化物处理上述水溶液而进行双斯特雷克尔合成。可通过将碱金属氰化物或氢氰酸和碱金属氰化物的混合物或优选氢氰酸和甲醛加入水溶液而进行双斯特雷克尔合成。或者,氨基酸和/或其相应盐的水溶液首先利用甲醛处理以获得相应的席夫碱,然后加入氢氰酸。所述加入甲醛和碱金属氰化物或优选氢氰酸可分一次或多次进行。甲醛可作为气体或作为福尔马林溶液或作为多聚甲醛加入。优选甲醛作为30-35重量%的水溶液加入。

[0060] 在本发明的一个特别实施方案中,步骤(a1)在5-80°C,优选10-45°C的温度下进行。

[0061] 在本发明的一个实施方案中,步骤(a1)在上述范围内的恒定温度下进行。在另一实施方案中,步骤(a1)利用温度剖面(temperature profile),例如通过在15°C下开始反应并容许随后在25°C下搅拌反应混合物而进行。

[0062] 在本发明的一个实施方案中,步骤(a1)在提高的压力,如1.01-6巴下进行。在另一实施方案中,步骤(a1)在常压(1巴)下进行。

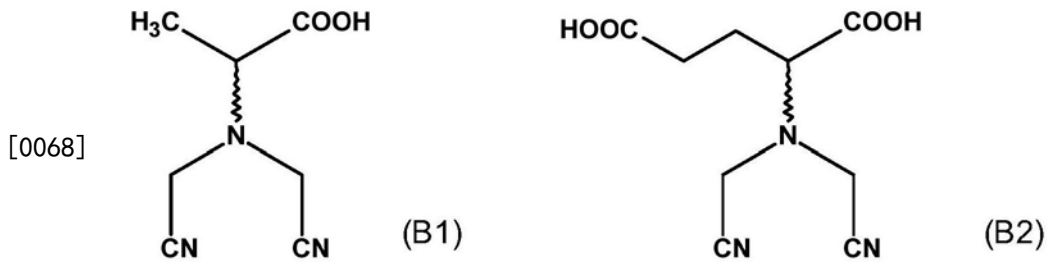
[0063] 在本发明的一个实施方案中,步骤(a1)在恒定的pH值下进行,且加入碱或酸以保持pH值恒定。然而,优选步骤(a1)期间的pH值下降,且除了任选地HCN以外,碱和酸都不加入。在该类实施方案中,在步骤(a1)结束时,pH值可降至2-4。

[0064] 在本发明的一个实施方案中,步骤(a1)通过加入基于氨基摩尔数为1.9-2.5,优选1.9-2.3,更优选1.95-2.1当量HCN而进行。

[0065] 在本发明的一个实施方案中,步骤(a1)通过加入基于氨基摩尔数为1.9-2.5,优选1.9-2.3,更优选1.95-2.1当量甲醛而进行。

[0066] 步骤(a1)可在容许处理氢氰酸的任何类型的反应容器中进行。有用的是例如烧瓶、搅拌釜反应器以及两个或多个搅拌釜反应器的级联。

[0067] 由步骤(a1)得到如下两种式(B1)和式(B2)的二腈的L-和/或D-对映体及其相应碱金属盐的水溶液,还分别简称为二腈(B1)和(B2)或二腈(B1)和(B2)的碱金属盐:



[0069] 在步骤(a2)的优选实施方案中,在不同的温度下,在两个步骤(a2.1)和(a2.2)中将由步骤(a1)得到的二腈水解,优选皂化。在另一优选实施方案中,使用化学计算量氢氧化物或1.01-1.5摩尔,优选1.01-1.2摩尔的过量氢氧化物/摩尔步骤(a1)的二腈的COOH基团和腈基团总和。

[0070] 就步骤(a2)而言,不同的温度意指步骤(a2.1)的平均温度不同于步骤(a2.2)的平均温度。优选地,步骤(a2.1)在比步骤(a2.2)低的温度下进行。甚至更优选地,步骤(a2.2)在比步骤(a2.1)的平均温度高至少80K的平均温度下进行。就步骤(a2)而言,氢氧化物是指碱金属氢氧化物,优选氢氧化钾或氢氧化钠和氢氧化钾的组合,甚至更优选氢氧化钠。

[0071] 可通过将由步骤(a.1)得到的溶液加入碱金属氢氧化物的水溶液或将碱金属氢氧化物的水溶液加入由步骤(a.1)得到的溶液而开始步骤(a2.1)。在另一实施方案中,将由步骤(a.1)得到的溶液和碱金属氢氧化物的水溶液同时加入容器。

[0072] 当计算在步骤(a.2)中待加入的氢氧化物的化学计算量时,计算总理论量二腈(B1)和(B2)的COOH基团和腈基团的总和,并减去已由在二腈形成(和任选地步骤(a.1))之前至少部分中和氨基酸存在的碱的量。

[0073] 可在10-80°C,优选30-65°C的温度下进行步骤(a2.1)。就步骤(a2.1)而言,“温度”是指平均温度。

[0074] 由于步骤(a2.1),可得到相应二酰胺及其相应碱金属盐的水溶液,其中M为碱金属。所述溶液也可包含相应单酰胺和/或其单-、二-或三碱金属盐:



[0076] 可在90-195°C,优选175-195°C的温度下进行步骤(a2.2)。就步骤(a2.2)而言,“温度”是指平均温度。

[0077] 在本发明的一个实施方案中,步骤(a2.2)具有15-360分钟的平均停留时间。

[0078] 在优选实施方案中,步骤(a2.2)的较高范围的温度区间如190-195°C与短停留时间如15-25分钟组合,或步骤(a2.2)的较低范围的温度区间如90-110°C与较长的停留时间如200-360分钟组合,或中间温度如185°C与中间停留时间如20-45分钟组合。

[0079] 步骤(a2.2)可在与步骤(a2.1)相同的反应器中,或在连续方法情况下在不同的反应器中进行。

[0080] 在本发明的一个实施方案中,利用1.01-1.2摩尔/摩尔腈基团的氢氧化物的过量碱进行步骤(a2.2)。

[0081] 取决于在其中进行步骤(a2.2)的反应器的类型,如理想的活塞流反应器,平均停留时间可由停留时间代替。

[0082] 在本发明的一个实施方案中,在连续搅拌釜反应器中进行步骤(a2.1)并在第二连续搅拌釜反应器中进行步骤(a2.2)。在一个优选实施方案中,在连续搅拌釜反应器中进行步骤(a2.1)并在活塞流反应器如管式反应器中进行步骤(a2.2)。

[0083] 在本发明的一个实施方案中,本发明方法的步骤(a2.1)在提高的压力下,例如在1.05-6巴下进行。在另一实施方案中,本发明方法的步骤(a2.1)在常压下进行。

[0084] 尤其是在其中步骤(a2.2)在活塞流反应器中进行的实施方案中,步骤(a2.2)可在提高的压力如1.5-40巴,优选至少20巴下进行。提高的压力可借助泵或通过自生压力升高实现。

[0085] 优选步骤(a2.1)和(a2.2)的压力条件以步骤(a2.2)在比步骤(a2.1)更高的压力下进行的方式组合。

[0086] 在步骤(a2.2)期间,进行部分外消旋化。不希望受任何理论的束缚,可能的是外消旋化发生在上述L-二酰胺或L-MGDA,相应地L-GLDA的阶段。

[0087] 在本发明的一个实施方案中,本发明方法可包括除以上公开的步骤(a1)和(a2)之外的步骤。该额外步骤可例如是一个或多个脱色步骤,例如利用活性炭或利用过氧化物如H₂O₂,或通过UV辐照,或上述至少两种的组合。

[0088] 获得含有如下物质的水溶液:

[0089] (A1) 甲基甘氨酸二乙酸(MGDA)的L-和D-对映体的混合物的至少一种碱金属盐,所述混合物主要含有相应L-异构体,对映体过量(ee)为10-95%,和(A2) 谷氨酸二乙酸(GLDA)的L-和D-对映体或对映体纯L-GLDA的至少一种碱金属盐,

[0090] 其中(A1)与(A2)的重量比为1:9-9:1。

[0091] 在任选的中间步骤中,所述溶液可以被浓缩以产生浆料。然而,优选的是用水溶液开始步骤(b)。

[0092] 在本发明方法的步骤(b)中,将从步骤(a)获得的浆料或优选水溶液以至少125°C的气体入口温度喷雾造粒。

[0093] 喷雾造粒可以在流化床或喷射床中进行。

[0094] 喷射床通常是在射流装置中实现的,气体驱动射流位于腔室的中心,所述驱动射流从底部向上引导,或者两个或多个气体驱动射流位于腔室的中心区域并从底部向上引导。溶液被喷到腔室内。气体驱动射流通过产生环形区和返回区来产生这样形成的颗粒的环形运动。

[0095] 可通过进行两个或更多个连续的喷雾干燥过程进行喷雾造粒,例如在至少两个喷雾干燥器的级联中,例如在至少两个连续喷雾塔的级联或喷雾塔和喷雾室的组合中,所述喷雾室包含流化床。在其他实施方案中,仅进行一个喷雾造粒步骤。

[0096] 在流化床中喷雾造粒通过每个喷雾塔或喷雾造粒机一个或多个喷嘴进行。合适的喷嘴例如是高压转鼓雾化器、旋转雾化器、三流体喷嘴、单流体喷嘴和双流体喷嘴,其中优选单流体喷嘴和双流体喷嘴。第一流体是来自步骤(a)的水溶液,第二流体是压缩气体,也

称为喷嘴气体或雾化气体,例如压力为1.1-7绝对巴。喷嘴气体可具有20-250°C,优选20-100°C的温度。喷嘴气体例如是氮气或空气,通过喷雾,溶液或浆料转变成液滴,水蒸发。流化床借助流化气体(也称为干燥气体)进行流化。适合作为流化气体的是空气、氮气或富氮空气。流化气体可具有125-250°C,优选160-220°C的温度,0.9-1.1绝对巴,例如小于环境压力1毫巴的压力。

[0097] 在其中至少两个喷雾干燥器的级联的实施方案中。在第一喷雾干燥器中,制得固体,例如粉末。第二喷雾干燥器装有含有来自第一喷雾干燥器的固体的流化床,并且将根据步骤(a)获得的水溶液与热气体入口料流一起喷射于流化床之上或之中。热气体入口料流的温度可以为125-350°C,优选160-220°C。

[0098] 在喷射床中,颗粒床的流化通过干燥气体的喷射料流实现。所述喷射料流从其中建立喷射床的装置的底部引入。

[0099] 在使用老化溶液的实施方案中,在优选大于环境温度的温度下,该老化可以进行2-24小时。

[0100] 在步骤(b)的过程中,移除在步骤(a)中提供的水溶液的大部分水。大部分水应意指残余优选5-15重量%的残留水分含量,涉及颗粒。优选地,在步骤(b)中移除水溶液中存在的约51-75重量%的水。

[0101] 在本发明的一些实施方案中,本发明方法可以包括一个或多个额外步骤。该额外步骤可以在步骤(a)和步骤(b)之间或在步骤(b)期间或在步骤(b)之后进行。该额外步骤的实例是筛分和后干燥步骤,有时也称为热后处理,优选在步骤(b)之后。热后处理可以在干燥炉中进行,例如在80-120°C的温度下进行,或者使用热蒸汽,优选在100-160°C下进行。其他任选步骤是步骤(a)和步骤(b)之间的预浓缩步骤。

[0102] 在步骤(b)期间额外任选步骤的实例是移除细粒,移除太大的颗粒,所谓的“筛除物(overs)”,再循环细粒,并研磨和再循环该研磨的筛除物。

[0103] 例如,细粒可被定义为最大直径为150 μm 或更小并且在步骤(b)期间产生的颗粒,例如1-150 μm 。所谓的筛除物或团块可具有1mm或更大,例如1mm至5mm的最小直径。该团块可自喷雾造粒机移除并研磨至500 μm 的最大粒径,优选400 μm 的最大粒径。研磨可以在任何类型的磨机中进行。特别有用的磨机的实例是喷磨机、针磨机和筛选机(德语:Stiftmühlen)。其他实例是辊磨机和球磨机。之后,将细粒和研磨的团块返回至喷雾造粒机中。

[0104] 在本发明的一个实施方案中,将1-15%的细粒和1-40%研磨的团块的部分返回至造粒机中,百分比涉及整个颗粒。

[0105] 通过进行本发明方法,获得显现出优异性能特性的颗粒,尤其是关于变黄,例如过碳酸盐稳定性和片剂稳定性。

[0106] 本发明的另一方面涉及具有5-15重量%残留水分含量的颗粒,所述颗粒包含呈分子分散形式的如下物质:

[0107] (A1) 甲基甘氨酸二乙酸(MGDA)的L-和D-对映体的混合物的至少一种碱金属盐,所述混合物主要含有相应L-异构体,对映体过量(ee)为5-95%,(A2) 谷氨酸二乙酸(GLDA)的L-和D-对映体或对映体纯L-GLDA的至少一种碱金属盐,

[0108] 其中(A1)与(A2)的重量比为1:9-9:1。摩尔数涉及阴离子。

[0109] (A1)和(A2)已在上文详细解释。

[0110] 本发明颗粒具有5-15重量%，优选6-10重量%的残留水分含量。残留水分含量可以通过卡尔-费歇尔滴定测定或通过用红外光在160℃下干燥至恒重测定。

[0111] 在本发明的一个实施方案中，本发明颗粒的平均粒径为0.35-1.5mm，优选350-1,000μm，甚至更优选至多900μm。最高数量的颗粒优选具有600-750μm的平均粒径。

[0112] 本发明的另一方面涉及本发明颗粒的用途，本发明的另一方面涉及本发明颗粒的使用方法。本发明颗粒的优选用途是用于制造固体衣用洗涤剂组合物和用于硬表面清洁的固体洗涤剂组合物。固体衣用洗涤剂组合物和用于硬表面清洁的固体洗涤剂组合物可含有一些残留水分，例如0.1-10重量%，但否则为固体混合物。残留水分含量可以例如在80℃的真空下测定。本发明的另一方面涉及固体衣用洗涤剂组合物和用于硬表面清洁的固体洗涤剂组合物。

[0113] 在本发明上下文中，术语“用于清洁剂的洗涤剂组合物”包括用于家用护理和用于工业或机构应用的清洁剂。术语“用于硬表面清洁剂的洗涤剂组合物”包括用于器皿洗涤，尤其是手动器皿洗涤和自动器皿洗涤和陶器洗涤的组合物，以及用于其他硬表面清洁的组合物，例如但不限于用于浴室清洁、厨房清洁、地板清洁、管除锈、窗户清洁、汽车清洁包括卡车清洁的组合物，以及开放式工厂清洁、就地清洁、金属清洁、消毒剂清洁、农场清洁、高压清洁的组合物而非衣用洗涤剂组合物。

[0114] 在本发明上下文中，且除非另有明确说明之外，就衣用洗涤剂组合物的成分而言的百分数是重量百分数，并且涉及相应衣用洗涤剂组合物的总固体含量。在本发明上下文中，且除非另有明确说明之外，就用于硬表面清洁的洗涤剂组合物的成分而言的百分数是重量百分数，并且涉及用于硬表面清洁剂的洗涤剂组合物的总固体含量。

[0115] 在本发明的一个实施方案中，本发明的固体衣用洗涤剂组合物可包含1-30重量%的本发明颗粒。百分数相对于相应的用于家庭护理的洗涤剂组合物的总固体含量。

[0116] 在本发明的一个实施方案中，本发明用于硬表面清洁的固体洗涤剂组合物可包含1-50重量%，优选5-40重量%，甚至更优选10-25重量%的本发明颗粒。百分数涉及用于硬表面清洁的相应洗涤剂组合物的总固体含量。

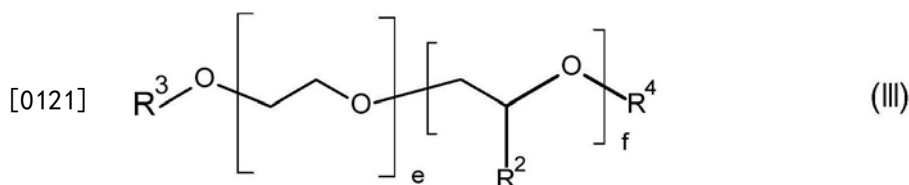
[0117] 特别有利的用于硬表面清洁的本发明固体洗涤剂组合物和本发明固体衣用洗涤剂组合物，尤其是用于家用护理的洗涤剂组合物包含一种或多种本发明颗粒以外的络合剂。用于硬表面清洁的本发明固体洗涤剂组合物和本发明固体衣用洗涤剂组合物可包含本发明颗粒之外的一种或多种络合剂(在本发明上下文中也称为隐蔽剂)。实例是柠檬酸酯、磷酸衍生物，例如羟基乙烷-1,1-二磷酸(“HEDP”)的二钠盐，以及具有络合基团的聚合物，例如其中20-90摩尔%的N-原子具有至少一个CH₂COO⁻基团的聚乙烯亚胺，及其相应碱金属盐，尤其是其钠盐，IDS-Na₄和柠檬酸三钠，以及磷酸盐如STPP(三聚磷酸钠)。由于磷酸盐增加环境问题的事实，优选有利的用于清洁剂的洗涤剂组合物和有利的衣用洗涤剂组合物不含磷酸盐。在本发明上下文中，“不含磷酸盐”应理解为意指磷酸盐和聚磷酸盐的含量总和为10重量ppm至0.2重量%，由重力分析测定。

[0118] 优选的用于硬表面清洁的本发明固体洗涤剂组合物和优选的本发明固体衣用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。

[0119] 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

醚和胺氧化物。

[0120] 烷氧基化醇和烷氧基化脂肪醇的优选实例为例如通式 (III) 化合物:



[0122] 其中各变量定义如下:

[0123] R^2 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, 且特别优选氢或甲基,

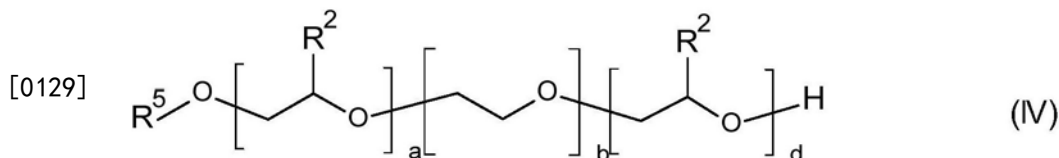
[0124] R^3 选自支化或线性的 C_8 - C_{22} 烷基, 例如 n - C_8H_{17} 、 n - $C_{10}H_{21}$ 、 n - $C_{12}H_{25}$ 、 n - $C_{14}H_{29}$ 、 n - $C_{16}H_{33}$ 或 n - $C_{18}H_{37}$,

[0125] R^4 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,

[0126] 变量 e 和 f 为 0-300, 其中 e 和 f 的总和至少为 1, 优选 3-50。甚至更优选 e 为 1-100 且 f 为 0-30。

[0127] 在一个实施方案中, 通式 (III) 化合物可为嵌段共聚物或无规共聚物, 其中优选嵌段共聚物。

[0128] 烷氧基化醇的其他优选实例为例如通式 (IV) 化合物:



[0130] 其中各变量定义如下:

[0131] R^2 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, 且特别优选氢或甲基,

[0132] R^5 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 - $C_{16}H_{33}$ 或 n - $C_{18}H_{37}$,

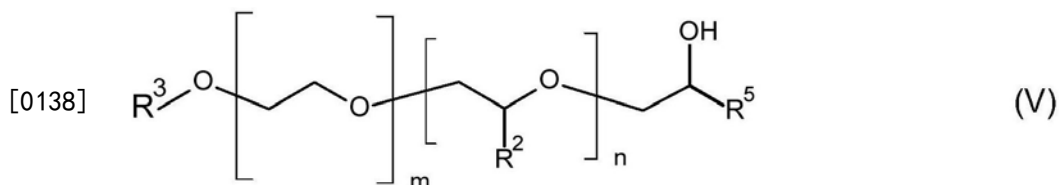
[0133] a 为 0-10, 优选 1-6 的数,

[0134] b 为 1-80, 优选 4-20 的数,

[0135] d 为 0-50, 优选 4-25 的数。

[0136] $a+b+d$ 的总和优选为 5-100, 甚至更优选 9-50。

[0137] 羟烷基混合醚的优选实例为通式 (V) 化合物:



[0139] 其中各变量定义如下:

[0140] R^2 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, 且特

别优选氢或甲基,

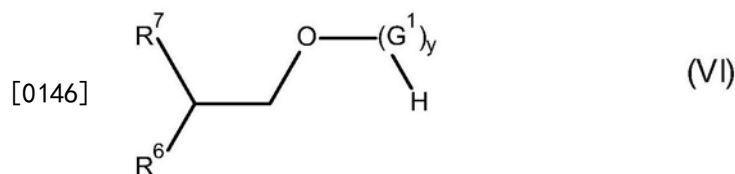
[0141] R^3 选自支化或线性的 C_8-C_{22} 烷基,例如iso- $C_{11}H_{23}$ 、iso- $C_{13}H_{27}$ 、n- C_8H_{17} 、n- $C_{10}H_{21}$ 、n- $C_{12}H_{25}$ 、n- $C_{14}H_{29}$ 、n- $C_{16}H_{33}$ 或n- $C_{18}H_{37}$,

[0142] R^5 选自 C_6-C_{20} 烷基,例如正己基、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。

[0143] 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且n为0-30。

[0144] 通式(IV)和(V)的化合物可为嵌段共聚物或无规共聚物,其中优选嵌段共聚物。

[0145] 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的脱水山梨糖醇酯。胺氧化物或烷基多苷,尤其是线性 C_4-C_{16} 烷基多苷和支化 C_8-C_{14} 烷基多苷如通用平均式(VI)的化合物同样合适:



[0147] 其中:

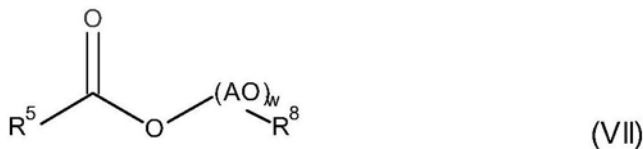
[0148] R^6 为 C_1-C_4 烷基,特别是乙基、正丙基或异丙基,

[0149] R^7 为 $-(CH_2)_2-R^6$,

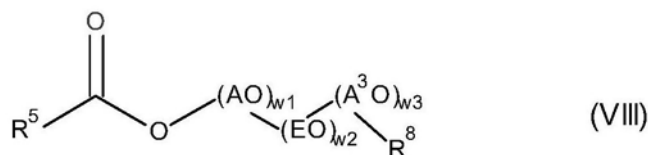
[0150] G^1 选自具有4-6个碳原子的单糖,尤其是选自葡萄糖和木糖,

[0151] y为1.1-4,其中y为平均数。

[0152] 非离子表面活性剂的其他实例为通式(VII)和(VIII)的化合物:



[0153]



[0154] AO选自氧化乙烯、氧化丙烯和氧化丁烯,

[0155] EO为氧化乙烯, CH_2-CH_2-O ,

[0156] R^8 选自支化或线性的 C_8-C_{18} 烷基,且 R^5 如上所定义。

[0157] A^3O 选自氧化丙烯和氧化丁烯,

[0158] w为15-70,优选30-50的数,

[0159] w_1 和 w_3 为1-5的数,且

[0160] w_2 为13-35的数。

[0161] 在EP-A 0 851 023和DE-A 198 19 187中可见合适的其他非离子表面活性剂的综述。

[0162] 也可存在两种或更多种选自上述物质的不同非离子表面活性剂的混合物。

[0163] 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。

[0164] 两性表面活性剂的实例为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为所谓的甜菜碱表面活性剂。甜菜碱表面活性剂的很多实例每分子具有一个季化氮原子和一个羧酸基团。两性表面活性剂的特别优选实例为椰油酰胺基丙基甜菜碱(月桂酰胺基丙基甜菜碱)。

[0165] 胺氧化物表面活性剂的实例为通式(IX)化合物

[0166] $R^9R^{10}R^{11}N \rightarrow O$ (IX)

[0167] 其中 R^9 、 R^{10} 和 R^{11} 彼此独立地选自脂族、环脂族或 C_2 - C_4 亚烷基 C_{10} - C_{20} 烷基酰氨基结构部分。优选 R^9 选自 C_8 - C_{20} 烷基或 C_2 - C_4 亚烷基 C_{10} - C_{20} 烷基酰氨基且 R^{10} 和 R^{11} 均为甲基。

[0168] 特别优选的实例为月桂基二甲基氧化胺,有时也称为月桂胺氧化物。其他特别优选的实例为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胺氧化物。

[0169] 合适的阴离子表面活性剂的实例为 C_8 - C_{18} 烷基硫酸酯、 C_8 - C_{18} 脂肪醇聚醚硫酸酯、乙氧基化 C_4 - C_{12} 烷基苯酚(乙氧基化:1-50摩尔的氧化乙烯/摩尔)的硫酸半酯、 C_{12} - C_{18} 磺基脂肪酸烷基酯,例如 C_{12} - C_{18} 磺基脂肪酸甲酯以及 C_{12} - C_{18} 烷基磺酸和 C_{10} - C_{18} 烷基芳基硫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。

[0170] 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、醚羧酸酯和烷基醚磷酸酯的钠盐或钾盐。

[0171] 优选地,本发明衣用洗涤剂组合物包含至少一种阴离子表面活性剂。

[0172] 在本发明的一个实施方案中,本发明固体衣用洗涤剂组合物可包含0.1-60重量%的选自阴离子表面活性剂、两性表面活性剂和胺氧化物表面活性剂的至少一种表面活性剂。

[0173] 在本发明的一个实施方案中,用于清洁剂的本发明固体洗涤剂组合物可包含0.1-60重量%的选自阴离子表面活性剂、两性表面活性剂和胺氧化物表面活性剂的至少一种表面活性剂。

[0174] 在一个优选实施方案中,用于清洁剂的本发明固体洗涤剂组合物,尤其是用于自动器皿洗涤的那些不包含任何阴离子表面活性剂。

[0175] 用于硬表面清洁的本发明固体洗涤剂组合物和本发明固体衣用洗涤剂组合物可包含至少一种漂白试剂,也称为漂白剂。漂白试剂可选自氯漂白剂和过氧化物漂白剂,且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,选自碱金属过碳酸盐、碱金属过硼酸盐和碱金属过硫酸盐。

[0176] 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。

[0177] 在用于硬表面清洁的本发明固体洗涤剂组合物和本发明固体衣用洗涤剂组合物中,碱金属过碳酸盐,尤其是过碳酸钠优选以涂覆形式使用。该类涂层可以是有机或无机的。实例是甘油、硫酸钠、硅酸盐、碳酸钠和前述中至少两种的组合如碳酸钠和硫酸钠的组合。

[0178] 合适含氯漂白剂为例如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、二氯异氰尿酸钾和二氯异氰尿酸钠。

[0179] 用于硬表面清洁的本发明固体洗涤剂组合物和本发明固体衣用洗涤剂组合物可包含例如3-10重量%的含氯漂白剂。

[0180] 用于硬表面清洁的本发明固体洗涤剂组合物和本发明固体衣用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,如锰-、铁-、钴-、钕-或钼-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。

[0181] 用于硬表面清洁的本发明固体洗涤剂组合物和本发明固体衣用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-2,2-二氧化六氢-1,3,5-三嗪(“DADHT”)或腈季盐(三甲基铵乙腈盐)。

[0182] 合适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。

[0183] 用于硬表面清洁的本发明固体洗涤剂组合物和本发明固体衣用洗涤剂组合物可包含一种或多种腐蚀抑制剂。在现有情况下,这应理解为包括抑制金属腐蚀的那些化合物。合适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。

[0184] 在本发明的一个实施方案中,用于硬表面清洁的本发明固体洗涤剂组合物和本发明固体衣用洗涤剂组合物总共包含0.1-1.5重量%腐蚀抑制剂。

[0185] 用于硬表面清洁的本发明固体洗涤剂组合物和本发明固体衣用洗涤剂组合物可包含一种或多种助洗剂,选自有机和无机助洗剂。合适无机助洗剂的实例为硫酸钠或钠的碳酸盐或硅酸盐,尤其是二硅酸钠和偏硅酸钠,沸石,片状硅酸盐,尤其是式 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。

[0186] 有机助洗剂的实例尤其为聚合物和共聚物。在本发明的一个实施方案中,有机助洗剂选自聚羧酸盐如(甲基)丙烯酸均聚物或(甲基)丙烯酸共聚物的碱金属盐。

[0187] 合适共聚单体为单烯属不饱和二羧酸如马来酸、富马酸、马来酸酐、衣康酸和柠康酸。合适聚合物尤其为聚丙烯酸,其优选具有2000-40000g/mol,优选2000-10000g/mol,尤其是3000-8000g/mol的平均分子量 M_w 。还合适的为共聚聚羧酸盐,尤其是丙烯酸与甲基丙烯酸和丙烯酸或甲基丙烯酸与马来酸和/或富马酸且处于相同的分子量范围的那些。

[0188] 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与至少一种如下所列亲水或疏水单体的共聚物。

[0189] 合适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。

[0190] 合适亲水单体为具有磺酸根或膦酸根基团的单体,以及具有羟基官能团或氧化烯基团的非离子单体。以实例的方式可提及: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。

[0191] 在此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、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。

[0192] 特别优选的含膦酸根基团的单体为乙烯基膦酸及其盐。

[0193] 助洗涤剂的一个其他实例为羧甲基菊粉。

[0194] 此外,还可将两亲性聚合物用作助洗涤剂。

[0195] 用于硬表面清洁的本发明固体洗涤剂组合物和本发明固体衣用洗涤剂组合物可包含,例如总计10-70重量%,优选至多50重量%的助洗涤剂。在本发明上下文中,(A1)和(A2)不计为助洗涤剂。

[0196] 在本发明的一个实施方案中,用于硬表面清洁的本发明固体洗涤剂组合物和本发明固体衣用洗涤剂组合物可包含一种或多种共助洗涤剂。

[0197] 用于硬表面清洁的本发明固体洗涤剂组合物和本发明固体衣用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。

[0198] 在本发明的一个实施方案中,用于硬表面清洁的本发明固体洗涤剂组合物和本发明固体衣用洗涤剂组合物总计包含0.05-0.5重量%的消泡剂。

[0199] 用于硬表面清洁的本发明固体洗涤剂组合物和本发明固体衣用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。

[0200] 在本发明的一个实施方案中,用于硬表面清洁的本发明固体洗涤剂组合物和本发明固体衣用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。所述酶可例如利用至少一种C₁-C₃羧酸或C₄-C₁₀二羧酸的钠盐来稳定。优选甲酸盐、乙酸盐、己二酸盐和琥珀酸盐。

[0201] 在本发明的一个实施方案中,用于硬表面清洁的本发明固体洗涤剂组合物和本发明固体衣用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,水不溶性用于指在25℃下在蒸馏水中具有0.1g/l或更少的溶解度的那些锌盐。因此,在本发明上下文中,在水中具有更高溶解性的锌盐称为水溶性锌盐。

[0202] 在本发明的一个实施方案中,锌盐选自苯甲酸锌、葡糖酸锌、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。

[0203] 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。

[0204] 在本发明的一个实施方案中, 锌盐选自具有10nm至100 μ m的平均粒径(重均)的氧化锌。

[0205] 锌盐中的阳离子可以以络合形式存在, 例如与氨配体或水配体络合, 尤其是以水合形式存在。为了简化符号, 在本发明上下文中, 若配体为水配体, 则通常省略配体。

[0206] 取决于如何调节本发明混合物的pH, 锌盐可变化。因此, 例如可使用乙酸锌或ZnCl₂制备本发明配制剂, 但其在含水环境中在pH为8或9下转化为ZnO、Zn(OH)₂或ZnO水溶液, 其可以未络合或络合的形式存在。

[0207] 锌盐可存在于室温下为固体的那些本发明用于清洁剂的洗涤剂组合物中, 优选以颗粒形式存在, 其例如具有的平均直径(数均)可以为10nm至100 μ m, 优选100nm至5 μ m, 例如通过X射线散射测定。

[0208] 锌盐可以以溶解或固体或胶体形式存在于室温下为液体的那些家用洗涤剂组合物中。

[0209] 在本发明的一个实施方案中, 用于清洁剂的洗涤剂组合物和家用洗涤剂组合物在每种情况下基于所述组合物的固体含量总计包含0.05-0.4重量%的锌盐。

[0210] 在此, 锌盐比例作为锌或锌离子给出。由此, 可计算出抗衡离子比例。

[0211] 在本发明的一个实施方案中, 用于硬表面清洁的本发明固体洗涤剂组合物和本发明固体家用洗涤剂组合物除锌化合物之外不含重金属。在本发明上下文中, 这可理解为意指本发明用于清洁剂的洗涤剂组合物和家用洗涤剂组合物不含不起漂白催化剂作用的那些重金属化合物, 尤其是铁和铋化合物。在本发明上下文中就重金属化合物而言的“不含”应理解为指不起漂白催化剂作用的重金属化合物的含量根据沥滤法测定且基于固体含量总计为0-100ppm。除锌之外, 优选本发明配制剂基于所述配制剂的固体含量具有0.05ppm以下的重金属含量。因此不包括锌的比例。

[0212] 在本发明上下文中, 除锌之外任何具有至少6g/cm³的比重的金属定义为“重金属”。重金属尤其是金属如铋、铁、铜、铅、锡、镍、镉和铬。

[0213] 优选地, 用于硬表面清洁的本发明固体洗涤剂组合物和本发明固体家用洗涤剂组合物不包含可测量比例, 即例如小于1ppm的铋化合物。

[0214] 在本发明的一个实施方案中, 用于硬表面清洁的本发明固体洗涤剂组合物和本发明固体家用洗涤剂组合物包含一种或多种其他成分如芳香剂、着色剂、有机溶剂、缓冲剂、用于片剂(“tabs”)的崩解剂和/或酸如甲基磺酸。

[0215] 用于自动器皿洗涤的优选实施例洗涤剂组合物可根据表1选择。

[0216] 表1: 用于自动器皿洗涤的实施例洗涤剂组合物

[0217]

所有量以 g/样品计	ADW.1	ADW.2	ADW.3
颗粒, 50 重量%MGDA-Na ₃ , ee: 50%, 和 50 重量% L-GLDA-Na ₄	30	22.5	15
蛋白酶	2.5	2.5	2.5
淀粉酶	1	1	1
n-C ₁₈ H ₃₇ (OCH ₂ CH ₂) ₉ OH	5	5	5
聚丙烯酸 M _w 4000g/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
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
乙氧基化聚乙烯亚胺, 20EO/NH 基团, M _n : 30,000 g/mol	任选: 0.1	任选: 0.1	任选: 0.1

[0218] 本发明衣用洗涤剂组合物可用于洗涤任何类型的衣物和任何类型的纤维。纤维可以具有天然或合成来源, 或它们可以是天然和合成的纤维的混合物。天然来源的纤维的实例为棉和羊毛。合成来源的纤维的实例为聚氨酯纤维如Spandex[®]或Lycra[®]、聚酯纤维或聚酰胺纤维。纤维可为单纤维或织物如针织物、织物或非织造物的一部分。

[0219] 本发明的另一方面是一种由颗粒制备用于自动器皿洗涤的片剂的方法, 其中所述颗粒选自本发明颗粒。所述方法在下文中也称为本发明造粒方法。在制备该片剂期间, 仅观察到低百分比的破损, 并且该片剂(下文也称为本发明片剂)的储存稳定性优异。

[0220] 本发明片剂优选借助机器如压片机制成。

[0221] 本发明造粒方法可通过将本发明颗粒与至少一种非离子表面活性剂和任选的一种或多种其他物质混合, 然后将混合物压缩成片剂来进行。上文列出了合适的非离子表面活性剂和其他表面活性剂如助洗剂、酶的实例。非离子表面活性剂的特别优选的实例是羟基混合醚, 例如通式(V)的羟基混合醚。

[0222] 本发明造粒方法可作为直接造粒方法进行, 即无需造粒助剂, 或者借助一种或多种造粒助剂进行。优选在具有适当低的相对大气湿度(例如高达50%)的空间中进行本发明造粒方法。

[0223] 本发明造粒方法可在室温下在有或没有调节空气的条件下进行, 在这种情况下, 大气湿度和/或温度保持恒定。在这些条件下, 将造粒仪器封装或以某种其他方式与环境隔离是有利的。这些条件可以是必要的或有利的, 例如在外部空气的高大气湿度或单个组分的高吸湿性的情况下。

[0224] 本发明造粒方法优选使用压片机进行。借动手动操作的压片机, 可以生产少量的

片剂。适合大量的压片机的实施方案为旋转压片机、辊式压片机和偏心式压机。优选地，本发明器皿洗涤用洗涤剂首先被分份，然后被压缩。在压缩期间，使用压缩力；压缩力在50-500MPa范围内是合适的。

[0225] 在造粒之后，将片剂自压片机取出。在任选步骤中，也可将新生产的片剂涂覆或包装。

[0226] 根据本发明生产的片剂只有轻微的片剂缺陷如粘附或封盖倾向。术语“粘附”通常理解为意指片剂物质粘附到冲压机的压缩表面，而不是片剂与模具壁的粘结，即粘附性(adhesion)超过内聚性(cohesion)。在封盖的情况下，在仍然在模具中压缩之后和/或在压坯弹出之后或期间，在破损位置处，凸起弯曲的覆盖层变得分离。甚至有可能整个片剂以层的形式裂开。对于封盖考虑的原因是压缩模具导致的作用在片剂上的径向压力、片剂中的不均匀孔隙分布和残余应力以及颗粒和整个片剂在弹出时的弹性松弛。相比之下，根据本发明生产的片剂对冲击更稳定，但在水中快速溶解。

[0227] 本发明进一步由工作实施例说明。

[0228] 一般性说明：

[0229] 通过在25°C和50%相对湿度下储存24小时来测定吸湿性。在替代方案中，所谓的热带条件是在35°C和70-90%的相对湿度下储存24小时。等级：0(自由流动的颗粒/粉末)至4(颗粒/粉末溶解)

[0230] 除了ee值之外，实施例上下文中的百分比是指重量百分比，除非另有明确说明。

[0231] 通过HPLC测定MGDA的ee值，使用Chirex 3126柱；(D)-青霉胺，5 μ m，250x4.6mm。流动相(洗脱液)为0.5mM CuSO₄水溶液。注射：10 μ l，流量：1.5ml/min。在254nm下紫外光检测。温度：20°C。运行时间为25分钟。ee值由L-和D-MGDA峰的面积%之差除以L-和D-MGDA峰的面积%之和确定。样品制备：将10ml的量瓶装入5mg试验材料，然后用洗脱液填充标记，然后均化。

[0232] GLDA:ee值通过测量旋光值而确定。

[0233] 特定旋光度可在20°C，波长589nm下以modular circular旋光仪MCP300，Fa.Anton Paar GmbH确定。

[0234] 平均粒径是(D50)值并且通过筛分方法测定，除非另有明确说明。

[0235] I.合成如下物质的溶液：MGDA-Na₃和GLDA-Na₄，具有30%ee

[0236] I.1提供L-丙氨酸和L-谷氨酸盐的部分中和溶液

[0237] 在搅拌反应器中，将400.9g(4.46mol)L-丙氨酸、234.0g(2.93mol)氢氧化钠(作为50%水溶液)和832.2g水在70°C下混合。然后，加入665.2g(3.55mol)L-谷氨酸钠一水合物。混合物在60-70°C下搅拌，直至完全澄清。

[0238] I.2步骤：(c1-1)斯特雷克尔反应(脘合成)

[0239] 上述进料溶液用于斯特雷克尔合成，其在三个搅拌釜反应器级联中进行。

[0240] 将部分中和的进料溶液，甲醛(作为30%水溶液)和HCN(总量的80%) 在20°C下加入搅拌反应器中。在第二搅拌反应器中，在20°C下加入额外的HCN(总量的20%)。在第三搅拌反应器中在20°C下完成反应。

[0241] 将在稳态条件下得到的反应混合物用作冷皂化用进料。

[0242] I.3皂化

[0243] (c2.1-1) 冷皂化:

[0244] 冷皂化在两个搅拌釜反应器级联和管式反应器中进行。所有反应器中的温度约为55°C。

[0245] 在第一搅拌反应器中,加入进料溶液和NaOH(作为50%水溶液)。为了完成反应,混合物在第二搅拌釜反应器和管式反应器中进一步反应。

[0246] 将在稳态条件下得到的溶液用作热皂化中进料。

[0247] (c2.2-1) 热皂化:

[0248] 在管式活塞流反应器中在180°C和24巴下进行热皂化反应,停留时间为30分钟。将在稳态条件下得到的溶液在970毫巴下、在97°C下在搅拌反应器中进行处理,然后在110°C和900毫巴下在刮板式薄膜蒸发器中进行汽提,以进一步蒸发氨。然后,将总络合剂(A.1)的浓度调整到约40重量%(基于铁结合能力)。

[0249] 进料材料的摩尔比如下:

[0250] L-丙氨酸:0.56

[0251] L-谷氨酸钠一水合物:0.44

[0252] 用于部分中和的氢氧化钠:0.36

[0253] 甲醛:1.97

[0254] HCN:1.99

[0255] NaOH(部分中和及在冷皂化中加入的NaOH的总和):3.04

[0256] 混合物含有20.7重量%GLDA-Na₄和19.9重量%MGDA-Na₃。L-MGDA-Na₃的对映体过量为30%ee,对于L-GLDA-Na₄也是同样的。II.制备如下物质的混合物:MGDA-Na₃(ee=37%)和GLDA-Na₄(ee=95%),(A1.2)对(A2.2)

[0257] 通过混合相应溶液制备8,941g MGDA-Na₃(39.6重量%水溶液,ee=35%,旋光值=0.76)和9,010g GLDA-Na₄(39.4重量%水溶液,ee=95%,旋光值=2.74)的混合物。所得溶液为混合物MGDA/GLDA 1:1(39.5重量%水溶液,总旋光值=1.75)。

[0258] III.在喷射床中喷雾造粒:

[0259] 提供(A1.2)和(A2.2)的水溶液,参见I.,总固体含量:40.6%,温度:20°C。

[0260] 在喷射床装置中进行造粒。提供含有如下物质的流化床的容器:710g固体MGDA-Na₃颗粒(初始平均粒径为550μm)和300g MGDA-Na₃颗粒(研磨至最大直径为500μm,平均:150μm)。通过在容器底部供入200Nm³/h所谓的流化气体来进行流化,所述流化气体是空气,入口温度为165°C。

[0261] 一旦床温达到至少105°C,就借助喷嘴将量为4.5kg/h的上述(A.1)和(A.2)水溶液喷雾于流化床上。喷雾-并因此雾化-用8Nm³/h空气进行,气体入口温度为20°C,4巴。

[0262] 连续地,通过锯齿形分级器以1巴从容器中取出3.1kg/h的固体材料。锯齿形分级器位于喷射床前,流化床和喷嘴水平面以下。只得到很少的团块。在型号为Kinematica Polymix System PM-MFC 90D的锤式磨机中,将30-40重量%的固体材料研磨至最大直径为500μm,平均直径:150μm,并分批返回至造粒机中。

[0263] 获得(A.1)和(A.2)的自由流动颗粒,其具有优异的性能,例如但不限于优异的过碳酸盐稳定性和低吸湿性。在处理过程中未观察到热点。没有获得粘性物质。获得自由流动的颗粒,吸湿性低。

[0264] 根据卡尔-费歇尔的水含量:9.41重量%。

[0265] 将10g (A1.2) 和 (A2.2) 颗粒通过与5g过碳酸钠一起振荡而混合。将如此得到的混合物放入50ml瓶中。瓶子上盖有整体直径4mm的盖子。混合物在35℃和78%相对湿度下储存。为了均化,将混合物每周振荡一次。5周后,用分光光度计 (Elrepho) 测量颜色变化(从白色到黄色)。

[0266] 结果归纳于表2中。

[0267] 表2:过氧化物测试结果

[0268]

	残留水[重量%]	堆密度[g/l]	立即	35d
MGDA-Na ₃ , 22% ee	13	n.d.	6.4	38.7
(A1.1) 和 (A2.1)	9.41	882	7.8	19.5

[0269] 利用压片机由本发明颗粒形成片剂,制备:Korsch XP1。应用如下条件:

[0270] 表3:用于片剂制备的试验条件

[0271]

	Xi/n	±
压实力[kN]	43.77	1.14
压实压力[MPa]	89.17	2.33
抗张强度[MPa]	0.17	0.01
可塑性[%]	100.00	0.00
弹出力[kN]	0.48	0.27

[0272] 由 (A1.1) 和 (A2.1) 组合而形成本发明片剂。由MGDA-Na₃颗粒而制备比较片剂。本发明片剂对冲击更稳定,在水中快速溶解。