



(12) 发明专利申请



(10) 申请公布号 CN 118043304 A

(43) 申请公布日 2024.05.14

(21) 申请号 202280065647.5

C·奥波比利格

(22) 申请日 2022.09.29

(74) 专利代理机构 中国贸促会专利商标事务所
有限公司 11038

(30) 优先权数据

21200431.1 2021.10.01 EP

专利代理师 宓霞

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

2024.03.28

(51) Int. Cl.

C07C 69/716 (2006.01)

C11D 1/74 (2006.01)

(86) PCT国际申请的申请数据

PCT/EP2022/077185 2022.09.29

C11D 3/20 (2006.01)

(87) PCT国际申请的公布数据

W02023/052542 EN 2023.04.06

(71) 申请人 科莱恩国际有限公司

地址 瑞士

(72) 发明人 D·莱因韦贝尔 G·德克鲁伊夫

J·布克哈尔德 T·普拉滕

J·萨利阿 X·郭

权利要求书2页 说明书26页

(54) 发明名称

端基封端的生物基低起泡表面活性剂

(57) 摘要

本发明公开了式(I)的可持续的端基封端的表面活性剂,其基于用酮羧酸,特别是乙酰丙酸酯化的脂肪醇聚甘醇醚,其制备方法及其在洗涤剂组合物中作为低起泡表面活性剂和机器洗碗中作为清洗助剂的用途。

$R^1-O-[(CH_2CH_2O)_x(CHR^3CHR^4O)_y]+C(O)-Z-C(O)-R^2$ (I)

1. 式 (I) 的表面活性剂



其中

R^1 是具有8至30个碳原子的直链或支链烷基,或具有一个或多个、通常1至3个双键和8至30个碳原子的直链或支链烯基;

x 是1至25的整数;

y 是0至10的整数;

R^3 、 R^4 的选择使得 R^3 或 R^4 是氢,且另一个取代基是甲基,优选 R^3 是氢并且 R^4 是甲基;

Z 是具有1至3个碳原子的直链或支链亚烷基,

R^2 是具有1至3个碳原子的直链或支链烷基,优选甲基或乙基,更优选甲基;

其中如果 $y \neq 0$,则结构单元 $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}-$ 和 $-\text{CHR}^3\text{CHR}^4\text{O}-$,特别是 $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}-$ 和 $-\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{O}-$ 可以以任何希望的顺序排列,优选以无规、梯度状或嵌段状方式排列,更优选以嵌段状方式,且 x 大于 y 。

2. 根据权利要求1所述的式 (I) 的表面活性剂,其中

R^1 是具有8至22个碳原子的直链或支链烷基,或具有一个或多个双键和8至22个碳原子的直链或支链烯基,

x 是2至20的整数,

y 是0至5的整数,优选0至3的整数;和

其中在 $y \neq 0$ 的情况下, x 与 y 的比率为至少2。

3. 根据权利要求1至2中任一项所述的式 (I) 的表面活性剂,其中

x 是2至15的整数,优选5至10的整数, $y=0$,

R^1 是具有8至18个碳原子的直链或支链烷基,或具有一个或多个双键和8至18个碳原子的直链或支链烯基, Z 是亚乙基 $(-\text{CH}_2-\text{CH}_2-)$ 和

R^2 是甲基。

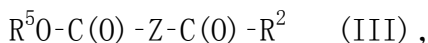
4. 制备根据权利要求1至3中任一项所述的式 (I) 的表面活性剂的方法



其中将式 (II) 的化合物



采用式 (III) 的化合物在至少一种酸性酯化催化剂存在下酯化或在至少一种酯交换催化剂存在下酯交换



其中在式中, R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 、 x 、 y 和 Z 如以上式 (I) 中所定义,并且 R^5 表示 C_1 至 C_4 -烷基,优选乙基或甲基,更优选甲基,或氢(H)。

5. 根据权利要求4所述的方法,其中所述式 (III) 的化合物是乙酰丙酸或乙酰丙酸 C_1 至 C_4 烷基酯,特别是乙酰丙酸甲酯。

6. 根据权利要求4或5所述的方法,其中所述式 (II) 的化合物通过将环氧乙烷和任选的环氧丙烷加成到伯醇 $R^1\text{OH}$ 上而获得,其中 R^1 如上所定义,并且其中使用生物环氧乙烷作为环

氧乙烷和生物环氧丙烷作为任选的环氧丙烷,它们均得自可再生资源。

7. 根据权利要求4到6中任一项所述的方法,其中所述式(III)的化合物是生物基的,优选由第二代原料生产的。

8. 根据权利要求4至7中任一项所述的方法,其中至少一种酸性酯化催化剂选自无机酸、磺酸和酸性离子交换剂。

9. 根据权利要求4至7中任一项所述的方法,其中使用至少一种基于钛、铝、锌和/或锡的路易斯酸作为酯交换催化剂。

10. 根据权利要求4至8中任一项所述的方法,其中所述酯化在80至230°C的温度下进行,并且从平衡物中连续移除缩合水。

11. 根据权利要求4至6或9中任一项所述的方法,其中酯交换反应在80至230°C的温度下进行,并且将酯交换反应的缩合醇从平衡物中连续移除。

12. 根据权利要求1至3中任一项所述的式(I)的表面活性剂在洗涤剂、自动洗碗和洗衣洗涤剂、工业清洁剂和用于金属加工、纺织品加工、作物保护、颜料分散体的制剂中用于泡沫调节的用途,以及作为糖和酵母工业的助剂和在污水处理厂的废水处理中的用途。

13. 根据权利要求1至3中任一项所述的式(I)的表面活性剂用于改善机器洗碗洗涤剂组合物的清洗辅助性能和/或干燥能力的用途。

14. 用于机器洗碗的洗涤剂组合物,其包含一种或多种根据权利要求1至3中任一项所述的式(I)的表面活性剂。

15. 根据权利要求14所述的洗涤剂组合物,其包含0.1至15重量%的一种或多种式(I)的表面活性剂,优选0.1至10重量%,最优选0.1至5.0重量%。

16. 根据权利要求14或15的洗涤剂组合物,其包含:

Z1) 一种或多种式(I)的表面活性剂,特别是式(Ia),以及另外的选自以下的一种或多种组分Z2)至Z7):

Z2) 一种或多种酶,优选选自蛋白酶、淀粉酶、脂肪酶、半纤维素酶、纤维素酶、过水解酶和氧化还原酶;

Z3) 一种或多种助洗剂;

Z4) 一种或多种漂白剂;

Z5) 一种或多种表面活性剂

Z6) 一种或多种聚合物

Z7) 一种或多种其它添加剂,优选选自螯合剂、玻璃缓蚀剂、水、有机溶剂、增稠剂、起泡抑制剂、着色粒子、银保护剂、防止银失去光泽的试剂、缓蚀剂、着色剂、填料、杀菌剂、水溶助剂、抗氧化剂、酶稳定剂、芳香剂、增溶剂、载体、加工助剂、颜料和pH调节剂。

17. 根据权利要求14至16中任一项所述的洗涤剂组合物,其特征在于,它是粉末、片剂、凝胶、凝珠、胶囊或液体清洗助剂。

18. 根据权利要求14至17中任一项所述的洗涤剂组合物或根据权利要求1至3中任一项所述的式(I)的表面活性剂在机械化洗碗期间作为清洗助剂或在机械化洗碗期间用于改善餐具的润湿性的用途。

端基封端的生物基低起泡表面活性剂

技术领域

[0001] 本发明涉及基于酯化脂肪醇聚甘醇醚的可持续的端基封端的低起泡表面活性剂、根据绿色化学原理制备它们的方法以及它们在各种应用中作为低起泡表面活性剂的用途。此外,本发明涉及包含这些表面活性剂的洗涤剂组合物及其在机器洗碗中作为清洗助剂的用途。

背景技术

[0002] 与使用表面活性物质相关的起泡对许多技术工艺来说是一个严重的问题。考虑到表面活性剂降低了水和空气之间的表面张力,它们固有地倾向于起泡,这是在诸如手动洗碗液或沐浴露的应用中所希望的现象。

[0003] 相反,在一些消费者和工业应用中需要避免形成泡沫,以确保最大的预期性能状况。在如自动洗碗、金属加工、洗衣和工业洗涤剂、作物保护、纸浆和造纸、纺织品加工和颜料分散体等应用中,表面活性剂的低起泡状况是努力追求并且非常有益的目标。

[0004] 现有技术描述了得到低起泡表面活性剂的各种策略。

[0005] 近年来,经封端的脂肪醇聚甘醇醚已经证明了它们的价值。这些所谓的“混合醚”是经由脂肪醇聚甘醇醚与卤代烷反应的Williamson醚合成所获得的(DE 37 44 525 C1)。然而,这些物质的生产有两个缺点:一方面,所述反应是在化学计量的碱金属氢氧化物存在下进行的,并且因此伴随着高盐积累,另一方面,使用卤代烷操作对职业安全做出了高要求。

[0006] 从DE 40 41 184 A1还已知 C_1-C_{22} -链烷醇,特别是 C_8-C_{16} -链烷醇与二和多羧酸(例如柠檬酸)的酯,其起到消泡剂作用。然而,对于许多应用来说,这些产品的水溶性不足。

[0007] DE 1 243 312 B描述了封端的低起泡表面活性剂,其是通过使用 C_1-C_{10} 烷基羧酸将 C_8-C_{24} 烷基醇聚甘醇醚进行酯化所获得的取代的聚甘醇醚。

[0008] WO 94/03251A1也描述了封端的低起泡表面活性剂,其通过在酸性催化剂存在下使用 C_6-C_{22} 烷基羧酸将脂肪族(C_1-C_{22} 烷基)-醇聚甘醇醚进行酯化获得。

[0009] 上述封端羧酸都不含酮基,从(部分)第二代原料获得的完全生物基低起泡表面活性剂也不含酮基。

[0010] 需要可持续且可根据绿色化学原理生产的低起泡表面活性剂,其可用于上述应用中的泡沫调节。

发明内容

[0011] 因此,本发明的目的是提供可持续且可根据绿色化学原理生产的低起泡表面活性剂,其可用于上述应用中的泡沫调节,特别是作为用于机器洗碗的洗涤剂、洗衣洗涤剂和工业清洁剂。

[0012] 令人惊讶地发现,当用作脂肪醇聚甘醇醚的封端时,短链(优选生物基)酮羧酸或其酯导致了非常有效的低起泡表面活性剂,其是可持续且可根据绿色化学原理生产的。

[0013] 本发明的一个方面涉及式 (I) 的表面活性剂

[0014] $R^1-O[(CH_2CH_2O)_x(CHR^3CHR^4O)_y]C(O)-Z-C(O)-R^2$ (I)

[0015] 其中

[0016] R^1 是具有8至30个碳原子,优选8至22个碳原子的直链或支链烷基,或者具有一个或多个、通常1至3个双键和8至30个碳原子,优选8至22个碳原子的直链或支链烯基;

[0017] x 是1至25的整数;

[0018] y 是0至10的整数;

[0019] R^3 、 R^4 的选择使得 R^3 或 R^4 是氢,且另一个取代基是甲基,优选 R^3 是氢并且 R^4 是甲基;

[0020] Z 是具有1至3个碳原子的直链或支链亚烷基,

[0021] R^2 是具有1至3个碳原子的直链或支链烷基,优选甲基或乙基,更优选甲基;

[0022] 其中如果 y 为 $\neq 0$,则结构单元 $-CH_2CH_2O-$ 和 $-CHR^3CHR^4O-$,特别是 $-CH_2CH_2O-$ 和 $-CH_2CH(CH_3)O-$ 可以以任何希望的顺序排列,优选以无规、梯度状或嵌段状方式,更优选以嵌段状方式,并且 x 大于 y 。

[0023] 优选在式 (I) 的表面活性剂中, x 是1至20的整数,更优选2至20,甚至更优选2至15,特别优选5至10,格外优选8至10。

[0024] 优选在式 (I) 的表面活性剂中, y 是0至5的整数,更优选0至3,最优选0。

[0025] 在 $y \neq 0$ 的情况下, x 与 y 的(摩尔)比率高于1,优选至少2,更优选至少3,甚至更优选至少4。

[0026] 进一步优选的是包含结构单元 $[(CH_2CH_2O)_x(CHR^3CHR^4O)_y]-$ 的式 (I) 的表面活性剂,其衍生自生物环氧乙烷和(如果存在)衍生自生物环氧丙烷。

[0027] 最优选地,在式 (I) 的表面活性剂中, $y = 0$ 并且环氧乙烷 $(CH_2CH_2O)-$ 结构单元衍生自生物环氧乙烷。

[0028] 生物环氧乙烷和/或生物环氧丙烷是指从可再生资源获得的环氧乙烷和/或环氧丙烷。

[0029] 优选地,在式 (I) 的表面活性剂中, Z 是具有1至3个碳原子的直链或支链亚烷基,优选亚甲基、亚乙基 $(-CH_2-CH_2-)$ 或亚异丙基 $(-CH_2-CH(CH_3)-$ 或 $-CH(CH_3)-CH_2-)$,更优选亚甲基或亚乙基,最优选亚乙基。

[0030] 更优选地,在式 (I) 中 Z 是亚甲基、亚乙基或亚异丙基,优选亚甲基或亚乙基, R^2 是甲基或乙基,优选甲基。

[0031] 特别优选的在式 (I) 中的 R^2 是甲基且 Z 是亚乙基。

[0032] 甚至更优选式 (I) 的结构单元 $-C(O)-Z-C(O)-R^2$ 是衍生自生物基酮羧酸或生物基酮羧酸酯的残基,特别是衍生自乙酰丙酸或乙酰丙酸 C_1 至 C_4 烷基酯,尤其是乙酰丙酸甲酯。

[0033] 在本发明的上下文中,生物基酮羧酸意指其由作物和植物基材料生产。优选地,所述酮羧酸由第二代原料生产,所述第二代原料包括但不限于第二代废物原料。本文所用的“第二代原料”(Second generation feedstock)是指使用非食物(不适合作为人类或动物的食物消费)作物、生物质和废物(包括第一代生物质废物料流(stream))作为原料。

[0034] 乙酰丙酸(4-氧代戊烷羧酸)优选用作第二代生物基化合物,其来源于纤维素原料如麦秆、木素纤维素或甘蔗渣。

[0035] 优选地,在式 (I) 的表面活性剂中, R^1 是具有8至22个碳原子的直链或支链烷基,更

优选8至18个碳原子,甚至更优选16至18个碳原子,或具有一个或多个、通常1至3个双键和8至22个碳原子的直链或支链烯基,更优选8至18个碳原子,甚至更优选16至18个碳原子。

[0036] 式(I)的 R^1 的烷基和烯基的实例是,例如下列醇 R^1 -OH的烷基和烯基:1-辛醇(亚羊脂醇)、2-乙基己醇、1-壬醇(天竺葵醇)、1-癸醇(正癸醇)、1-十一烷醇、1-十二烷醇(月桂醇)、1-十三烷醇、异十三烷醇、1-十四烷醇(肉豆蔻醇)、1-十五烷醇、1-十六烷醇(鲸蜡醇)、顺式-9-十六碳烯-1-醇(棕榈油醇)、1-十七烷醇、1-十八烷醇(硬脂醇)、鲸蜡硬脂醇、16-甲基十七烷-1-醇(异硬脂醇)、9E-十八碳烯-1-醇(反油醇)、顺式-9-十八碳烯-1-醇(油醇)、油基鲸蜡醇(即油醇和鲸蜡醇的混合物)、9Z,12Z-十八碳二烯-1-醇(亚油醇)、9E,12E-十八碳二烯-1-醇(反亚油醇)、9Z,12Z,15Z-十八碳三烯-1-醇(亚麻醇)、9E,12E,15E-十八碳三烯-1-醇(反亚麻醇)、1-十九烷醇、1-二十烷醇(花生醇)、(Z)-二十碳-9-烯-1-醇(鳕烯醇)、1-二十一烷醇、1-二十二烷醇(山萘醇)、顺式-13-二十二碳烯-1-醇(芥醇)、1-二十四烷醇(木蜡醇)、1-二十六烷醇(蜡醇)、1-二十八烷醇(蒙旦醇)和1-三十烷醇(蜂花醇)或其混合物。

[0037] 在上述醇 R^1 -OH中优选的是天然脂肪酸醇,优选由生物质获得,通常来自第一代原料,即食用油原料。

[0038] 特别优选的醇 R^1 -OH是月桂醇、油醇或椰油醇。椰油醇通常是 C_8 至 C_{18} 脂肪醇的混合物。

[0039] 因此,特别优选的烷基或烯基 R^1 衍生自月桂醇、油醇或椰油醇。

[0040] 特别优选的是下式(I1)的表面活性剂



[0042] 其中

[0043] R^1 是具有8至30个碳原子的直链或支链烷基,优选8至22个碳原子,更优选8至18个碳原子,甚至更优选16至18个碳原子,或具有一个或多个、优选1至3个双键和8至30个碳原子的直链或支链烯基,优选8至22个碳原子,更优选8至18个碳原子,甚至更优选16至18个碳原子;

[0044] $x1$,基于摩尔平均数,是1至25的数,优选1至20,更优选2至20,甚至更优选2至15,特别优选5至10,格外优选8至10;

[0045] $y1$,基于摩尔平均数,是0至10的数,优选0至5,更优选0至3,甚至更优选0;

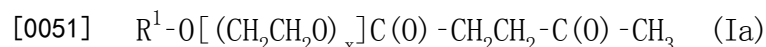
[0046] 选择 R^3 、 R^4 使得 R^3 或 R^4 是氢,且另一个取代基是甲基,优选 R^3 是氢并且 R^4 是甲基;

[0047] Z是具有1至3个碳原子的直链或支链亚烷基,优选亚乙基(CH_2CH_2);

[0048] R^2 是具有1至3个碳原子的直链或支链烷基,优选甲基或乙基,更优选甲基;

[0049] 其中如果 $y1 \neq 0$,则结构单元 $-CH_2CH_2O-$ 和 $-CHR^3CHR^4O-$,特别是 $-CH_2CH_2O-$ 和 $-CH_2CH(CH_3)O-$ 可以以任何希望的顺序排列,优选以无规、梯度状或嵌段状方式排列,更优选以嵌段状方式排列,并且 $x1$ 大于 $y1$ 。

[0050] 格外优选地,式(I)的表面活性剂是式(Ia)的化合物

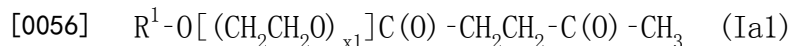


[0052] 其中 R^1 和 x 如上所定义。

[0053] 通常,式(Ia)的结构单元 $C(O)-CH_2CH_2-C(O)-CH_3$ 衍生自乙酰丙酸或乙酰丙酸 C_1 至 C_4 烷基酯,尤其是乙酰丙酸甲酯。

[0054] 优选在式 (Ia) 中, x 是 2 至 20 的整数, 更优选 2 至 15, 甚至更优选 5 至 10, 特别优选 8 至 10, 并且 R^1 是具有 8 至 22 个碳原子的直链或支链烷基, 更优选 8 至 18 个碳原子, 甚至更优选 16 至 18 个碳原子, 或者具有一个或多个、通常 1 至 3 个双键和 8 至 22 个碳原子, 优选 8 至 18 个碳原子, 甚至更优选 16 至 18 个碳原子的直链或支链烯基。

[0055] 此外, 格外优选的表面活性剂是式 (Ia1) 的那些



[0057] 其中

[0058] R^1 是具有 16 至 18 个碳原子的直链或支链烷基, 或具有一个或多个、优选 1 至 3 个双键和 16 至 18 个碳原子的直链或支链烯基, 并且

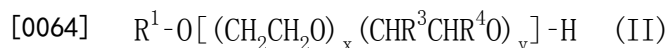
[0059] 基于摩尔平均数, x_1 是 8 至 10 的数。

[0060] 本发明进一步涉及制备式 (I) 的表面活性剂的方法

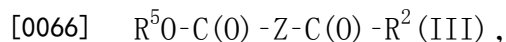


[0062] 其中

[0063] 将式 (II) 的化合物



[0065] 采用式 (III) 化合物在至少一种酸性酯化催化剂存在下酯化或在至少一种酯交换催化剂存在下进行酯交换



[0067] 其中在式中, R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 、 x 、 y 和 Z 如以上式 (I) 中所定义, 并且 R^5 表示 C_1 至 C_4 烷基, 优选乙基或甲基, 更优选甲基, 或氢 (H)。

[0068] 优选地, 式 (II) 的化合物是脂肪醇聚甘醇醚, 其中 R^1 是具有 8 至 22 个碳原子, 更优选 8 至 18 个碳原子, 甚至更优选 16 至 18 个碳原子的直链或支链烷基, 或具有一个或多个、通常 1 至 3 个双键和 8 至 22 个碳原子, 优选 8 至 18 个碳原子, 更优选 16 至 18 个碳原子的直链或支链烯基。

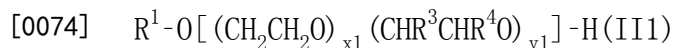
[0069] 更优选地, 式 (II) 的化合物是脂肪醇聚甘醇醚, 其中 $y=0$ 且 $x=2$ 至 15, 优选 5 至 10, 更优选 8 至 10。

[0070] 甚至更优选制备式 (I1) 的表面活性剂的方法

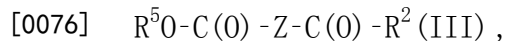


[0072] 其中

[0073] 将式 (III1) 的化合物



[0075] 采用式 (III) 的化合物在至少一种酸性酯化催化剂存在下酯化或在至少一种酯交换催化剂存在下进行酯交换



[0077] 其中在式中

[0078] R^1 是具有 8 至 30 个碳原子, 优选 8 至 22 个碳原子, 更优选 8 至 18 个碳原子, 甚至更优选 16 至 18 个碳原子的直链或支链烷基, 或具有一个或多个、优选 1 至 3 个双键和 8 至 30 个碳原子, 优选 8 至 22 个碳原子, 更优选 8 至 18 个碳原子, 甚至更优选 16 至 18 个碳原子的直链或支链烯基;

[0079] x_1 , 基于摩尔平均数, 是1至25的数, 优选1至20, 更优选2至20, 甚至更优选2至15, 特别优选5至10, 格外优选8至10;

[0080] y_1 , 基于摩尔平均数, 是0至10的数, 优选0至5, 更优选0至3, 甚至更优选0;

[0081] 选择 R^3 、 R^4 使得 R^3 或 R^4 是氢, 且另一个取代基是甲基, 优选 R^3 是氢并且 R^4 是甲基;

[0082] Z是具有1至3个碳原子的直链或支链亚烷基, 优选亚乙基(CH_2CH_2);

[0083] R^2 是具有1至3个碳原子的直链或支链烷基, 优选甲基或乙基, 更优选甲基;

[0084] R^5 表示 C_1 至 C_4 烷基, 优选乙基或甲基, 更优选甲基, 或氢(H);

[0085] 其中如果 $y_1 \neq 0$, 则结构单元 $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}-$ 和 $-\text{CHR}^3\text{CHR}^4\text{O}-$, 特别是 $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}-$ 和 $-\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{O}-$ 可以以任何希望的顺序排列, 优选以无规、梯度状或嵌段状方式排列, 更优选以嵌段状方式, 并且 x_1 大于 y_1 。

[0086] 特别优选制备式(Ia1)的表面活性剂的方法

[0087] $\text{R}^1-\text{O}[(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_{x_1}]\text{C}(\text{O})-\text{CH}_2\text{CH}_2-\text{C}(\text{O})-\text{CH}_3$ (Ia1)

[0088] 其中

[0089] 将式(IIa1)的化合物

[0090] $\text{R}^1-\text{O}[(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_{x_1}]-\text{H}$ (IIa1)

[0091] 采用式(IIIa1)化合物在至少一种酸性酯化催化剂存在下酯化或在至少一种酯交换催化剂存在下进行酯交换

[0092] $\text{R}^5\text{O}-\text{C}(\text{O})-\text{CH}_2\text{CH}_2-\text{C}(\text{O})-\text{CH}_3$ (IIIa1),

[0093] 其中在式中

[0094] R^1 是具有16至18个碳原子的直链或支链烷基, 或具有一个或多个、优选1至3个双键和16至18个碳原子的直链或支链烯基;

[0095] x_1 , 基于摩尔平均数, 是8至10的数;

[0096] R^5 表示 C_1 至 C_4 烷基, 优选乙基或甲基, 更优选甲基, 或氢(H)。

[0097] 被考虑作为制备根据本发明的式(I)的表面活性剂的原料的式(II)的化合物(醇聚甘醇醚, 特别是脂肪醇聚甘醇醚)是工业上通过将环氧乙烷和任选的环氧丙烷加成到伯醇 R^1OH 上而制备的已知物质, 其中 R^1 如上所定义。

[0098] 优选地, 用于制备化合物(II)的环氧乙烷是从可再生资源获得的生物环氧乙烷。

优选地, 用于制备化合物(II)的任选的环氧丙烷是从可再生资源获得的生物环氧丙烷。

[0099] 取决于所用催化剂的性质, 产物可以具有常规或窄化的同系物分布。

[0100] 式(II)化合物的典型实例是1至25mol, 优选2至20mol, 更优选2至15mol的环氧乙烷加成到上述醇 R^1-OH 上的加成产物。这样的醇 R^1-OH 例如在工业脂肪酸酯馏分或羰基合成法的醛的氢化中获得。

[0101] 式(III)的化合物优选为生物基酮羧酸或生物基酮羧酸酯, 更优选乙酰丙酸或乙酰丙酸 C_1 至 C_4 烷基酯(例如乙酰丙酸甲酯)。

[0102] 如上所述, 所用的乙酰丙酸优选是源自纤维素类原料如麦秆、木素纤维素或甘蔗渣的第二代生物基产品。

[0103] 式(II)的化合物采用式(III)的酮羧酸($\text{R}^5=\text{H}$)的酯化反应可以以本领域技术人员已知的方式进行。

[0104] 合适的酸性催化剂的实例是无机酸、磺酸或酸性离子交换剂。典型的实例是硫酸、

甲磺酸、对甲苯磺酸、对十二烷基苯磺酸或表面活性剂磺酸。可行的是以基于式 (III) 的酮羧酸计 0.01 至 5 重量 % 的量使用所述至少一种催化剂。

[0105] 酯化反应可以在 80 至 230 °C 的温度下进行, 优选 130 至 190 °C。为了使反应平衡向产物侧移动, 可行的是连续除去缩合水。这可以通过施加真空来降低反应容器中的压力而实现。如果希望, 酸催化剂可以在酯化后被中和。

[0106] 式 (II) 的化合物聚甘醇醚与式 (III) 的酮羧酸酯 ($R^5 = C_1 - C_4$ 烷基, 即甲基) 的酯交换可以以本领域技术人员已知的方式进行。

[0107] 合适的酯交换催化剂的实例基于碱金属或碱土金属、镧系元素、钛、锆、铝、锌、铁、锡或硼。典型的实例是但不限于碱金属和碱土金属氢氧化物如氢氧化钠、碱金属和碱土金属醇盐如甲醇钠、钛醇盐如四异丙醇钛 (IV) 或四丁醇钛 (IV)、乙酰丙酮锆、乙酸锌、氯化锌 (II)、氧化锌 (II)、氯化铁 (III)、草酸锡、二丁基甲氧基锡、三溴化硼。

[0108] 优选使用基于钛、锆、铝、锌和/或锡的路易斯酸作为酯交换催化剂。

[0109] 可行的是, 以基于羧酸酯计 0.01 至 5 重量 % 的量使用所述催化剂。

[0110] 酯交换反应也可以在 80 至 230 °C 的温度下进行。为了使反应平衡向产品侧移动, 可行的是连续去除缩合醇。这可以通过施加真空来降低反应容器中的压力而实现。

[0111] 根据在根据本发明方法中的优选实施方案, 使用脂肪醇聚甘醇醚作为化合物 (II), 其是生物乙烯和任选的生物丙烯与天然脂肪醇 R^1OH 的加成产物, 并且使用以下物质作为化合物 (III): 生物基酮羧酸或生物基酮羧酸酯, 特别是生物基酮羧酸甲酯, 更优选乙酰丙酸或乙酰丙酸酯, 特别是乙酰丙酸甲酯。

[0112] 通过在根据本发明的方法中使用上述生物基化合物 (II) 和 (III), 提供了具有 100% 可再生碳指数的特别可持续的式 (I) 的低起泡表面活性剂。

[0113] 根据本发明的式 (I)、特别是式 (Ia) 的表面活性剂具有良好的抑泡作用和良好的表面活性。

[0114] 因此, 本发明的进一步方面涉及根据本发明的式 (I) 的表面活性剂在洗涤剂、自动洗碗和洗衣洗涤剂、工业清洁剂和用于金属加工、纺织品加工、作物保护、颜料分散体的制剂中用于泡沫调节和最小化的用途, 以及作为糖和酵母工业以及污水处理厂的废水处理中的辅助剂的用途。

[0115] 因此, 本发明的进一步方面涉及用于机器洗碗的洗涤剂组合物, 其包含一种或多种根据本发明的式 (I) 的表面活性剂。

[0116] 优选地, 用于机器洗碗的洗涤剂组合物包含 0.1 至 15 重量 % 的一种或多种式 (I) 的表面活性剂, 优选为 0.1 至 10 重量 %, 最优选 0.1 至 5.0 重量 %, 甚至更优选 0.5 至 5.0 重量 %, 特别是 1 至 5 重量 %。

[0117] 优选的洗涤剂组合物包含:

[0118] Z1) 一种或多种式 (I) 的表面活性剂, 特别是式 (Ia) 的表面活性剂, 以及另外的选自以下的一种或多种组分 Z2) 至 Z7):

[0119] Z2) 一种或多种酶, 优选选自蛋白酶、淀粉酶、脂肪酶、半纤维素酶、纤维素酶、过水分解酶和氧化还原酶;

[0120] Z3) 一种或多种助洗剂;

[0121] Z4) 一种或多种漂白剂;

[0122] Z5) 一种或多种表面活性剂

[0123] Z6) 一种或多种聚合物

[0124] Z7) 一种或多种其它添加剂, 优选选自螯合剂、玻璃缓蚀剂、水、有机溶剂、增稠剂、起泡抑制剂、着色粒子、银保护剂、防止银失去光泽的试剂、缓蚀剂、着色剂、填料、杀菌剂、水溶助剂、抗氧化剂、酶稳定剂、芳香剂、增溶剂、载体、加工助剂、颜料和pH调节剂。

[0125] 优选地, 如果存在, 组分Z2) 的一种或多种酶选自蛋白酶、淀粉酶、脂肪酶、半纤维素酶、纤维素酶、过水解酶和氧化还原酶。

[0126] 这些酶通常源自天然。对于用于机器洗碗的洗涤剂组合物中, 基于天然分子的经改进的变体是可获得的并且因此是优选的。

[0127] 在蛋白酶中, 优选枯草杆菌蛋白酶型的那些。实例是枯草杆菌蛋白酶BPN' 和 Carlsberg以及它们的高级形式, 蛋白酶PB92、枯草杆菌蛋白酶147和309, 来自缓慢芽孢杆菌 (*Bacillus lentus*) 的碱性蛋白酶、枯草杆菌蛋白酶DY和枯草杆菌酶 (subtilase)。

[0128] 根据本发明可应用的淀粉酶的实例是来自地衣芽胞杆菌 (*Bacillus licheniformis*)、解淀粉芽孢杆菌 (*B. amyloliquefaciens*)、嗜热脂肪芽孢杆菌 (*B. stearothermophilus*)、黑曲霉菌 (*Aspergillus niger*) 和米曲菌 (*A. oryzae*) 的 α -淀粉酶, 及其经改进的用于机器洗碗的洗涤剂组合物的衍生物。此外, 优选的是来自芽孢杆菌属 (*Bacillus sp.*) A 7-7 (DSM 12368) 的 α -淀粉酶和来自粘琼脂芽孢杆菌 (*B. agaradherens*) (DSM 9948) 的环糊精葡萄糖苷转移酶 (CGTase)。

[0129] 此外, 脂肪酶或角质酶可用于本发明的洗涤剂组合物中, 特别是由于它们的甘油三酯裂解活性, 但也可用于从适当的前体原位制备过氧酸。示例性的脂肪酶是源自疏棉状腐质霉 (*Humicola lanuginosa*) (绵毛嗜热丝孢菌 (*Thermomyces lanuginosus*)) 或其高级形式的脂肪酶, 尤其是具有氨基酸交换D96L的那些。示例性的角质酶是那些初始可从腐皮镰孢菌 (*Fusarium solani pisi*) 和特异腐质霉 (*Humicola insolens*) 中分离的角质酶。

[0130] 此外, 可以使用在术语半纤维素酶下所涵盖的酶。例如, 这些是甘露聚糖酶、黄原胶裂解酶、果胶裂解酶 (pektinlyase) (= 果胶酶 (pektinase))、果胶酯酶 (pektinesterase)、果胶酸盐裂解酶 (pektatlyase)、木葡聚糖酶 (= 木聚糖酶)、支链淀粉酶和 β -葡聚糖酶。

[0131] 为了增加增白效果, 本发明的洗涤剂组合物还可包含氧化还原酶, 例如氧化酶、加氧酶、过氧化氢酶、过氧化物酶例如卤素-、氯-、溴-、木质素-、葡萄糖-或锰-过氧化物酶、加双氧酶或漆酶 (酚氧化酶、多酚氧化酶)。有利地, 添加与酶相互作用的额外的、优选有机、更优选芳香族化合物, 以增加相应的氧化还原酶的活性 (增强剂), 或者如果它们的氧化还原电位具有大的差异, 则为了促进氧化酶和污染物之间的电子传输 (介体)。

[0132] 所述酶可以以本领域已知的任何形式使用, 例如作为经制粒、挤出或冻干的固体制剂, 或者特别是在液体或凝胶配制剂中, 作为酶的溶液, 优选高度浓缩的, 具有低水含量和/或与稳定剂混合。

[0133] 或者, 所述酶可以是包封形式, 可以是固体和液体组合物两者。例如, 酶溶液可以与优选天然的聚合物一起挤出或喷雾干燥, 或者为胶囊形式, 例如, 其中所述酶被封闭在固化的凝胶中的那些, 或核-壳类型的那些, 其中含酶的核被不透水、空气和/或化学品的保护层涂覆。在额外的层中可以包括其他活性试剂, 例如稳定剂、乳化剂、颜料、增白剂或染

料。这种胶囊是通过已知的方法制备的,例如摇动造粒或滚动造粒或在流化床工艺中制备。有利地,这种颗粒剂涂覆有聚合物成膜剂,并且因此是低粉尘且储存稳定的。

[0134] 此外,可以将两种或更多种酶复合以制备具有多重酶活性的颗粒剂。

[0135] 根据本发明的用于机器洗碗的洗涤剂组合物包含所述一种或多种酶Z2),优选其用量为基于洗涤剂组合物的总重量计 1×10^{-6} 至5重量%,更优选 1×10^{-5} 至3重量%,甚至更优选 1×10^{-4} 至2重量%。

[0136] 此量涉及活性蛋白。蛋白质浓度可以通过已知的方法例如BCA法或缩二脲法测定。

[0137] 助洗剂Z3)以及可用于本发明的洗涤剂组合物中的其它成分例如公开于US2010/0160204和EP-A 1757676中。

[0138] 如果存在,助洗剂Z3)可以选自例如碳酸盐、碳酸氢盐、有机助洗剂,优选甲基甘氨酸二乙酸(MGDA)、硅酸盐、磷酸盐、膦酸盐和碱金属氢氧化物。

[0139] 优选使用一种或多种碳酸盐和/或一种或多种碳酸氢盐,优选一种或多种碱金属碳酸盐,更优选碳酸钠。

[0140] 这些物质优选以基于根据本发明的洗涤剂组合物的总重量计2至50重量%的量使用,优选20至40重量%,特别是25至35重量%。

[0141] 有机助洗剂包括多羧酸酯或盐、多羧酸、聚合物羧酸酯或盐、天冬氨酸、聚缩醛和糊精。有用的有机助洗剂尤其是以游离酸和/或其钠盐形式可用的多羧酸,其中多羧酸被理解为带有多于一个的酸结构部分的那些羧酸。例如,这些可以是柠檬酸、己二酸、琥珀酸、戊二酸、苹果酸、酒石酸、马来酸、富马酸、糖酸、氨基羧酸和次氨基三乙酸(NTA)及其混合物。除了它们的助洗剂作用外,所述游离酸通常还具有酸化剂的性质,并且因此也用于为根据本发明的洗涤剂组合物设定更低和更温和的pH。特别是,柠檬酸、琥珀酸、戊二酸、己二酸、葡萄糖酸、酒石酸及其任何混合物是合适的。

[0142] 在本发明的上下文中优选的常见氨基羧酸是例如乙二胺四乙酸(EDTA)、甲基甘氨酸二乙酸(MGDA)和谷氨酸二乙酸(GLDA)或其混合物。

[0143] 进一步优选的助洗剂是聚合物氨基二羧酸、其盐或其前体。特别优选使用聚天冬氨酸、其盐或其衍生物。

[0144] 柠檬酸和/或柠檬酸盐的使用对于本发明的洗涤剂组合物的清洁和清洗辅助性能特别有利。优选含有柠檬酸或柠檬酸盐的洗涤剂组合物,基于洗涤剂组合物的总重量,柠檬酸或柠檬酸盐的重量分数优选为2至50重量%,更优选5至30重量%和甚至更优选10至30重量%。

[0145] 在本发明的另一个优选实施方案中,所述根据本发明的自动洗碗组合物含有MGDA作为其助洗剂之一。基于洗涤剂组合物的总重量,根据本发明的机器洗碗洗涤剂优选含有0.5至25重量%的MGDA,更优选2至25重量%。

[0146] 作为有机助洗剂,聚合物羧酸盐也是合适的。这些是例如聚丙烯酸或聚甲基丙烯酸酯的碱金属盐,例如分子量为500至70,000g/mol的那些。合适的聚合物羧酸盐特别是聚丙烯酸盐,其分子量优选为2,000至20,000g/mol。由于它们的优异溶解度,在此类中甚至更优选短链聚丙烯酸盐,其摩尔质量为2,000至10,000g/mol,更优选3,000至5,000g/mol。

[0147] 共聚物羧酸盐也是合适的。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。特别合适的是丙烯酸与甲基丙烯酸的共聚物羧酸盐,

和丙烯酸或甲基丙烯酸与马来酸和/或富马酸的共聚物羧酸盐。含有50至90重量%的丙烯酸和10至50重量%的马来酸的丙烯酸与马来酸的共聚物已证明是特别合适的。它们相对于游离酸的分子量优选为2000至70,000g/mol,更优选为20,000至50,000g/mol,特别是30,000至40,000g/mol。也可能使用至少一种选自以下的单体与至少一种亲水性或疏水性改性的单体的共聚物:单烯属不饱和 C_3-C_{10} -单羧酸或 C_4-C_{10} -二羧酸或它们的酸酐,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,所述亲水性或疏水性改性的单体如下文所列出。

[0148] 合适的疏水性单体是,例如,异丁烯、二异丁烯、丁烷、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,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} - α -烯烃、 C_{20} - C_{24} - α -烯烃和聚异丁烯(数均为每分子具有12至100个碳原子)的混合物。

[0149] 合适的亲水性单体是具有磺酸根或膦酸根基团的单体和具有羟基官能团或环氧烷基团的非离子单体,以及任选的其它离子化或非离子化单体。以上列出的亲水性单体的实例为烯丙醇、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(环氧丙烷-共聚-环氧乙烷)(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(环氧丙烷-共聚-环氧乙烷)(甲基)丙烯酸酯。聚亚烷基二醇每分子可含有3至50个,特别是5至40个,尤其是10至30个环氧烷单元。

[0150] 特别优选的含有磺酸基团的单体是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-丙烯酰氨基-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、甲代烯丙基氧基苯磺酸、2-羟基-3-(2-丙烯基氧基)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-磺基丙酯、甲基丙烯酸2-磺基乙酯、甲基丙烯酸3-磺基丙酯、磺基甲基丙烯酰胺、磺基甲基甲基丙烯酰胺和所述酸的盐,例如它们的钠盐、钾盐或铵盐。

[0151] 特别优选的含膦酸根基团的单体是乙烯基膦酸及其盐。此外,两性聚合物也可以用作助洗剂。

[0152] 当根据本发明的洗涤剂组合物包含一种或多种(共)聚合物羧酸盐/酯时,基于本发明的洗涤剂组合物的总重量,这些(共)聚合物羧酸盐/酯在根据本发明的自动洗碗剂中的量优选为0.5至20重量%,特别是3至10重量%。

[0153] 进一步优选的有机助洗剂(通常称为共助洗剂)是氧化二琥珀酸盐/酯(Oxidisuccinate)和二琥珀酸盐/酯的其他衍生物,优选乙二胺二琥珀酸盐/酯。在这些中,优选乙二胺-N,N'-二琥珀酸盐/酯(EDDS),尤其是以其钠盐或镁盐的形式使用。此外,甘油二琥珀酸酯和甘油三琥珀酸酯作为在本文中优选的助洗剂或共助洗剂。

[0154] 根据本发明的洗涤剂组合物可优选地包含通式 $NaMSi_xO_{2x+1} \cdot yH_2O$ 的结晶层状硅酸钠作为助洗剂,其中M是钠或氢,x是1.9至22的数,优选1.9至4,更优选2、3或4,并且y是0至33的数,优选0至20。

[0155] 根据本发明的洗涤剂组合物优选以基于用于机器洗碗的洗涤剂组合物的总重量计0.1至20重量%,更优选0.2至15重量%,甚至更优选0.4至10重量%的量含有式

$\text{NaMSi}_x\text{O}_{2x+1} \cdot y\text{H}_2\text{O}$ 的结晶层状硅酸钠。

[0156] 也可能使用模数 $\text{Na}_2\text{O}:\text{SiO}_2$ 为1:2至1:3.3,优选1:2至1:2.8,特别是1:2至1:2.6的无定形硅酸钠,其优选显示出延迟的溶解和辅助洗涤性能。与常规的无定形硅酸钠相比,溶解延迟可由不同的方式引起,例如通过表面处理、复配、压实、凝聚或过度干燥。在本发明的上下文中,术语“无定形”是指硅酸盐在X射线衍射实验中不产生对于结晶物质典型的尖锐的X射线反射,而是至多引起散射的X射线辐射的一个或多个最大值,其具有多个衍射角度的宽度。

[0157] 替代性地,或与上述无定形硅酸钠组合,可使用X-射线-无定形硅酸盐,其硅酸盐颗粒在电子衍射实验中显示出模糊或甚至尖锐的衍射最大值。

[0158] 这可被解释为意味着所述产品具有大小为十至几百nm的微晶区域,优选数值最多至50nm的最大值,特别是最多至20nm的最大值。与传统的水玻璃相比,这种X射线无定形硅酸盐也具有溶解延迟。特别优选的是凝聚/压实的无定形硅酸盐、复配无定形硅酸盐和过度干燥的X-射线-无定形硅酸盐。在本发明的上下文中,优选的是,这些硅酸盐,优选碱金属硅酸盐,特别优选结晶或无定形碱式二硅酸盐,以基于洗涤剂组合物的总重量计以3至60重量%,优选8至50重量%,更优选20至40重量%的量存在于本发明的用于机器洗碗的洗涤剂组合物中。

[0159] 磷酸盐已证明在清洁性能方面是有效的助洗剂。在大量市售磷酸盐中,碱金属磷酸盐在洗涤和清洁工业中最为重要,特别是三磷酸五钠或三磷酸五钾(三聚磷酸钠或三聚磷酸钾)。

[0160] 碱金属磷酸盐是各种含磷酸如偏磷酸(HPO_3)_m、正磷酸 H_3PO_4 和更高分子量类似物的碱金属盐(特别是钠盐和钾盐)的总称。磷酸盐结合了几个优点:它们用作碱金属载体,防止石灰沉积在机器零件上,并有助于洗涤剂组合物的清洁性能。

[0161] 技术上特别重要的磷酸盐是三磷酸五钠 $\text{Na}_5\text{P}_3\text{O}_{10}$ (三聚磷酸钠)和相应的钾盐三磷酸五钾 $\text{K}_5\text{P}_3\text{O}_{10}$ (三聚磷酸钾)。根据本发明也优选使用三聚磷酸钠钾。如果在根据本发明的洗涤剂组合物中使用磷酸盐,则优选的试剂包含磷酸盐(一种或多种),优选碱金属磷酸盐(一种或多种),更优选三磷酸五钠或三磷酸五钾(三聚磷酸钠或钾),基于根据本发明的洗涤剂组合物的总重量,其量为2至50重量%,优选2至30重量%,更优选3至25重量%,并且特别优选3至15重量%。

[0162] 作为进一步的助洗剂,根据本发明的用于机器洗碗的洗涤剂组合物可含有一种或多种磷酸盐/酯,其通常被称为共助洗剂。基于根据本发明的洗涤剂组合物的总重量,本发明的洗涤剂组合物中磷酸盐/酯的量优选为0.5至20重量%,更优选为1.0至10重量%。

[0163] 螯合磷酸盐/酯包括许多不同的化合物,例如1-羟基乙烷-1,1-二磷酸(HEDP)或二亚乙基三胺五亚甲基膦酸(DTPMP)。特别优选的是羟基烷烃和氨基烷烃磷酸盐/酯。在羟基烷烃磷酸盐/酯中,1-羟基乙烷-1,1-二磷酸盐/酯(HEDP)特别重要,优选作为共助洗剂。它优选作为钠盐使用,其中二钠盐呈中性,四钠盐呈碱性(pH 9)。作为氨基烷烃磷酸盐,乙二胺四亚甲基膦酸盐(EDTMP)、二亚乙基三胺五亚甲基膦酸盐(DTPMP)及其更高级同系物等是可用的。它们优选以呈中性的钠盐的形式使用(例如作为EDTMP的六钠盐或作为DTPMP的七钠和八钠盐)。从磷酸盐/酯类中,优选使用HEDP。

[0164] 根据本发明的洗涤剂组合物可以含有碱金属氢氧化物作为其他助洗剂。基于洗涤

剂组合物的总重量,这些碱金属载体优选仅少量使用,通常以10重量%或更少的量,优选6重量%或更少,更优选5重量%或更少,甚至更优选0.1至5重量%,特别是0.5至5重量%。

[0165] 在本发明的进一步优选实施方案中,根据本发明的洗涤剂组合物包含一种或多种选自有机助洗剂的助洗剂。在本发明的特别优选的实施方案中,洗涤剂组合物含有选自柠檬酸盐/酯、甲基甘氨酸二乙酸(MGDA)和乙二胺-N,N'-二琥珀酸盐(EDDS)的一种或多种助洗剂。在本发明的特别优选的实施方案中,根据本发明的自动洗碗机洗涤剂含有MGDA,尤其是其三钠盐。

[0166] 根据本发明的洗涤剂组合物可以单独地和以两种、三种、四种或更多种助洗剂的混合物的形式含有所述助洗剂。在本发明的优选实施方案中,根据本发明的洗涤剂组合物不含有任何磷酸盐/酯助洗剂。

[0167] 根据本发明的洗涤剂组合物含有组分Z3)的所述一种或多种助洗剂,优选以基于根据本发明的用于机器洗碗的洗涤剂组合物的总重量计2至80重量%的量,更优选以30至80重量%的量,尤其优选以40至75重量%的量,最优选以50至75重量%的量。

[0168] 根据本发明的用于机器洗碗的洗涤剂组合物的漂白剂Z4),如果存在,优选包含一种或多种选自漂白成分、漂白活化剂和漂白催化剂的物质。

[0169] 本发明的洗涤剂组合物可以含有氧漂白成分作为漂白成分(bleach)。在这些在水中产生 H_2O_2 的氧漂白成分中,过碳酸钠、过硼酸钠四水合物和过硼酸钠一水合物特别重要。进一步可用的漂白成分是,例如,过氧化焦磷酸盐、柠檬酸盐过氧化氢合物和产生 H_2O_2 的过氧酸盐或过氧酸,例如过氧化苯甲酸盐、过氧化邻苯二甲酸盐、二过氧化壬二酸、邻苯二甲酰亚氨基过氧酸或二过氧化十二烷二酸。也可以使用有机漂白成分。典型的有机漂白成分是三酰基过氧化物,例如二苯甲酰基过氧化物。其他典型的有机漂白成分是过氧酸,如烷基过氧酸和芳基过氧酸。

[0170] 根据本发明的洗涤剂组合物优选包含一种或多种漂白成分,其选自氧漂白成分、过氧化焦磷酸盐、柠檬酸盐过氧化氢合物,和给出 H_2O_2 的过氧酸盐或过氧酸和有机漂白成分。特别优选地,基于用于机器洗碗的洗涤剂组合物的总重量,所述洗涤剂组合物含有1.0至20重量%,优选4.0至18重量%,更优选8至15重量%的氧漂白成分,优选过碳酸钠。

[0171] 为了实现改善的漂白效果,当在约 $60^\circ C$ 及以下的温度下洗碗时,本发明洗涤剂组合物可以额外含有一种或多种漂白活化剂。优选地,所述一种或多种漂白活化剂选自在过水解条件下产生优选具有1至10个碳原子,特别是2至4个碳原子的脂肪族过氧羧酸,和/或任选取代的过苯甲酸的那些。合适的物质是那些带有具有上述碳原子数的O-和/或N-酰基和/或任选取代的苯甲酰基的物质。优选多酰基化亚烷基二胺,其中四乙酰基乙二胺(TAED)是特别合适的。

[0172] 基于根据本发明的洗涤剂组合物的总重量计,漂白活化剂,特别是TAED,优选以至多10重量%的量使用,更优选以0.1至8重量%的量,甚至更优选以2至8重量%的量,特别优选以2至6重量%的量。

[0173] 附加于(或者代替)常规的漂白活化剂,也可以使用所谓的漂白催化剂。这些物质是增强漂白的过渡金属盐或过渡金属络合物,例如Mn、Fe、Co、Ru或Mo的salen型络合物或羰基络合物。Mn、Fe、Co、Ru、Mo、Ti、V和Cu与含氮三足配体的络合物以及Co、Fe、Cu和Ru的胺络合物也可用作漂白催化剂。

[0174] 特别优选使用处于氧化态II、III、IV或V的锰的络合物,其优选含有一种或多种具有给体官能的N、NR、PR、O和/或S的大环配体。优选具有氮给体官能的配体。特别优选使用含有以下物质作为大分子配体的一种或多种漂白催化剂:1,4,7-三甲基-1,4,7-三氮杂环壬烷(Me-TACN)、1,4,7-三氮杂环壬烷(TACN)、1,5,9-三甲基-1,5,9-三氮杂环十二烷(Me-TACD)、2-甲基-1,4,7-三甲基-1,4,7-三氮杂环壬烷(Me/Me-TACN)和/或2-甲基-1,4,7-三氮杂环壬烷(Me/TACN)。合适的锰络合物是,例如, $[\text{Mn}^{\text{III}}_2(\mu\text{-O})_1(\mu\text{-OAc})_2(\text{TACN})_2](\text{ClO}_4)_2$,

[0175] $[\text{Mn}^{\text{III}}\text{Mn}^{\text{IV}}(\mu\text{-O})_2(\mu\text{-OAc})_1(\text{TACN})_2](\text{BPh}_4)_2$,

[0176] $[\text{Mn}^{\text{IV}}_4(\mu\text{-O})_6(\text{TACN})_4](\text{ClO}_4)_4$,

[0177] $[\text{Mn}^{\text{III}}_2(\mu\text{-O})_1(\mu\text{-OAc})_2(\text{Me-TACN})_2](\text{ClO}_4)_2$,

[0178] $[\text{Mn}^{\text{III}}\text{Mn}^{\text{IV}}(\mu\text{-O})_1(\mu\text{-OAc})_2(\text{Me-TACN})_2](\text{ClO}_4)_3$,

[0179] $[\text{Mn}^{\text{IV}}_2(\mu\text{-O})_3(\text{Me-TACN})_2](\text{PF}_6)_2$ 和 $[\text{Mn}^{\text{IV}}_2(\mu\text{-O})_3(\text{Me/Me-TACN})_2](\text{PF}_6)_2$ (OAc=OC(O)CH₃)。

[0180] 在本发明的进一步优选实施方案中,所述根据本发明的洗涤剂组合物包含一种或多种漂白催化剂,其选自增强漂白的过渡金属盐和过渡金属络合物,优选选自锰与1,4,7-三甲基-1,4,7-三氮杂环壬烷(Me-TACN)和1,2,4,7-四甲基-1,4,7-三氮杂环壬烷(Me₄-TACN)的络合物,因为通过这些漂白催化剂可以显著改善清洁结果。

[0181] 优选地,所述漂白剂Z4)包含一种或多种漂白成分和一种或多种选自漂白活化剂和漂白催化剂的物质。更优选地,所述漂白剂包含一种或多种漂白成分、一种或多种漂白活化剂,和一种或多种漂白催化剂。

[0182] 基于洗涤剂组合物的总重量,根据本发明的洗涤剂组合物优选以1至40重量%的量含有所述组分Z4)的漂白剂,更优选0.5至30重量%的量,甚至更优选3至25重量%的量。

[0183] 根据本发明的洗涤剂组合物的组分Z5)的所述一种或多种表面活性剂,如果存在,其不同于Z1)并且优选选自非离子表面活性剂、两性离子表面活性剂、阴离子表面活性剂、阳离子表面活性剂及其混合物。

[0184] 根据本发明的洗涤剂组合物的组分Z5)的所述一种或多种非离子表面活性剂优选具有40至60°C的浊点。

[0185] 根据本发明的洗涤剂组合物优选以0至15重量%的量含有组分Z5)的所述一种或多种非离子表面活性剂,更优选0.1至10重量%的量,甚至更优选0.2至5重量%的量,各自基于根据本发明的洗涤剂组合物的总重量计。

[0186] 还优选根据本发明的洗涤剂组合物,其中组分Z5)的所述一种或多种表面活性剂选自一种或多种式(IV)的改性脂肪醇烷氧基化物

[0187] $\text{R}_a\text{O}-(\text{AO})_{x'}-\text{Y}$ (IV),

[0188] 其中

[0189] R_a 是具有8至30个碳原子的直链或支链饱和烷基,或具有一个或多个双键和8至30个碳原子的直链或支链不饱和烯基,

[0190] A选自-C₂H₄-和-C₃H₆-,

[0191] x' 是1至150的数,

[0192] Y是基团-CH₂-CH(OH)-R_b或者是具有1至30个碳原子的直链或支链饱和烷基,优选-CH₂-CH(OH)-R_b,

[0193] R_b 是具有1至30个碳原子的直链或支链饱和烷基,并且其中基团 $-(AO)_x-$ 包含一个或多个 $-C_2H_4-O-$ 基团并且可以额外包含一个或多个 $-C_3H_6-O-$ 基团,并且当基团 $-(AO)_x-$ 同时包含 $-C_2H_4-O-$ 和 $-C_3H_6-O-$ 基团时,所述 $-C_2H_4-O-$ 和 $-C_3H_6-O-$ 基团可以以任何希望的方式在 $-(AO)_x-$ 基团中分布,优选以无规、梯度状或嵌段状的方式,更优选以嵌段状方式,并且基团 $-(AO)_x-$ 中 $-C_2H_4-O-$ 基团的摩尔量优选大于基团 $-(AO)_x-$ 中 $-C_3H_6-O-$ 基团的摩尔量。

[0194] 还优选根据本发明的洗涤剂组合物,其中组分Z5)的所述一种或多种表面活性剂选自一种或多种式(V)的脂肪醇烷氧基化物

[0195] $R_aO-(AO)_x-H$ (V),

[0196] 其中

[0197] R_a 是具有8至30个碳原子的直链或支链饱和烷基,或具有一个或多个双键和8至30个碳原子的直链或支链不饱和烯基,

[0198] A选自 $-C_2H_4-$ 和 $-C_3H_6-$,

[0199] x' 是1至150的数。

[0200] 组分Z5)的式(IV)和(V)的 R_a 的烷基和烯基的实例是例如以下醇 R_a-OH 的烷基和烯基:1-辛醇(亚羊脂醇)、2-乙基己醇、1-壬醇(天竺葵醇)、1-癸醇(正癸醇)、1-十一烷醇、1-十二烷醇(月桂醇)、1-十三烷醇、异十三烷醇、1-十四烷醇(肉豆蔻醇)、1-十五烷醇、1-十六烷醇(鲸蜡醇)、顺式-9-十六碳烯-1-醇(棕榈油醇)、1-十七烷醇、1-十八烷醇(硬脂醇)、鲸蜡硬脂醇、16-甲基十七烷-1-醇(异硬脂醇)、9E-十八碳烯-1-醇(反油醇)、顺式-9-十八碳烯-1-醇(油醇)、油基鲸蜡醇(即油醇和鲸蜡醇的混合物)、9Z,12Z-十八碳二烯-1-醇(亚油醇)、9E,12E-十八碳二烯-1-醇(反亚油醇)、9Z,12Z,15Z-十八碳三烯-1-醇(亚麻醇)、9E,12E,15E-十八碳三烯-1-醇(反亚麻醇)、1-十九烷醇、1-二十烷醇(花生醇)、1-二十一烷醇、1-二十二烷醇(山萘醇)、顺式-13-二十二碳烯-1-醇(芥醇)、1-二十四烷醇(木蜡醇)、1-二十六烷醇(蜡醇)、1-二十八烷醇(蒙旦醇)和1-三十烷醇(蜂花醇)或其混合物。

[0201] 式(IV)和(V)中的 R_a 优选代表具有8至22个碳原子的直链或支链饱和烷基,或具有一个或多个双键和8至22个碳原子的直链或支链不饱和烯基,更优选具有8至18个碳原子的直链或支链饱和烷基,或具有一个或多个双键和8至18个碳原子的直链或支链不饱和烯基,特别优选具有1至15个碳原子的直链或支链饱和烷基,或具有一个或多个双键和10至15个碳原子的直链或支链不饱和烯基。

[0202] 优选地,式(IV)和(V)中的基团 R_a 是烷基。

[0203] 优选地,式(IV)和(V)中的z是1至50的数,更优选1至20,甚至更优选5至20。

[0204] 一种或多种式(IV)和(V)化合物中的变量 x' 代表摩尔平均数,即根据本发明的洗涤剂组合物可以含有几种具有不同烷氧基化程度的式(IV)和(V)的化合物。

[0205] 在本发明的进一步优选实施方案中,式(IV)和(V)的基团 $-(AO)_x-$ 包含一个或多个 $-C_2H_4O$ 基团和一个或多个 $-C_3H_6O$ 基团。在本发明的此优选实施方案中,基于 $-C_2H_4O$ 和 $-C_3H_6O$ 基团的总量, $-C_3H_6O$ 基团的摩尔量优选小于50%,更优选45%或小于45%,甚至更优选40%或小于40%,特别优选33%或小于33%。

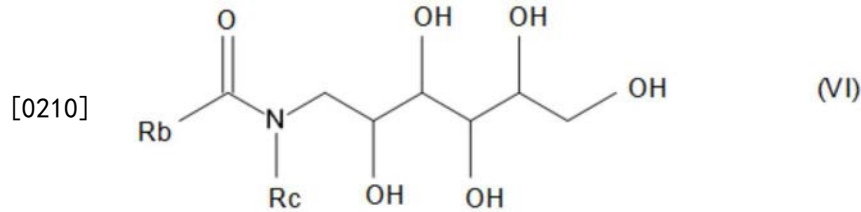
[0206] 在本发明的优选实施方案中,基于 $-C_2H_4O$ 和 $-C_3H_6O$ 基团的总量, $-C_3H_6O$ 基团的摩尔量优选为20至小于50%,更优选33至45%,甚至更优选33至40%。

[0207] 基于 $-C_2H_4O$ 和 $-C_3H_6O$ 基团的总量, $-C_3H_6O$ 基团的摩尔量优选为20%或小于20%,特

别优选10%或小于10%。

[0208] 在本发明的特别优选的实施方案中,式(V)的表面活性剂含有摩尔平均数为8的-C₂H₄O基团和摩尔平均数为4的-C₃H₆O基团,R_a代表具有12至15个碳原子的直链或支链饱和烷基,或具有一个或多个双键和12至15个碳原子的直链或支链不饱和烯基。

[0209] 还优选如下根据本发明的洗涤剂组合物,其中组分Z5)的所述一种或多种表面活性剂选自式(VI)的N-酰基葡萄糖胺,也称为N-1-脱氧山梨醇脂肪酸酰胺或葡萄糖酰胺



[0211] 其中

[0212] Rb是具有11至21个碳原子的直链或支链饱和烷基,或具有一个或多个双键和11至21个碳原子的直链或支链不饱和烯基,和

[0213] Rc是氢或具有1至4个碳原子的直链或支链饱和烷基。

[0214] 优选地,在一种或多种式(VI)的N-酰基葡萄糖胺中,Rc是甲基。

[0215] 在一种或多种式(VI)的N-酰基葡萄糖胺中,Rb优选为具有11至17个碳原子的直链或支链饱和烷基,或具有一个或多个双键和11至17个碳原子的直链或支链不饱和烯基。

[0216] 更优选地,在一种或多种式(VI)的N-酰基葡萄糖胺中,Rb是具有15至17个碳原子的直链或支链饱和烷基,或具有一个或多个双键和15至17个碳原子的直链或支链不饱和烯基。

[0217] 在本发明的优选实施方案中,50重量%或更高,更优选60至99重量%,甚至更优选70至98重量%的一种或多种式(VI)的N-酰基葡萄糖胺中的Rb基团是具有17个碳原子的直链或支链饱和烷基。

[0218] 在本发明的进一步优选实施方案中,0.1至50重量%,更优选0.5至40重量%,甚至更优选1.0至30重量%的一种或多种式(VI)的N-酰基葡萄糖胺中的Rb基团是具有15个碳原子的直链或支链饱和烷基。

[0219] 在本发明的进一步优选实施方案中,50重量%或更高的一种或多种式(VI)的N-酰基葡萄糖胺中的Rb基团是有一个或多个双键的直链或支链不饱和烯基。

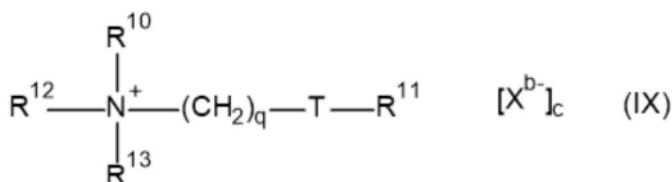
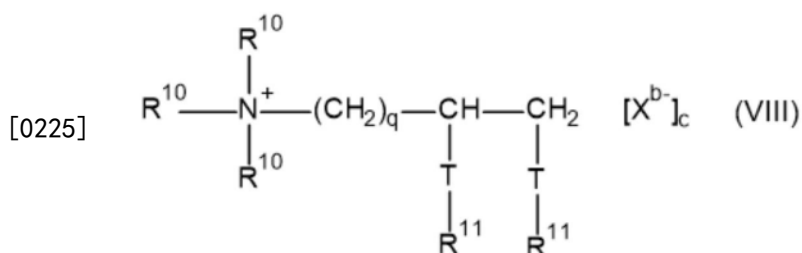
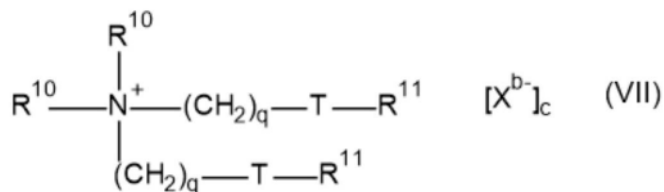
[0220] 在本发明的特别优选的实施方案中,50重量%或更高,更优选80重量%或更高,甚至更优选90重量%或更高的式(VI)的一种或多种N-酰基葡萄糖胺中的基团Rb是有一个或多个双键和17个碳原子的直链或支链烯基。

[0221] 特别优选地,在一种或多种式(VI)的N-酰基葡萄糖胺中,Rb是直链基团。

[0222] 在本发明的另一个优选实施方案中,在一种或多种式(VI)的N-酰基葡萄糖胺中,RbCO衍生自月桂酸、棕榈酸、硬脂酸、油酸、亚油酸或亚麻酸。在本发明的更优选的实施方案中,在一种或多种式(VI)的N-酰基葡萄糖胺中,RbCO衍生自硬脂酸、油酸、亚油酸或亚麻酸。在本发明的甚至更优选的实施方案中,在一种或多种式(VI)的N-酰基葡萄糖胺中,RbCO衍生自油酸、亚油酸或亚麻酸,并且在本发明特别优选的实施方案中,在式(VI)的一种或多种N-酰基葡萄糖胺中,RbCO衍生自油酸。

[0223] 根据本发明的洗涤剂组合物优选以0.1至15重量%的量包含组分Z5)的所述一种或多种表面活性剂,更优选0.2至10重量%的量,甚至更优选0.2至5重量%的量,基于根据本发明的用于机器洗碗的洗涤剂组合物的总重量计。

[0224] 可以代替本文提及的其它表面活性剂或与本文提及的其他表面活性剂一起使用的组分Z5)的合适的阳离子表面活性剂例如是式(VII)、(VIII)和/或(IX)的表面活性剂,



[0226] 其中

[0227] 每个 R^{10} 基团独立地选自具有1至6个碳原子的直链或支链,优选直链的饱和烷基,具有一个或多个双键和2至6个碳原子的直链或支链的,优选直链的不饱和烯基,和具有1至6个碳原子的直链或支链的,优选直链的羟烷基;

[0228] 每个 R^{11} 基团独立地选自具有8至28个碳原子的直链或支链饱和烷基,具有一个或多个双键和8至28个碳原子的直链或支链的不饱和烯基;

[0229] R^{12} 与 R^{10} 相同或是 $(\text{CH}_2)_n-\text{T}-\text{R}^{11}$;

[0230] R^{13} 与 R^{10} 、 R^{11} 相同或是 $(\text{CH}_2)_n-\text{T}-\text{R}^{11}$;

[0231] T选自 $-\text{CH}_2-$ 、 $-\text{O}-\text{CO}-$ 或 $-\text{CO}-\text{O}-$;

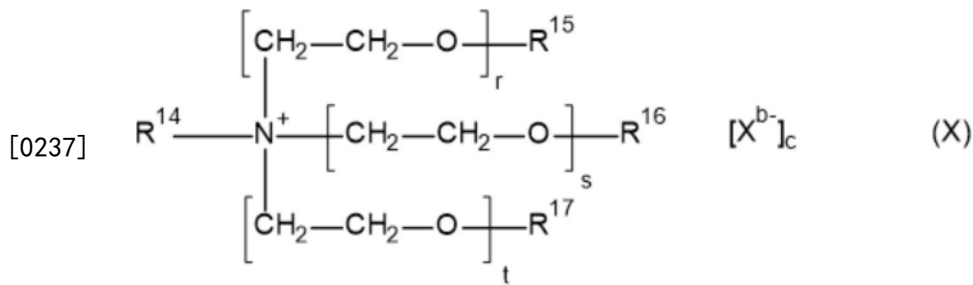
[0232] q是0至5的整数;

[0233] X是具有电荷 b^- 的无机或有机阴离子;

[0234] b是1至4的数;和

[0235] c是数值为 $1/b$ 的数。

[0236] 适合作为本发明洗涤剂组合物的组分Z5)的其它阳离子表面活性剂是式(X)的化合物,



[0238] 其中

[0239] R^{14} 是具有1至6个碳原子的直链或支链,优选直链的饱和烷基;

[0240] R^{15} 、 R^{16} 和 R^{17} 相同或不同并且独立地选自氢、具有1至18个碳原子的直链或支链饱和烷基、具有一个或多个双键和2至18个碳原子的直链或支链不饱和烯基和 $-\text{CO}-\text{R}^{18}$;

[0241] R^{18} 是具有7至19个碳原子的直链或支链饱和烷基,或具有一个或多个双键和7至19个碳原子的直链或支链不饱和烯基;

[0242] r 、 s 和 t 相同或不同并且独立地是0至50的数;

[0243] X 是具有电荷 b^- 的无机或有机阴离子;

[0244] b 是1至4的数;和

[0245] c 是数值为 $1/b$ 的数;

[0246] 条件是 R^{15} 、 R^{16} 和 R^{17} 中的至少一个基团是与乙氧基的氧原子形成酯结构部分的 $-\text{CO}-\text{R}^{18}$;

[0247] $r+s+t$ 的和是1至70的数;和

[0248] 如果 r 、 s 和/或 t 中的一个或多个为0,则相应的基团 R^{15} 、 R^{16} 和/或 R^{17} 为具有1至18个碳原子的直链或支链饱和烷基,或具有2至18个碳原子的直链或支链不饱和烯基。

[0249] 优选可用作组分Z5)的两性离子表面活性剂选自 C_8 至 C_{18} ,优选 C_{12} 至 C_{18} 的胺氧化物和磺基和羟基甜菜碱,例如N-烷基-N,N-二甲基氨基-1-丙磺酸盐,其中烷基可以是 C_9 至 C_{18} ,优选 C_{10} 至 C_{14} 。

[0250] 优选可用作组分Z5)的阴离子表面活性剂选自乙氧基化度大于3,更优选4至10,甚至更优选6至8并且烷基链长度在 C_8 至 C_{16} ,优选 C_{11} 至 C_{15} 的范围内的烷基乙氧基硫酸盐。此外,已经发现,当支化出现在中间并且平均总链长为10至18(优选12至16)、侧链长度为2至4个碳原子时,支链烷基羧酸盐对于本发明的目的是有用的。其实例是2-丁基辛酸。阴离子表面活性剂通常是在钙存在下具有良好溶解度的类型。此外,烷基(聚乙氧基)硫酸盐(AES)、烷基苯磺酸盐和短链 C_6 - C_{10} -烷基硫酸盐和磺酸盐属于这种阴离子表面活性剂。已经表明,直链脂肪酸由于其对钙的敏感性而是无效的。

[0251] 在优选的实施方案中,根据本发明的用于机器洗碗的洗涤剂组合物以少于6重量%,优选少于4重量%,更优选少于2重量%,甚至更优选少于1重量%的量包含组分Z5)的阳离子和/或两性离子表面活性剂。

[0252] 合适的组分Z6)的聚合物包括洗涤或清洁活性聚合物,例如清洗助剂聚合物和/或起软化剂作用的聚合物。通常,根据本发明的用于机器洗碗的洗涤剂组合物可以包括作为组分Z6)的聚合物的非离子、阳离子、阴离子和/或两性聚合物。

[0253] 在本发明的上下文中,阳离子聚合物是在聚合物分子中带有正电荷的聚合物。这可以例如通过存在于聚合物链中的(烷基)铵基团或其他带正电荷的基团来实现。特别优选

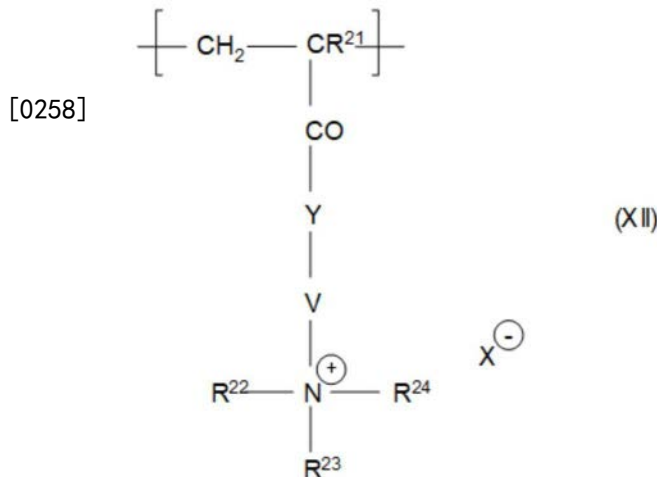
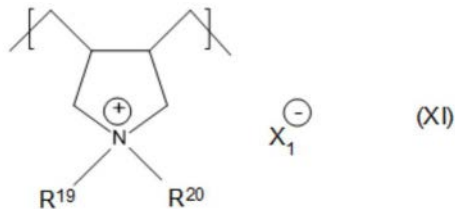
的阳离子聚合物来自季铵化纤维素衍生物、具有季铵基团的聚硅氧烷、阳离子瓜尔胶(guar)衍生物、聚合物二甲基二烯丙基铵盐及它们与丙烯酸和甲基丙烯酸的酰胺和酯的共聚物、乙烯基吡咯烷酮与二烷基氨基丙烯酸酯和甲基丙烯酸酯的季铵化衍生物的共聚物, 乙烯基吡咯烷酮-甲基咪唑啉鎓氯化物(methoimidazolium chloride)共聚物、季铵化聚乙烯醇或INCI名称为聚季铵盐(polyquaternium)2、聚季铵盐17、聚季铵盐18和聚季铵盐27的聚合物。

[0254] 如果将阳离子聚合物用于组分Z6)中,它们特别优选为包含聚环氧烷基团和季氮原子的共聚物。更优选组分Z6)的阳离子聚合物是包含以下单元的共聚物:

[0255] 0.1至99.9mol%,优选20.0至80.0mol%,更优选22.0至77.6mol%的一种或多种阳离子结构单元(D);和

[0256] 0.1至99.9mol-%,优选0.4至20.0mol%,更优选0.5至4.4mol%的一种或多种大分子单体结构单元(E),

[0257] 其中所述一种或多种阳离子结构单元(D)由以下通式(XI)和/或(XII)代表:



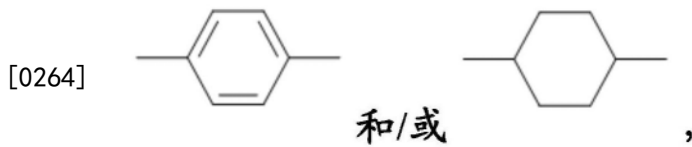
[0259] 其中

[0260] R^{19} 和 R^{21} 相同或不同并且独立地选自氢和/或甲基;

[0261] R^{20} 、 R^{22} 、 R^{23} 和 R^{24} 相同或不同并且独立地选自氢、具有1至20个、优选1至4个碳原子的脂族烃残基,具有5至20、优选5至8个碳原子的环脂族烃残基,具有6至14个碳原子的芳基,和/或聚乙二醇(PEG),优选相同或不同并且独立地选自氢和/或甲基,特别优选甲基;

[0262] Y相同或不同并且选自氧、NH和/或 NR^{22} ,

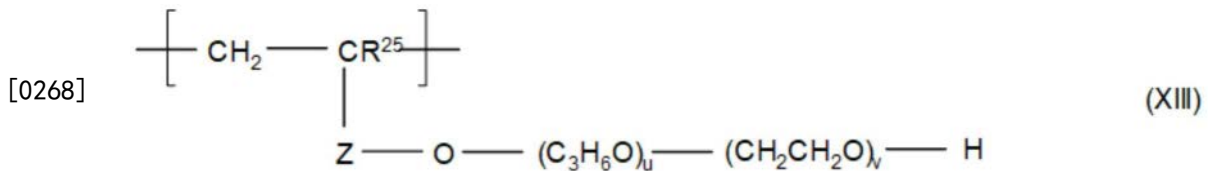
[0263] V相同或不同并且选自 $-(CH_2)_x-$,



[0265] x”相同或不同并且是从1到6的数;

[0266] X和X₁相同或不同并且独立地选自卤素原子、C₁至C₄烷基硫酸根和/或C₁至C₄烷基磺酸根;和

[0267] 所述一个或多个大分子单体结构单元(E)由以下通式(XIII)代表:



[0269] 其中

[0270] R²⁵相同或不同,并且是H和/或甲基;

[0271] Z相同或不同并且是C=O和/或O(CH₂)₄,优选O(CH₂)₄,

[0272] u是摩尔平均为0至7的数,优选0至6;和

[0273] v是摩尔平均为1至150的数,优选11至150,更优选12至150。

[0274] 在本发明的上下文中,两性聚合物在聚合物链中除了带正电荷的基团外,还有带负电荷的基团或单体单元。这些带负电荷的基团或单体单元可以衍生自例如羧酸、磺酸或膦酸。

[0275] 优选可用于本发明的洗涤剂组合物的组分Z6)中的两性聚合物选自烷基丙烯酰胺/丙烯酸-共聚物、烷基丙烯酰胺/甲基丙烯酸共聚物、烷基丙烯酰胺/甲基甲基丙烯酸共聚物、烷基丙烯酰胺/丙烯酸/烷基氨基烷基(甲基)丙烯酸共聚物、烷基丙烯酰胺/甲基丙烯酸/烷基氨基烷基(甲基)丙烯酸共聚物、烷基丙烯酰胺/甲基甲基丙烯酸/烷基氨基烷基(甲基)丙烯酸共聚物、烷基丙烯酰胺/甲基丙烯酸烷基酯/甲基丙烯酸烷基氨基乙基酯/甲基丙烯酸烷基酯共聚物,和不饱和羧酸的共聚物,阳离子衍生化的不饱和羧酸和任选其他离子或非离子化单体。

[0276] 进一步优选可用的两性聚合物选自丙烯酰氨基烷基-三烷基氯化铵/丙烯酸共聚物及其碱金属或铵盐,丙烯酰氨基烷基-三三烷基氯化铵/甲基丙烯酸共聚物及其碱金属或铵盐,以及甲基丙烯酰基乙基甜菜碱(metaine)/甲基丙烯酸酯共聚物。

[0277] 如果根据本发明的用于机器洗碗的洗涤剂组合物在组分Z6)中含有阳离子和/或两性聚合物,这些聚合物优选以基于洗涤剂组合物的总重量计0.01至10重量%的量存在。在本发明的上下文中,优选的是那些洗涤剂组合物,其中基于洗涤剂组合物的总重量,阳离子和/或两性聚合物的重量分数为0.01至8重量%,优选0.01至4重量%,更优选0.01至2重量%,甚至更优选0.01至1重量%。

[0278] 可用于本发明的用于机器洗碗的洗涤剂组合物的组分Z6)中的另一类优选可用聚合物是烷氧基化的聚亚烷基亚胺。烷氧基化的聚亚烷基亚胺具有聚亚烷基亚胺骨架和烷氧基链。优选地,所述聚亚烷基亚胺是聚亚乙基亚胺。更优选地,所述烷氧基化的聚亚烷基亚胺不是季铵化的。

[0279] 如果洗涤剂组合物在组分Z6)中包含烷氧基化的聚亚烷基亚胺,所述组合物优选

包含基于洗涤剂组合物的总重量计1%至10重量%，更优选1%至8重量%的烷氧基化的聚亚烷基胺。

[0280] 优选地，组分Z6)中使用的烷氧基化的聚亚烷基胺包含

[0281] 0.5至40重量%，更优选1至30重量%，甚至更优选2至20重量%的聚亚烷基胺骨架，和

[0282] 60至99重量%，更优选60至95重量%，甚至更优选60至90重量%的烷氧基链。

[0283] 优选地，所述烷氧基链具有平均约1至约50，更优选约2至约40，甚至更优选约3至约30，特别优选约3至约20，尤其是约4至约15个烷氧基单元，其优选为乙氧基单元。在用于组分Z6)中的其它合适的烷氧基化的聚亚烷基胺中，所述烷氧基链具有平均约0至30，更优选约1至约12，甚至更优选约1至约10，特别优选约1至约8个丙氧基单元。尤其优选的是烷氧基化的聚亚乙基胺，其中所述烷氧基链包含乙氧基和丙氧基链的组合，特别是包含4至20个乙氧基单元和0至6个丙氧基单元的链的聚亚乙基胺。

[0284] 优选地，所述烷氧基化的聚亚烷基胺由烷氧基化获得，其中起始聚亚烷基胺的重均分子量为约100至约60,000，优选约200至约40,000，更优选为约300至约10,000g/mol。在优选的实施方案中，将重均分子量为600g/mol且每NH基团带有20个EO基团的乙氧基化的聚亚乙基胺用作所述烷氧基化聚亚烷基胺。

[0285] 本发明洗涤剂组合物的组分Z6)中可用的其它合适的聚亚烷基胺包括具有以下通式结构的化合物： $\text{双}((\text{C}_2\text{H}_5\text{O})_n(\text{C}_2\text{H}_4\text{O})_n)(\text{CH}_3)-\text{N}^+-\text{C}_x\text{H}_{2x}-\text{N}^+(\text{CH}_3)-\text{双}((\text{C}_2\text{H}_5\text{O})_n(\text{C}_2\text{H}_4\text{O})_n)$ ，其中n为20至30的数，x为3至8的数，或其硫酸化或磺化的变体。

[0286] 一种或多种其他的添加剂Z7) 优选选自螯合剂、玻璃缓蚀剂、水、有机溶剂、增稠剂、起泡抑制剂、着色粒子、银保护剂、防止银失去光泽的试剂、缓蚀剂、着色剂、填料、杀菌剂、水溶助剂、抗氧化剂、酶稳定剂、芳香剂、增溶剂、载体、加工助剂、颜料和pH调节剂。

[0287] 玻璃缓蚀剂可以防止雾度、条纹和划痕的发生，但也可以防止机器清洁玻璃的玻璃表面的彩虹色(iridescence)。优选的玻璃缓蚀剂尤其是镁、钴和锌盐以及镁、钴和锌络合物。

[0288] 蛋白质和/或酶，例如Z2)中的那些，可能对损伤特别敏感，例如储存过程中的失活、变性或降解(例如通过物理影响、氧化或蛋白水解断裂)。在蛋白质和/或酶的微生物恢复的情况下，特别优选抑制蛋白水解，特别是如果根据本发明的自动洗碗机的洗涤剂也含有蛋白酶。因此，根据本发明的用于机器洗碗的洗涤剂组合物可以含有酶稳定剂。

[0289] 通常，基于洗涤剂组合物的总重量，这种洗涤剂组合物含有0.1至12重量%，优选0.2至10重量%，更优选0.5至8重量%的这种酶稳定剂。

[0290] 根据本发明的洗涤剂组合物的清洁性能可以通过添加有机溶剂来改善。因此，根据本发明的洗涤剂组合物可以含有至少一种有机溶剂。根据本发明的液体机器洗碗洗涤剂组合物可以以0.2至15重量%的量，更优选0.5至12重量%的量，甚至更优选1.0至10重量%的量含有至少一种有机溶剂，基于洗涤剂组合物的总重量计。

[0291] 这些有机溶剂例如是一元醇、二元醇、三元醇、多元醇、醚、酯和/或酰胺。特别优选水溶性的有机溶剂。本申请意义上的“水溶性”溶剂是在室温下与水可完全混溶(即没有混溶性间隙)的溶剂。来自有机胺和/或烷醇胺类的有机溶剂在清洁性能方面是有效的，特别是在可漂白污垢的清洁性能方面，尤其是在茶渍方面。

[0292] 为了达到根据本发明的液体洗涤剂组合物的希望粘度,可以向此组合中加入增稠剂。在根据本发明的用于机器洗碗的洗涤剂组合中,可以使用通常用于机器洗碗的洗涤剂组合中的增稠剂。

[0293] 有利地,基于根据本发明的液体洗涤剂组合物的总重量,本发明的液体洗涤剂组合优选以0.1至8重量%,更优选为0.2至6重量%,甚至更优选为0.4至4重量%的量含有一种或多种增稠剂。

[0294] 起泡抑制剂、着色粒子、银保护剂、防止银失去光泽的试剂、缓蚀剂、着色剂、填料、杀菌剂、水溶助剂、抗氧化剂、酶稳定剂、芳香剂、增溶剂、载体、加工助剂、颜料和pH调节剂可以选自通常用于机器洗碗的洗涤剂组合中的相应物质。

[0295] 特别优选地,基于洗涤剂组合物的总重量计,根据本发明的用于机器洗碗的洗涤剂组合包含

[0296] Z1) 0.1至15重量%的组分Z1),

[0297] Z2) 1×10^{-6} 至5重量%的组分Z2),

[0298] Z3) 2至80重量%的组分Z3),

[0299] Z4) 1至40重量%的组分Z4),

[0300] Z5) 0至15重量%的组分Z5),

[0301] Z6) 0至10重量%的组分Z6), 和

[0302] Z7) 0至70重量%的组分Z7)。

[0303] 更优选地,基于洗涤剂组合物的总重量计,根据本发明的用于机器洗碗的洗涤剂组合包含

[0304] Z1) 0.1至10重量%的组分Z1),

[0305] Z2) 1×10^{-5} 至3重量%的组分Z2),

[0306] Z3) 30至80重量%的组分Z3),

[0307] Z4) 0.5至30重量%的组分Z4),

[0308] Z5) 0至15重量%的组分Z5),

[0309] Z6) 0至10重量%的组分Z6), 和

[0310] Z7) 0至40重量%的组分Z7)。

[0311] 最优选地,基于洗涤剂组合物的总重量计,根据本发明的用于机器洗碗的洗涤剂组合包含

[0312] Z1) 0.1至5重量%的组分Z1),

[0313] Z2) 1×10^{-4} 至2重量%的组分Z2),

[0314] Z3) 40至75重量%, 优选50-75重量%的组分Z3),

[0315] Z4) 3至25重量%的组分Z4),

[0316] Z5) 0至15重量%的组分Z5),

[0317] Z6) 0至10重量%的组分Z6), 和

[0318] Z7) 0至30重量%的组分Z7)。

[0319] 在进一步优选的实施方案中,根据本发明的洗涤剂组合不含磷酸盐/酯基助洗剂,更优选根据本发明的洗涤剂组合不含有磷酸盐/酯,即它们是无磷酸盐/酯的。

[0320] 根据本发明的用于机器洗碗的洗涤剂组合可以以固体或液体形式以及作为固

体和液体形式的组合来制备。

[0321] 优选在20℃下为固体的根据本发明的洗涤剂组合物。粉末、颗粒剂、挤出物或压块(compactate),特别是单相或多相形式的片剂,特别适合为固体形式。片剂是为了单剂量应用配制的。基于根据本发明的洗涤剂组合物的总重量计,根据本发明的固体组合物优选含有小于20重量%的水,更优选0.1至20重量%的水,甚至更优选0.5至5重量%。在本发明的另一个优选实施方案中,用于机器洗碗的洗涤剂组合物是无水的。

[0322] 在本发明的特别优选的实施方案中,用于机器洗碗的固体洗涤剂组合物是片剂的形式。

[0323] 还优选如下根据本发明的用于机器洗碗的洗涤剂组合物,其包含组分Z1)式(I)的表面活性剂和一种或多种组分Z2)至Z7),并且被包封在水溶性箔(foil)中,优选含有聚乙烯醇的箔中。

[0324] 本发明的上下文中,术语“水溶性箔”是指包含基于所述箔的重量计重量分数为至少90重量%的水溶性聚合物、共聚物或其混合物的箔。在本发明的上下文中,水溶性聚合物是在25℃下可溶于水至大于2.5重量%的量的聚合物,基于水的量计。

[0325] 水溶性箔的优选材料至少部分地由选自以下的物质构成:聚乙烯醇、缩醛化聚乙烯醇、聚乙烯吡咯烷酮、明胶、被硫酸盐、碳酸盐和/或柠檬酸盐取代的聚乙烯醇、聚环氧烷如聚环氧乙烷、丙烯酰胺、纤维素酯、纤维素醚、纤维素酰胺、纤维素、聚乙酸乙烯酯、聚羧酸及它们的盐、聚氨基酸或肽、丙烯酰胺和(甲基)丙烯酸的共聚物、多糖如淀粉或瓜尔胶衍生物,以及INCI名称为聚季铵盐2、聚季铵盐17、聚季铵盐18和聚季铵盐27的化合物。在特别优选的实施方案中,水溶性箔的材料包含聚乙烯醇。

[0326] 在本发明的进一步优选实施方案中,水溶性箔的材料包含不同物质的混合物,如共聚物。这种混合物使得能够调节所述箔和由其形成的容器的机械性能,并且可以影响水溶解性的程度。优选地,所述水溶性箔含有至少一种聚乙烯醇和/或至少一种聚乙烯醇共聚物。

[0327] 在进一步优选的实施方案中,本发明的洗涤剂组合物在20℃下为液体。液体配制剂(优选基于水和/或有机溶剂)可以以经增稠的形式提供,如凝胶。胶囊(cap)特别适用于单相或多相形式的液体配制剂。优选地,基于根据本发明的用于机器洗碗的液体洗涤剂组合物的总重量计,根据本发明的用于机器洗碗的液体洗涤剂组合物含有至多60重量%的水,更优选10至60重量%的水,甚至更优选25至60重量%的水。

[0328] 在特别优选的实施方案中,根据本发明的用于机器洗碗的洗涤剂组合物以粉末、片剂、凝胶、凝珠(pod)、胶囊的形式提供,或者作为液体清洗助剂提供。

[0329] 本发明的再另一个方面是在洗碗机中清洁餐具的方法,其中在洗碗机中用含水碱性组合物处理被污染的餐具,所述含水碱性组合物包含根据本发明的用于机器洗碗的洗涤剂组合物。

[0330] 在此清洁餐具的方法中,碱性水溶液的pH值优选为8或以上,更优选9或以上。在特别优选的实施方案中,碱性水溶液的pH为8至13。在特别更优选的实施方案中,碱性水溶液的pH为9至12。

[0331] 下面通过实施例和权利要求书更详细地解释本发明。除非在实施例中另有明确说明,实施例中的百分比应理解为重量百分比(重量%)。

具体实施方式

[0332] 实施例

[0333] 实施例1:

[0334] 制备乙酰丙酸(LVA)月桂醇乙氧基化物酯-C12/14(E0)5LVA。

[0335] 在氮气气氛下,向配备有机械搅拌器、Dean-Stark接收器和N₂入口的100mL三颈烧瓶中装入64.6克(0.160mol)月桂醇乙氧基化物(月桂醇+5mol环氧乙烷(E0)),Clariant Produkte Deutschland GmbH)和18.6克乙酰丙酸(0.155mol,97%纯度)。加入0.66克磷酸(0.0040mol,在水中50%),并将混合物加热至180℃,从平衡物中蒸馏出缩合水。约32小时后,以淡黄色透明液体形式获得乙酰丙酸酯(酸值为4.6mgKOH/g,皂化值为120.3mgKOH/g)。

[0336] 实施例2:

[0337] 制备乙酰丙酸月桂醇乙氧基化物酯-C12/14(E0)8LVA。

[0338] 在氮气气氛下,向配备有机械搅拌器、Dean-Stark接收器和N₂入口的100mL三颈烧瓶中装入70.0克(0.133mol)月桂醇乙氧基化物(月桂醇+8molE0,Clariant Produkte Deutschland GmbH)和14.4克乙酰丙酸(0.124mol,97%纯度)。加入0.41克磷酸(0.0035mol,在水中50%),并将混合物加热至180℃,从平衡物中蒸馏出缩合水。约32小时后,以淡黄色透明液体形式获得乙酰丙酸酯(酸值为4.6mgKOH/g,皂化值为95.4mgKOH/g)。

[0339] 实施例3:

[0340] 乙酰丙酸油醇乙氧基化物酯-油基(E0)6LVA的制备。

[0341] 在氮气气氛下,向配备有机械搅拌器、Dean-Stark接收器和N₂入口的100mL三颈烧瓶中装入67.2克(0.129mol)油醇乙氧基化物(油醇+5molE0,Clariant Produkte Deutschland GmbH)和15.0克乙酰丙酸(0.125mol,97%纯度)。加入0.38克磷酸(0.0033mol,在水中50%),并将混合物加热至180℃,从平衡物中蒸馏出缩合水。约35小时后,以浅黄色轻微浑浊的液体形式获得乙酰丙酸酯(酸值:3.3mgKOH/g,皂化值:89.1mgKOH/g)。

[0342] 实施例4:

[0343] 乙酰丙酸油醇乙氧基化物酯-油基(E0)10LVA的制备。

[0344] 在氮气气氛下,向配备有机械搅拌器、Dean-Stark接收器和N₂入口的100mL三颈烧瓶中装入70.0g(0.096mol)油醇乙氧基化物(油醇+10molE0,Clariant Produkte Deutschland GmbH)和10.8g乙酰丙酸(0.093mol,97%纯度)。加入0.29克磷酸(0.0029mol,在水中50%),并将混合物加热至180℃,从平衡物中蒸馏出缩合水。约35小时后,以淡黄色透明液体形式获得乙酰丙酸酯(酸值为3.8mgKOH/g,皂化值为70.5mgKOH/g)。

[0345] 实施例5:

[0346] 乙酰丙酸椰油醇乙氧基化物酯-椰油基(E0)5LVA的制备。

[0347] 在氮气气氛下,向配备有机械搅拌器、Dean-Stark接收器和N₂入口的100mL三颈烧瓶中装入58.2克(0.140mol) **Genapol**[®] C 050(乙氧基化椰油醇,Clariant Produkte Deutschland GmbH)和16.3克乙酰丙酸(0.136mol,97%纯度)。加入0.57克磷酸(0.0035mol,在水中50%),并将混合物加热至180℃,从平衡物中蒸馏出缩合水。约30小时后,以99%的收率、以浅黄色透明液体形式获得乙酰丙酸酯(酸值:2.9mgKOH/g,皂化值:118.4)。

[0348] 实施例6:

[0349] 乙酰丙酸椰油醇乙氧基化物酯-椰油基 (EO) 5LVA的替代制备方法。

[0350] 在氮气气氛下,向配备有磁力搅拌器、Dean-Stark接收器、真空和N₂入口的250mL三颈烧瓶中装入145.5克(0.35mol) Genapol C050 (乙氧基化脂肪醇,Clariant Produkte Deutschland GmbH) 和53.1克乙酰丙酸甲酯(0.40mol,98%纯度)。加入0.04克丁醇钛(IV)(200ppm),并将混合物加热至130℃,随后施加真空(250毫巴)。约16小时后,压力降至30毫巴,以蒸馏出过量的乙酰丙酸甲酯。以棕色透明液体形式获得乙酰丙酸Genapol C 050酯(皂化值为116.1mgKOH/g)。

[0351] 实施例7:

[0352] 用于机器洗碗的洗涤剂组合物的清洗辅助性能

[0353] 研究了根据本发明的洗涤剂组合物F4至F6的清洗辅助性能。作为对比实施例,测试对比洗涤剂组合物F1(不含表面活性剂)、F2和F3(含不同标准EO/PO表面活性剂)的清洗辅助性能。

[0354] 测试条件:

[0355] 洗碗机:Miele G 1222SC GSL2

[0356] 测试件餐具(8个材料组):

[0357] 12个饮水玻璃杯

[0358] 3个PP碗

[0359] 3个三聚氰胺盘

[0360] 3个黄油碟

[0361] 4把刀(不锈钢;较低品质)

[0362] 4把刀(不锈钢;较高品质)

[0363] 3个瓷盘(中等品质)

[0364] 3个瓷盘(较低品质)

[0365] 洗碗程序:程序“R50/3min/K165”

[0366] 水的硬度:21+/-1°dH

[0367] 水软化:无

[0368] 洗涤剂剂量:18g,在开始测试前加入剂量室

[0369] 污染:100g冷冻尘土(dirt),在打开剂量室后立即添加

[0370] 清洗助剂:无

[0371] 清洁循环:4

[0372] 用软化水、Neodisher A 8、柠檬酸和再次软化水处理所有的测试件餐具一次。

[0373] 评估:

[0374] 在完成洗碗循环之后,在打开洗碗机的门之后至少60分钟开始对测试件进行评估。对于每个测试,评估洗碗循环2至4次。根据以下评级进行评价:

[0375] 对于目测评级考虑的清洗助剂效果:

	斑点	集中的点状 (punctual) 残留物
	接触斑点	由测试件餐具与洗碗机零件之间的接触点产生的污渍
	条纹	清洗助剂条纹
[0376]	形成膜	均匀分布在测试件餐具上的连续膜
	形成结构化膜	分散的撕裂膜
	固体残留物	固体粉末或结晶残留物
	脂肪残留物	脂肪滴或脂肪膜的形成
	彩虹色	闪光, 彩虹色
[0377]	其他	其他效果
[0378]	目测评级标记:	
	10	完美
	9	完美至几乎不可见
	8	几乎不可见
	7	几乎不可见至可见
[0379]	6	可见
	5	可见至干扰的
	4	干扰的
	3	干扰的至不可接受
	2	不可接受
	1	绝对不可接受

[0380] 以上列出的八种清洗助剂效果的组合得出根据上述目测评级标记的从1到10的评级,其中评级1代表最差的性能,评级10代表最好的性能。对于上述材料组(玻璃、塑料、瓷器、不锈钢)中的每一种,确定洗碗循环2至4次的平均评级。然后将目测评价的平均值乘以10,以计算每个材料组的平均相应性能指数(10:最差性能;100:最佳性能)。

[0381] 组合物:

[0382] 实施例F4至F6(根据本发明)和对比实施例F1(不含表面活性剂)、F2和F3(具有不同标准的E0/P0-表面活性剂)的洗涤剂组合物如表1所示。结果也显示在表1中。

[0383] 表1:洗涤剂组合物和清洗辅助性能

实施例 组分	F1 (cp.) 重量%*)	F2 (cp.) 重量%*)	F3 (cp.) 重量%*)	F4 重量%*)	F5 重量%*)	F6 重量%*)
柠檬酸三钠二水合物	30.0	30.0	30.0	30.0	30.0	30.0
碳酸钠	35.0	35.0	35.0	35.0	35.0	35.0
硅酸钠	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0
MGDA-Na ₃	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4
碳酸氢钠	1.3	1.3	1.3	1.3	1.3	1.3
聚羧酸盐 (polycarboxylate)	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0
过碳酸钠	14.0	14.0	14.0	14.0	14.0	14.0
TAED	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0
HEDP	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5
[0384] 蛋白酶	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4
淀粉酶	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3
C12/14-(EO)8-(PO)4	-	4.0	-	-	-	-
C12/14-(EO)6-(PO)4	-	-	4.0	-	-	-
油基-(EO)6-LVA	-	-	-	4.0	-	-
油基-(EO)10-LVA	-	-	-	-	4.0	-
月桂基-(EO)8-LVA	-	-	-	-	-	4.0
硫酸钠**)	7.3	3.3	3.3	3.3	3.3	3.3
玻璃上的性能指数	26	48	58	38	51	42
塑料上的性能指数	63	61	61	58	59	60
瓷上的性能指数	54	65	69	66	73	65
不锈钢上的性能指数	47	48	54	50	63	37
所有材料上的性能指 数总和	190	222	242	212	246	204

[0385] *)根据它们的活性组分含量以重量%计加入这些成分。

[0386] **)添加硫酸钠作为填料用于洗涤剂组合物的恒定质量平衡,而不起作用并且不影响洗涤剂组合物的性能。

[0387] 与组合物F1(不含表面活性剂)相比,所有组合物F2至F6都显示出优异的清洗辅助性能。

[0388] 通过使用根据本发明的乙酰丙酸酯封端的表面活性剂(对比实施例F4至F6)作为表面活性剂成分,与组合物F2和F3(两者都含有标准的EO/PO-表面活性剂)相比,可以实现同等或甚至更好的清洗辅助性能。

[0389] 这些结果证明了乙酰丙酸酯作为自动洗碗组合物中的清洗辅助成分的适用性。

[0390] 实施例7:

[0391] 应用试验

[0392] 在根据以下配方的水性配制剂中在摇动泡沫试验中测试前述乙酰丙酸酯的起泡行为:

[0393] 在蒸馏水中0.5%重量。

[0394] 通过用磁力搅拌器搅拌使混合物均化,并确认pH在5至7范围内。小心地向100mL量筒中装入20mL溶液,使得避免形成泡沫。盖上量筒并垂直摇动十次。测量摇动过程后的时间并记录泡沫体积。在t=0分钟时观察初始泡沫体积。

[0395] 为了进行比较,评价了C12/14-(EO)6-(PO)4 (Genapol EP 2464, Clariant Produkte Deutschland GmbH) (一种商业低起泡表面活性剂和清洗助剂)的起泡。结果总结在表2中。根据本发明的乙酰丙酸酯显示出同等或更优的起泡性能,同时减少了闪现(flash)泡沫。

[0396] 表2:100mL量筒中的泡沫测量值

	活性成分(在蒸馏水中 0.5%)			
	C12/14-(EO)6-(PO)4	C12/14 (EO)5-LVA	椰油基 (EO)5-LVA	油基-(EO)6-LVA
[0397] 泡沫, 0 min	50	30	22	25
泡沫, 5 min	26	23	21	25
泡沫, 30 min	22	22	21	24
泡沫, 45 min	22	22	20	24

[0398] 如实施例所表明,根据本发明的端基封端的式(I)的表面活性剂具有良好的抑泡作用。

[0399] 此外,在通常的使用期间,即使在温和的碱性环境中,它们也足够稳定。

[0400] 与现有技术的烷基封端的非离子表面活性剂(例如,如DE 37 44525C1中所述的那种)相比,根据本发明的式(I)的端基封端的表面活性剂的生产没有伴随在Williamson醚合成中不可避免的盐的出现。

[0401] 此外,根据本发明的式(I)的表面活性剂具有良好的生物降解性和低毒性。