



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 111925875 B

(45) 授权公告日 2022.04.19

(21) 申请号 202010836767.3

(74) 专利代理机构 北京市中咨律师事务所

(22) 申请日 2015.11.20

11247

(65) 同一申请的已公布的文献号

代理人 张双双 刘金辉

申请公布号 CN 111925875 A

(51) Int.CI.

C11D 3/33 (2006.01)

(43) 申请公布日 2020.11.13

C11D 3/37 (2006.01)

(30) 优先权数据

C11D 3/60 (2006.01)

62/084,601 2014.11.26 US

C11D 7/26 (2006.01)

(62) 分案原申请数据

C11D 7/32 (2006.01)

201580063252.1 2015.11.20

C11D 7/60 (2006.01)

(73) 专利权人 巴斯夫欧洲公司

审查员 刘宏宇

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·C·比尔

权利要求书2页 说明书7页

D·伯克 N·S·莱策尔特

R·G·莫昆德 F·许尔斯科特

K·G·古达尔

(54) 发明名称

包含配位剂组合的水溶液

(57) 摘要

本发明涉及 (A) 和 (B) 的含量为40-60%的含水配制剂,其包含 (A) 选自用碱金属至少部分中和的甲基甘氨酸二乙酸(MGDA)的配位剂,和至少一种除MGDA以外的配位剂,其选自 (B) 用碱金属至少部分中和的谷氨酸二乙酸(GLDA),和任选地,(C) 选自聚胺的聚合物,其中N原子被用碱金属阳离子部分或完全中和的CH₂COOH基团部分或完全取代,和任选地,(D) 至少一种有机酸的碱金属盐,所述酸选自单羧酸和二羧酸,其中配位剂(A)与配位剂(B)的重量比为10:1-1:10。

1. 配位剂(A)和配位剂(B)的含量之和为45-55%的含水配制剂在管道或容器中的运输中的用途,所述含水配制剂包含

(A) 选自至少部分用钠和/或钾和任选地少量的除碱金属以外的阳离子中和的甲基甘氨酸二乙酸MGDA的配位剂,和

至少一种MGDA以外的配位剂,其选自(B)至少部分用钠和/或钾和任选地少量的除碱金属以外的阳离子中和的谷氨酸二乙酸GLDA,和

(C) 选自聚亚烷基亚胺和聚乙烯胺的聚合物,其中N原子被用碱金属阳离子部分或完全中和的CH₂COOH基团部分或完全取代,和

(D) 至少一种有机酸的碱金属盐,所述酸选自单羧酸和二羧酸,其中配位剂(A)与配位剂(B)的重量比为4:1-1:4,和

其中含水配制剂具有9.5-12的pH值,其在1重量%的水溶液中在环境温度下测定。

2. 根据权利要求1的用途,其中每个MGDA分子平均2.7-3个COOH基团经中和,且其中每个GLDA分子平均3.5-4个COOH基团经中和。

3. 根据权利要求1的用途,其中盐(D)选自甲酸钾和乙酸钾。

4. 根据权利要求2的用途,其中盐(D)选自甲酸钾和乙酸钾。

5. 根据权利要求1的用途,其中所述含水配制剂的pH值为10.5-11,其在1重量%水溶液中测定。

6. 根据权利要求2的用途,其中所述含水配制剂的pH值为10.5-11,其在1重量%水溶液中测定。

7. 根据权利要求3的用途,其中所述含水配制剂的pH值为10.5-11,其在1重量%水溶液中测定。

8. 根据权利要求4的用途,其中所述含水配制剂的pH值为10.5-11,其在1重量%水溶液中测定。

9. 根据权利要求1-8中任一项的用途,其中配位剂(A)与配位剂(B)的重量比为1.5:1-1:1.5。

10. 根据权利要求1-8中任一项的用途,其中所述含水配制剂的动态粘度为100-400mPa·s,其在25℃下根据DIN 53018-1:2008-09测定。

11. 根据权利要求9的用途,其中所述含水配制剂的动态粘度为100-400mPa·s,其在25℃下根据DIN 53018-1:2008-09测定。

12. 根据权利要求1-8中任一项的用途,其中所述配制剂的总固体含量为45-70%。

13. 根据权利要求11的用途,其中所述配制剂的总固体含量为45-70%。

14. 根据权利要求1-8中任一项的用途,其中配位剂(B)基本上是L-谷氨酸二乙酸L-GLDA,其用钠至少部分中和,其中“基本上是L-谷氨酸二乙酸”是指配位剂(B)包含多于95重量%的L-GLDA和小于5重量%的D-GLDA,各自用钠至少部分中和。

15. 根据权利要求13的用途,其中配位剂(B)基本上是L-谷氨酸二乙酸L-GLDA,其用钠至少部分中和,其中“基本上是L-谷氨酸二乙酸”是指配位剂(B)包含多于95重量%的L-GLDA和小于5重量%的D-GLDA,各自用钠至少部分中和。

16. 根据权利要求1-8中任一项的用途,其包含

10-50重量%的配位剂(A),

10-50重量%的配位剂(B) ,
0.05-5重量%的聚合物(C) ,
1-30重量%的盐(D) ,
其中百分数涉及相应含水配制剂的总固体。

17. 根据权利要求15的用途,其包含

10-50重量%的配位剂(A) ,
10-50重量%的配位剂(B) ,
0.05-5重量%的聚合物(C) ,
1-30重量%的盐(D) ,

其中百分数涉及相应含水配制剂的总固体。

18. 根据权利要求1-8中任一项的用途,其中所述配制剂不含磷酸盐。

19. 根据权利要求17的用途,其中所述配制剂不含磷酸盐。

20. 根据权利要求1-8中任一项的用途,其中所述配制剂包含增塑剂。

21. 根据权利要求19的用途,其中所述配制剂包含增塑剂。

包含配位剂组合的水溶液

[0001] 本申请是申请号为201580063252.1、申请日为2015年11月20日、发明名称为“包含配位剂组合的水溶液”的专利申请的分案申请。

[0002] 本发明涉及 (A) 和 (B) 的含量为40-60%的含水配制剂，其包含

[0003] (A) 选自至少部分用碱金属中和的甲基甘氨酸二乙酸(MGDA)的配位剂和至少一种除MGDA以外的配位剂，其选自

[0004] (B) 至少部分用碱金属中和的谷氨酸二乙酸(GLDA)，和任选地，

[0005] (C) 选自聚胺的聚合物，其中N原子被用碱金属阳离子部分或完全中和的 CH_2COOH 基团部分或完全取代，和任选地，

[0006] (D) 至少一种有机酸的碱金属盐，所述酸选自单羧酸和二羧酸，其中配位剂(A)与配位剂(B)的重量比为10:1-1:10。

[0007] 配位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+} 的有用螯合剂。为此，它们被推荐并用于各种目的，例如洗衣用洗涤剂和自动器皿洗涤(ADW)配制剂，特别是用于所谓的无磷酸盐的洗衣用洗涤剂和无磷酸盐的ADW配制剂。为了船运该类配位剂，在大多数情况下，使用固体如颗粒或水溶液。

[0008] 许多工业用户希望获得尽可能高度浓缩的水溶液形式的配位剂。所要求的配位剂的浓度越低，船运的水越多。所述水增加了运输成本，并且其稍后必须被移除。虽然可以在室温下制备和储存约40重量%的MGDA溶液和甚至45重量%的GLDA溶液，但是局部或暂时较冷的溶液可能导致相应的配位剂沉淀，以及通过杂质成核。所述沉淀物可能导致管道和容器中的结壳，和/或配制期间的杂质或不均匀性。

[0009] 颗粒和粉末是有用的，因为船运的水量可以被忽略，但是对于大多数混合和配制过程，需要额外的溶解步骤。

[0010] 在某些情况下可以制得MGDA和GLDA的高度浓缩水溶液。然而，它们的粘度在许多情况下还有改进的余地。MGDA的水溶液具有极低的粘度，而在许多操作中希望较高的粘度，例如，为了避免在处理期间该类溶液的喷溅。另一方面，在环境温度下GLDA的高度浓缩水溶液显现出高粘度。GLDA和MGDA的简单组合并不能解决该问题。

[0011] 可以考虑可以提高相应配位剂的溶解度的添加剂，但是该类添加剂不应不利地影响相应配位剂的性能。

[0012] 因此，本发明的目的是提供在0-50°C的温度下稳定的配位剂的高度浓缩水溶液。此外，本发明的目的是提供一种在0-50°C的温度下稳定的配位剂的高度浓缩水溶液的制备方法。该方法和该水溶液都不应需要使用不利影响相应配位剂的性能的添加剂。

[0013] 因此，发现在开始定义的配制剂，下文也称为本发明含水配制剂。

[0014] 本发明水溶液包含

[0015] (A) 选自至少部分用碱金属中和的甲基甘氨酸二乙酸(MGDA)的配位剂和至少一种除MGDA以外的配位剂，其选自

[0016] (B) 至少部分用碱金属中和的谷氨酸二乙酸(GLDA)，和任选地，

[0017] (C) 选自聚胺的聚合物，其中N原子被用碱金属阳离子部分或完全中和的 CH_2COOH

基团部分或完全取代,和任选地,

[0018] (D) 至少一种有机酸的碱金属盐,所述酸选自单羧酸和二羧酸,其中配位剂(A)与配位剂(B)的重量比为10:1-1:10,和

[0019] 其中(A)和(B)的含量为40-60%。

[0020] 本发明含水配制剂优选为溶液。这意指通过目视检测本发明含水配制剂,例如0.5cm厚的本发明含水配制剂层在环境温度下看起来是清澈和透明的。

[0021] 在本发明的上下文中,术语“用碱金属中和”和“用碱金属阳离子中和”是可互换使用的。

[0022] 在本发明的上下文中,配位剂(A)选自甲基甘氨酸二乙酸的锂盐、钾盐和优选钠盐。配位剂(A)可以用相应碱金属部分或优选完全中和。在一个优选实施方案中,每个MGDA分子平均2.7-3个COOH基团用碱金属,优先用钠中和。在一个特别优选实施方案中,配位剂(A)是MGDA的三钠盐。

[0023] 配位剂(A)可以选自MGDA的碱金属盐和纯对映异构体如L-MGDA的碱金属盐、D-MGDA的碱金属盐,以及对映异构体富集的异构体的混合物的外消旋混合物。

[0024] 在任何情况下,少量的配位剂(A)可具有除碱金属以外的阳离子。因此,少量,例如0.01-5摩尔%的总配位剂(A)可具有碱土金属阳离子如Mg²⁺或Ca²⁺,或者Fe⁺²或Fe⁺³阳离子。

[0025] 在本发明的上下文中,配位剂(B)选自谷氨酸二乙酸的锂盐、钾盐和优选钠盐。配位剂(B)可以用相应的碱完全或优选部分中和。在一个优选实施方案中,每个GLDA分子平均3.5-4个COOH基团用碱金属,优先用钠中和。在一个特别优选实施方案中,每个GLDA分子平均3.5-3.8个COOH基团用钠中和。

[0026] 在任何情况下,少量的配位剂(B)可具有除碱金属以外的阳离子。因此,少量,例如0.01-5摩尔%的总配位剂(B)可具有碱土金属阳离子如Mg²⁺或Ca²⁺,或者Fe⁺²或Fe⁺³阳离子。

[0027] 配位剂(B)可以选自GLDA的碱金属盐和纯对映异构体如L-GLDA的碱金属盐、D-GLDA的碱金属盐,以及对映异构体富集的异构体的混合物的外消旋混合物。在一个优选实施方案中,配位剂(B)基本上是用碱金属至少部分中和的L-谷氨酸(L-GLDA)。“基本上是L-谷氨酸”是指配位剂(B)包含多于95重量%的L-GLDA和小于5重量%的D-GLDA,各自用碱金属至少部分中和。

[0028] 在本发明的一个实施方案中,配位剂(B)不包含可检测量的D-GLDA。对映异构体的分析可以通过测量旋光(旋光测定)或优选通过色谱法,例如通过具有手性柱的HPLC而进行。

[0029] 优选地,两种配位剂(A)和(B)用钠至少部分中和。

[0030] 配位剂(A)与配位剂(B)的重量比为10:1-1:10。在本发明的一个实施方案中,配位剂(A)与配位剂(B)的重量比为4:1-1:4,优选2:1-1:2,甚至更优选1.5:1-1:1.5。

[0031] 在本发明的一个实施方案中,本发明含水配制剂在1重量%的水溶液中,优选在环境温度下测定的pH值为9.5-12,优选为10.5-11。具有上述pH值的本发明含水配制剂对包括各种聚合物在内的许多材料是无害的。特别地,pH值为10.5-11的本发明含水配制剂既不溶解也不溶胀聚乙烯醇(PVA)膜。

[0032] 在本发明的一个实施方案中,本发明含水配制剂具有40-60%,优选45-55%的配位剂(A)和配位剂(B)的含量。术语“配位剂(A)和配位剂(B)的含量”是指配位剂(A)和配位

剂(B)的含量之和。可以通过滴定测量总的Fe³⁺结合能力而测定。

[0033] 本发明水溶液还可以包含聚合物(C)。聚合物(C)选自聚胺，其中N原子被用碱金属阳离子部分或完全中和的CH₂COOH基团部分或完全取代。

[0034] 就聚合物(C)而言，术语“聚胺”是指每个重复单元包含至少一个氨基的聚合物和共聚物。所述氨基可以选自NH₂基团、NH基团和优选叔氨基。在聚合物(C)中，优选叔氨基，因为碱性聚胺已经转化成羧甲基衍生物，并且N原子被用碱金属阳离子部分或完全中和的CH₂COOH基团完全或优选部分(例如50-95摩尔%，优选70-90摩尔%)取代。在本发明的上下文中，其中大于95%至100摩尔%的N原子被CH₂COOH基团取代的该类聚合物(C)将被认为是被CH₂COOH基团完全取代。来自例如聚乙烯胺或聚亚烷基亚胺的NH₂基团可以每个N原子被一个或两个CH₂COOH基团取代，优选每个N原子被两个CH₂COOH基团取代。

[0035] 假定每个NH基团一个CH₂COOH基团以及每个NH₂基团两个CH₂COOH基团，聚合物(C)中的CH₂COOH基团数除以CH₂COOH基团的潜在总数，在本发明的上下文中将也被称为“取代度”。

[0036] 取代度可以例如通过测定聚合物(C)及其相应的聚胺在转化成CH₂COOH取代的聚合物(C)之前的胺数(胺值)，优选根据ASTM D2074-07而测定。

[0037] 聚胺的实例是聚乙烯胺、聚亚烷基聚胺，特别是聚亚烷基亚胺如聚亚丙基亚胺和聚亚乙基亚胺。

[0038] 在本发明的上下文中，聚亚烷基聚胺优选理解为是指那些每分子包含至少6个氮原子和至少5个C₂-C₁₀亚烷基单元，优选C₂-C₃亚烷基单元的聚合物，例如五亚乙基六胺，特别是每分子具有6-30个亚乙基单元的聚亚乙基亚胺。在本发明的上下文中，聚亚烷基聚胺应理解为是指那些通过一种或多种环状亚胺均聚或共聚，或者通过用至少一种环状亚胺接枝(共)聚合物而获得的聚合物材料。实例是用亚乙基亚胺接枝的聚乙烯胺和用亚乙基亚胺接枝的聚亚酰胺基胺。

[0039] 优选的聚合物(C)是聚亚烷基亚胺，例如聚亚乙基亚胺和聚亚丙基亚胺，优选聚亚乙基亚胺。聚亚烷基亚胺如聚亚乙基亚胺和聚亚丙基亚胺可以是线性的，基本上是线性的或支化的。

[0040] 在本发明的一个实施方案中，聚亚乙基亚胺选自高度支化的聚亚乙基亚胺。高度支化的聚亚乙基亚胺的特征在于其高文化度(DB)。文化度例如可以通过¹³C-NMR光谱优选在D₂O中测定并且按如下定义：

$$[0041] DB = D + T / D + T + L$$

[0042] 其中D(树枝状)对应于叔氨基的比例，L(线性)对应于仲氨基的比例，且T(末端)对应于伯氨基的比例。

[0043] 在本发明的上下文中，高度支化的聚亚乙基亚胺是具有0.25-0.90的DB的聚亚乙基亚胺。

[0044] 在本发明的一个实施方案中，聚亚乙基亚胺选自具有600-75000g/mol，优选800-25000g/mol的平均分子量M_w的高度支化的聚亚乙基亚胺(均聚物)。

[0045] 在本发明的另一实施方案中，聚亚乙基亚胺选自亚乙基亚胺的共聚物，例如亚乙基亚胺与至少一种除亚乙基亚胺以外每分子具有两个NH₂基团的二胺(如亚丙基亚胺)的共聚物，或者与至少一种每分子具有三个NH₂基团的化合物(如三聚氰胺)的共聚物。

[0046] 在本发明的一个实施方案中,聚合物(C)选自被用 Na^+ 部分或完全中和的 CH_2COOH 基团部分或完全取代的文化聚亚乙基亚胺。

[0047] 在本发明的上下文中,聚合物(C)以共价改性形式使用,特别地使得总共至多100摩尔%,优选总共50-98摩尔%的聚合物(C)的伯氨基和仲氨基的氮原子已经与至少一种羧酸如 $\text{Cl}-\text{CH}_2\text{COOH}$ 或至少1当量的氢氰酸(或其盐)和1当量的甲醛反应,其中百分数基于聚合物(C)中的伯氨基和仲氨基的总N原子。在本申请的上下文中,所述反应(改性)因此可以是例如烷基化。更优选地,至多100摩尔%,优选总共50-99摩尔%的聚合物(C)的伯氨基和仲氨基的氮原子已经与甲醛和氢氰酸(或其盐),例如通过Strecker合成而反应。可构成聚合物(C)的基础的聚亚烷基亚胺的叔氮原子通常不具有 CH_2COOH 基团。

[0048] 聚合物(C)可以例如具有至少500g/mol的平均分子量(M_n);优选地,聚合物(C)的平均分子量为500-1,000,000g/mol,特别优选800-50,000g/mol,其通过测定相应聚胺在烷基化之前和之后的胺数(胺值)(例如根据ASTM D2074-07)并计算相应的 CH_2COOH 基团数而测定。分子量涉及相应的前钠盐(pre-sodium salt)。

[0049] 在本发明水溶液中,聚合物(C)的 CH_2COOH 基团用碱金属阳离子部分或完全中和。未中和基团COOH可以是例如游离酸。优选聚合物(C)的90-100摩尔% CH_2COOH 基团的呈中和形式。

[0050] 优选聚合物(C)的中和的 CH_2COOH 基团用与配位剂(A)相同的碱金属中和。

[0051] 聚合物(C)的 CH_2COOH 基团可以用任何类型的碱金属阳离子,优选用 K^+ ,特别优选用 Na^+ 部分或完全中和。

[0052] 在本发明的一个实施方案中,本发明含水制剂具有40-70%,优选48-60%的总固体含量。固体含量通过滴定测量 Fe^{3+} 结合能力而测定。通过计算考虑加入盐(D)。

[0053] 本发明水溶液还包含(D)至少一种有机酸的碱金属盐,所述酸选自二羧酸和优选单羧酸。

[0054] 二羧酸的实例是酒石酸、己二酸、谷氨酸、马来酸、富马酸和苹果酸。二羧酸的盐可以选自单碱金属盐和优选二碱金属盐。

[0055] 单羧酸的实例是甲酸和乙酸以及乳酸,优选乙酸和甲酸。

[0056] 合适的碱金属是锂、铷,优选钠,特别优选钾。

[0057] 盐(D)的优选实例是乙酸钾和甲酸钾。

[0058] 在本发明的一个实施方案中,本发明含水制剂包含10-50重量%,优选12.5-40重量%,更优选20-35重量%的配位剂(A),10-50重量%,优选12.5-40重量%,更优选20-35重量%的配位剂(B),0-5重量%,优选0.05-1重量%,甚至更优选0.1-0.5重量%的聚合物(C),0-30重量%,优选1-10重量%的盐(D),

[0059] 其中百分数涉及相应水溶液的总固体。

[0060] 在本发明的一个实施方案中,本发明含水制剂可以具有100-400mPa·s,优选200-350mPa·s的动态粘度,各自根据DIN 53018-1:2008-09在25°C下测定。测定的优选方式是锭子31。

[0061] 在本发明的一个实施方案中,本发明含水制剂在25°C下根据DIN EN 1557:1997-03测定的Hazen色数可以为15至400,优选至360。

[0062] 在本发明的一个实施方案中,本发明含水制剂是不含磷酸盐的。在本发明的上

下文中，术语“不含磷酸盐”是指包含0.5重量%或更少的无机磷酸盐(其包括但不限于三聚磷酸钠(“STPP”))的配制剂。百分数涉及本发明的相应含水配制剂的总固体含量，并且可以通过重量法测定。

[0063] 本发明含水配制剂显示出极低的具有固体沉淀物如配位剂(A)或配位剂(B)或其他固体的倾向。因此，即使在接近本发明的相应含水配制剂的凝固点的温度下，它们也可以在管道和/或容器中储存和运输而没有任何残留物。此外，由于其有利的流变性能，因此可以容易地泵送和船运。在本发明的上下文中在管道或容器中的运输优选不涉及其中制备配位剂(A)或配位剂(B)的装置的一部分，也不涉及构成其中已经制备配位剂(A)或配位剂(B)的相应生产装置的一部分的储存建筑物。容器可以例如选自罐、瓶、推车、道路集装箱和罐车。管道可以具有任何直径，例如在5cm至1m的范围内，并且它们可以由对配位剂(A)和(B)的碱性溶液稳定的任何材料制成。管道运输也可以包括构成整个运输系统的一部分的泵。

[0064] 优选地，本发明含水配制剂不会破坏固体聚合物，尤其是不会破坏对水解转化敏感的聚合物。该聚合物可以与本发明含水配制剂紧密接触而储存。该聚合物的实例是聚乙烯醇。

[0065] 优选地，本发明含水配制剂包含至少一种增塑剂。增塑剂改善了含水配制剂在包含聚合物的容器中的储存稳定性。选择增塑剂以使增塑剂作为容器所含的聚合物的软化剂起作用。用于存储在包含聚乙烯醇的容器中的含水配制剂中的优选的增塑剂是例如甘油、乙二醇、二甘醇、丙二醇、二丙二醇、山梨醇及其混合物。基于含水配制剂的总重量，增塑剂的优选量为0.01-1.0重量%。

[0066] 本发明的另一方面是用于制备本发明含水配制剂的方法，以下也称为本发明方法。本发明方法包括将配位剂(A)与配位剂(B)合并的步骤。在其中加入聚合物(C)的实施方案中，可以加入作为固体或优选作为水溶液的聚合物(C)。在其中加入盐(D)的实施方案中，可以加入作为固体或优选作为水溶液的盐(D)。添加组分(配位剂(A)，配位剂(B)，如果需要的话一种或多种盐(D)和/或聚合物(C))的顺序并不关键。然而，优选将配位剂(A)的水溶液装入容器，然后加入配位剂(B)，然后任选地加入一种或多种盐(D)，或者将配位剂(A)的水溶液装入容器，然后加入任选的盐(D)，然后加入配位剂(B)，或者将配位剂(A)的水溶液装入容器，同时加入配位剂(B)和任选的一种或多种盐(D)以及在每种情况下任选的聚合物(C)。在一个优选实施方案中，将配位剂(A)的水溶液装入容器，然后加入固体配位剂(B)和固体盐(D)以及任选的聚合物(C)。在其他优选实施方案中，将配位剂(A)的水溶液装入容器中。然后，加入配位剂(B)的水溶液和任选的一种或多种盐(D)和任选的聚合物(C)。在另一优选实施方案中，将配位剂(B)的水溶液装入容器。然后，加入固体配位剂(A)，随后加入任选的一种或多种盐(D)的水溶液和任选的聚合物(C)的水溶液。

[0067] 盐(D)可以以本身添加或原位生成。盐(D)的原位合成可以通过加入相应的酸如相应的羧酸或二羧酸和碱金属氢氧化物如氢氧化钠或氢氧化钾而进行。例如，甲酸钾可以作为固体或作为水溶液加入，也可以通过加入甲酸和氢氧化钾而合成甲酸钾。

[0068] 在一个具体实施方案中，将配位剂(A)的水溶液装入容器。然后，加入聚合物(C)的水溶液，随后加入配位剂(B)的水溶液。此后，通过加入相应羧酸或二羧酸并且随后加入碱金属氢氧化物如氢氧化钠或氢氧化钾而原位产生盐(D)。

[0069] 在本发明的一个实施方案中，本发明方法可以在30-85°C，优选25-50°C的温度下

进行。在本发明的另一实施方案中，配位剂(A)的水溶液可以在环境温度或略微升高的温度，例如21-29℃下与配位剂(B)和盐(D)合并。

[0070] 本发明方法可以在任何压力下，例如在500毫巴至25巴的压力下进行。常压是优选的。

[0071] 本发明方法可以在任何类型的容器中，例如在搅拌釜反应器中或者在具有用于聚合物(C)加料的装置的管道中，或者在烧杯、烧瓶或瓶中进行。

[0072] 可以例如借助膜或通过蒸发而实现水的移除。水的蒸发可通过在20-65℃的温度下在或不在搅拌下蒸出水而进行。

[0073] 如果需要的话，为了调整pH值，可以加入有机酸如甲酸、乙酸、乳酸或二羧酸如己二酸、酒石酸、苹果酸、马来酸或富马酸，或者前述酸中的至少两种的混合物。优选加入乙酸或甲酸。在其他实施方案中，可以通过加入碱如NaOH或KOH而调节pH值。

[0074] 本发明方法可以在支持快速混合的条件下，例如在搅拌下进行。

[0075] 本发明的另一方面涉及本发明含水制剂在管道或容器中的运输中的用途。在本发明的上下文中，管道或容器中的运输优选不涉及其中制备配位剂(A)或配位剂(B)的装置的一部分，也不涉及构成其中已经制备配位剂(A)或配位剂(B)的各生产装置的一部分的储存建筑物。容器可以例如选自罐、瓶、推车、道路集装箱和罐车。管道可具有任何直径，例如在5cm至1m的范围内，并且它们可以由对配位剂(A)和(B)的碱性溶液稳定的任何材料制成。管道运输也可以包括构成整个运输系统的一部分的泵。

[0076] 本发明水溶液可用于家庭护理应用，特别是用于自动器皿洗涤。

[0077] 通过以下工作实施例进一步说明本发明。

[0078] 工作实施例

[0079] 在本发明的上下文中，百分数指重量百分数，除非另有明确说明。

[0080] 使用以下物质：

[0081] 配位剂(A.1)：MGDA的三钠盐，作为40重量%的水溶液提供(pH值：13)，或者作为粉末提供，则相应的1重量%水溶液的pH值：13，残留水分：15重量%

[0082] 配位剂(B.1)：L-GLDA的四钠盐，47%水溶液

[0083] 盐(D.1)：甲酸钾，通过加入50%KOH水溶液和浓甲酸而原位生成聚合物(C.1)：聚亚乙基亚胺，N原子用 CH_2COOH 基团烷基化，取代度：80.0摩尔%，用NaOH完全中和COOH基团， M_n ：50,000g/mol，通过测定聚合物(B.1)及其相应的聚亚乙基亚胺的胺数(各自根据ASTM D2074-07, 2007版测定)并计算相应的 CH_2COOH 基团数而测定。分子量涉及相应的钠盐，其中所有COOH基团被中和。聚合物(C.1)作为40重量%水溶液施加。

[0084] I. 本发明包含配位剂(A)和(B)的含水制剂的制备

[0085] I.1包含(A.1)、(B.1)、(C.1)和(D.1)的水溶液的制备

[0086] 向250ml烧瓶中装入60g 40%的配位剂(A.1)溶液。然后，加入0.3g40%的聚合物(C.1)水溶液并搅拌1分钟。然后，加入51.1g 47%的配位剂(B.1)的水溶液并搅拌1分钟。此后，加入10.67g 50%的KOH水溶液并搅拌1分钟，然后在15分钟内加入6.02g浓甲酸，由此原位形成甲酸钾(D.1)。将如此获得的制剂搅拌1小时，然后通过在常压和空气中在90℃下蒸发除去28.09g水。

[0087] 如此获得的本发明制剂具有370mPa • s (25℃)的粘度和1.47kg/l (23℃)的密

度。

[0088] 如此获得的本发明制剂可以在-7℃下储存超过3周而没有浊雾。