



(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 107429202 A

(43)申请公布日 2017.12.01

(21)申请号 201680014489.5

(74)专利代理机构 北京市中咨律师事务所  
11247

(22)申请日 2016.03.01

代理人 王丹丹 刘金辉

(30)优先权数据

15158581.7 2015.03.11 EP

(51)Int.Cl.

G11D 3/33(2006.01)

(85)PCT国际申请进入国家阶段日

2017.09.08

(86)PCT国际申请的申请数据

PCT/EP2016/054329 2016.03.01

(87)PCT国际申请的公布数据

W02016/142220 EN 2016.09.15

(71)申请人 巴斯夫欧洲公司

地址 德国路德维希港

(72)发明人 C·弗兰兹克 F·杰克尔

C·苏林

权利要求书1页 说明书17页

(54)发明名称

螯合剂的混合物以及制备所述混合物的方法

(57)摘要

本发明涉及混合物,其包含:(A)90-99.9重量%的甲基甘氨酸二乙酸(MGDA)的L-和D-对映异构体或其相应的单-、二-或三碱金属盐或单-、二-或三铵盐的混合物,所述混合物主要包含对映异构过量(ee)10-99%的相应L-对映异构体,和(B)总计0.1-10重量%的至少一种选自缬氨酸、亮氨酸、异亮氨酸和酪氨酸的氨基酸的二乙酸衍生物,其呈游离酸或相应的单-、二-或三碱金属盐或单-、二-或三铵盐形式,其中百分数相对于(A)和(B)的总和。

1. 混合物,其包含:

(A) 90-99.9重量%的甲基甘氨酸二乙酸(MGDA)的L-和D-对映异构体或其相应的单-、二-或三碱金属盐或单-、二-或三铵盐的混合物,所述混合物主要包含对映异构过量(ee) 10-99%的相应L-对映异构体,和

(B) 总计0.1-10重量%的至少一种选自缬氨酸、亮氨酸、异亮氨酸和酪氨酸的氨基酸的二乙酸衍生物,其呈游离酸或相应的单-、二-或三碱金属盐或单-、二-或三铵盐形式,其中百分数相对于(A)和(B)的总和。

2. 根据权利要求1的混合物,(A)的对映异构体选自MGDA的三钠盐。

3. 根据权利要求1或2的混合物,混合物(A)主要为L-对映异构体,其对映异构过量(ee)为12.5-85%。

4. 根据前述权利要求中任一项的混合物,其包含0.1-10重量%的一种或多种非旋光性杂质,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盐或单-、二-或三铵盐。

5. 根据前述权利要求中任一项的混合物,其中(B)选自缬氨酸对映异构体的混合物。

6. 包含43-70重量%的根据权利要求1-5中任一项的混合物的水溶液。

7. 根据权利要求6的水溶液,其中所述水溶液额外包含至少一种选自碱金属氢氧化物和碱金属碳酸盐的无机盐。

8. 制备根据权利要求1-5中任一项的混合物或根据权利要求6或7的水溶液的方法,其中所述方法包括如下步骤:

(a) 将L-丙氨酸和至少一种选自缬氨酸、亮氨酸、异亮氨酸和酪氨酸的其他氨基酸的混合物溶解在水或碱金属氢氧化物的水溶液中,

(b) 用甲醛和氢氰酸或碱金属氰化物将相应溶解的氨基酸及其相应的碱金属盐转化成相应的二腈,

(c) 在两个步骤(c1)和(c2)中使用化学计量的氢氧化物或基于每摩尔COOH和来自步骤(b)的二腈的腈基之和为1.01-1.5摩尔的过量氢氧化物将由步骤(b)得到的二腈皂化,其中步骤(c1)和(c2)在不同温度下进行。

9. 根据权利要求8的方法,其中步骤(c1)在20-80°C的温度下进行,步骤(c2)在80-200°C的温度下进行,步骤(c2)中的温度高于步骤(c1)。

10. 根据权利要求8或9的方法,其中步骤(c2)使用基于每摩尔COOH和来自步骤(b)的二腈的腈基之和为1.01-1.2摩尔的过量碱进行。

11. 根据权利要求6或7的水溶液在生产洗衣洗涤剂组合物和清洁剂用洗涤剂组合物中的用途。

12. 根据权利要求6或7的水溶液以完全或部分中和的形式在生产洗衣洗涤剂组合物或清洁剂用洗涤剂组合物中的用途,所述中和用无机酸进行。

13. 根据权利要求6或7的水溶液以完全或部分中和的形式在生产洗衣洗涤剂组合物或清洁剂用洗涤剂组合物中的用途,所述中和用有机酸进行。

## 螯合剂的混合物以及制备所述混合物的方法

[0001] 本发明涉及混合物,其包含:

[0002] (A) 90-99.9重量%的甲基甘氨酸二乙酸(MGDA)的L-和D-对映异构体或其相应的单-、二-或三碱金属盐或单-、二-或三铵盐的混合物,所述混合物主要包含对映异构过量(ee) 10-99%的相应L-对映异构体,和

[0003] (B) 总计0.1-10重量%的至少一种选自缬氨酸、亮氨酸、异亮氨酸和酪氨酸的氨基酸的二乙酸衍生物,其呈游离酸或相应的单-、二-或三碱金属盐或单-、二-或三铵盐形式,

[0004] 其中百分数相对于(A)和(B)的总和。

[0005] 螯合剂如甲基甘氨酸二乙酸(MGDA)及其相应的碱金属盐是碱土金属离子如 $\text{Ca}^{2+}$ 和 $\text{Mg}^{2+}$ 的有用螯合剂。因此,它们被推荐用于各种目的,例如洗衣洗涤剂 and 自动洗碗(ADW)配制剂,特别是用于所谓的无磷酸盐的洗衣洗涤剂和无磷酸盐的ADW配制剂。为了运输该类螯合剂,在大多数情况下,使用固体如颗粒或水溶液。

[0006] 颗粒和粉末是有用的,因为可省略运输的水量,然而大多数混合和配制过程需要额外的溶解步骤。

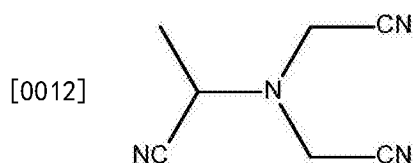
[0007] 许多工业用户希望以尽可能高度浓缩的水溶液形式获得螯合剂。所需螯合剂的浓度越低,则运输的水就越多。所述水增加了运输成本,且随后在将MGDA掺入固体产品中时必须将其移除。尽管可在室温下制备和储存约40重量%的外消旋MGDA三钠盐溶液,然而局部或暂时较冷的溶液可能导致MGDA沉淀以及由杂质成核。所述沉淀可在管道和容器中导致结垢,和/或在配制过程中导致杂质或非均一性。

[0008] 可尝试通过加入增溶剂,例如提高溶解性的聚合物或表面活性剂来提高螯合剂的溶解性。然而,许多用户希望在自己的洗涤剂配制剂方面灵活,并且他们希望避免在螯合剂中加入聚合物或表面活性添加剂。

[0009] 可考虑可提高各种螯合剂的溶解性的添加剂,然而该类添加剂不应不利地影响相应螯合剂的性质。然而,许多添加剂具有不利的影晌,或者它们限制了后续配制剂的灵活性。

[0010] 此外还发现MGDA的一些样品含有大量杂质,这可能会限制它们在诸如洗衣洗涤剂和ADW领域的适用性。该类杂质有时导致不利的着色,尤其是在低于10的pH值下,以及有时由MGDA和其他螯合剂带来的嗅觉行为,参见例如US 7,671,234的对比实施例。

[0011] US 7,671,234公开了一种改进的MGDN皂化,



[0013] 尽管US 7,671,234显示出改进,然而仍需要进一步改进着色和嗅觉行为。

[0014] WO 2012/150155公开了与外消旋MGDA相比,纯L-MGDA的溶解性改善。然而,MGDA的制备繁琐,并且要小心避免任何外消旋化。尽管合成外消旋MGDA和分离出D-异构体是很有可能的,然而该方法将导致50%或更高的产率损失。

[0015] 进一步发现外消旋MGDA对强碱如氢氧化钠显示出某种程度的不耐受性。这限制了

其在某些应用中的可用性,例如在许多情况下包含显著量的强碱如氢氧化钾或氢氧化钠的工业和机构清洁剂。

[0016] 因此,本发明的目的是提供高度浓缩的螯合剂如MGDA的水溶液,其在0-50℃的温度下是稳定的,而无需添加表面活性剂或有机聚合物。本发明的另一目的是提供对强碱如固体氢氧化钾或固体氢氧化钠显示出改善的耐受性的螯合剂。本发明的另一目的是提供一种制备在0-50℃温度下稳定的螯合剂如MGDA的高度浓缩水溶液的方法。该方法和该水溶液不应需要使用对相应螯合剂的性质具有不利影响的添加剂。特别地,不需要有机聚合物和有机酸盐来稳定该类溶液。

[0017] 因此,已发现开头所限定的混合物可转化成能解决上述问题的水溶液。开头所定义的本发明混合物显示出与MGDA的外消旋混合物相比提高的水溶性,以及与MGDA的纯L-对映异构体相比几乎相同或相同或优选提高的水溶性,然而它们更易制备。

[0018] 下文将更详细地阐述本发明混合物的组分。

[0019] 本发明的混合物包含:

[0020] (A) 90-99.9重量%,优选95-99.5重量%的甲基甘氨酸二乙酸(MGDA)的L-和D-对映异构体或其相应的单-、二-或三碱金属盐或单-、二-或三铵盐,所述混合物主要包含对映异构过量(ee) 10-99%的相应L-对映异构体,下文也称为“配位剂(A)”或“组分(A)”或简称为“(A)”,

[0021] (B) 总计0.1-10重量%,优选0.5-5重量%的选自缬氨酸、亮氨酸、异亮氨酸和酪氨酸的至少一种氨基酸的二乙酸衍生物,其呈游离酸或相应的单-、二-或三碱金属盐或单-、二-或三铵盐形式,下文也称为“配位剂(B)”或“组分(B)”或简称为“(B)”,

[0022] 其中百分数相对于(A)和(B)的总和。

[0023] 在优选的实施方案中,本发明的混合物包含90-99.9重量%,优选95-99.5重量%的甲基甘氨酸二乙酸(MGDA)的L-和D-对映异构体的混合物,和总计0.1-10重量%,优选0.5-5重量%的缬氨酸二乙酸的对映体或者在每种情况下相应单-、二-或三碱金属盐或单-、二-或三铵盐的混合物。

[0024] 本发明所用的术语“铵盐”是指具有至少一个含永久或暂时季铵化的氮原子的阳离子的盐。含至少一个永久季铵化的氮原子的阳离子的实例包括四甲基铵、四乙基铵、二甲基二乙基铵和正C<sub>10</sub>-C<sub>20</sub>烷基三甲基铵。含至少一个暂时季铵化的氮原子的阳离子的实例包括质子化的胺和氨,例如单甲基铵、二甲基铵、三甲基铵、单乙基铵、二乙基铵、三乙基铵、正C<sub>10</sub>-C<sub>20</sub>烷基二甲基铵、2-羟基乙基铵、双(2-羟乙基)铵、三(2-羟乙基)铵、N-甲基-2-羟基乙基铵、N,N-二甲基-2-羟基乙基铵,尤其是NH<sub>4</sub><sup>+</sup>。

[0025] 在本发明的一个实施方案中,组分(A)为通式(I)的分子的L-和D-对映异构体的混合物:



[0027] 其中:

[0028] x为0-0.5,优选为0-0.25,

[0029] M选自取代或未取代的铵、钾和钠及其混合物,优选为钠。

[0030] 优选的组分(A)为MGDA的三碱金属盐,例如三钾盐,甚至更优选为三钠盐。

[0031] 在本发明的一个实施方案中,组分(A)的相应L-对映异构体的对映异构过量为10-

99%，优选为12.5-85%，甚至更优选至多75%。

[0032] 在组分(A)包含两种或更多种化合物的实施方案中，ee是指组分(A)中存在的所有L-对映异构体与组分(A)中的所有D-异构体相比的对映异构过量。例如，在存在MGDA的二钠盐和三钠盐的混合物的情况下，ee是指L-MGDA二钠盐和三钠盐的总和相对于D-MGDA二钠盐和三钠盐的总和。

[0033] 对映异构过量可通过测量偏振(旋光测定)或者优选通过色谱法测定，例如借助具有手性柱的HPLC，例如使用一种或多种环糊精作为固定相。优选用固定的旋光铵盐如D-青霉素胺通过HPLC测定ee。

[0034] 组分(B)选自缬氨酸、亮氨酸、异亮氨酸和酪氨酸的至少一种氨基酸的二乙酸衍生物，其呈游离酸或相应的单-、二-或三碱金属盐或单-、二-或三铵盐形式。术语“二乙酸衍生物”是指相应氨基酸的N(CH<sub>2</sub>COO)<sub>2</sub>衍生物。

[0035] 组分(B)可作为外消旋混合物存在，或者优选呈其中L-对映异构体占主导地位，例如对映异构过量5-95%，更优选15-90%的对映异构体混合物的形式。

[0036] 组分(B)可作为游离酸或相应的盐存在，其中优选碱金属盐。在优选的实施方案中，组分(A)和组分(B)的中和度相同或大致相同。

[0037] 在本发明的一个实施方案中，组分(A)为通式(II)的分子的L-和D-对映异构体的混合物：



[0039] 其中：

[0040] x为0-0.5，优选为0-0.25，

[0041] R\*选自-CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>、-CH<sub>2</sub>-CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>、-CH(CH<sub>3</sub>)C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>、-CH<sub>2</sub>-OH、-CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>-OH和对-CH<sub>2</sub>-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-OH，

[0042] M选自取代或未取代的铵、钾和钠及其混合物，优选为钠。

[0043] 在本发明的一个实施方案中，组分(B)选自缬氨酸的三钠盐。

[0044] 在本发明的一个实施方案中，本发明的混合物可包含0.1-10重量%的一种或多种非旋光性杂质，其中至少一种杂质为选自亚氨基二乙酸、甲酸、乙醇酸、丙酸、乙酸及其相应的碱金属或单-、二-或三铵盐的至少一种杂质。

[0045] 在本发明的一个方面中，本发明的混合物可包含少于0.2重量%，优选0.01-0.1重量%的次氨基三乙酸(NTA)。

[0046] 在本发明的一个实施方案中，本发明的混合物可额外包含0.1-3重量%的谷氨酸、天冬氨酸的至少一种二乙酸衍生物，或0.1-3重量%的赖氨酸四乙酸衍生物，或0.1-3重量%的脯氨酸单乙酸盐，相对于(A)和(B)的总和。

[0047] 在本发明的一个实施方案中，本发明的混合物可包含一种或多种旋光性杂质。旋光性杂质的实例为L-羧甲基丙氨酸及其相应的单-或二碱金属盐，以及由二腈不完全皂化产生的旋光性单-或二酰胺，参见下文。旋光性杂质的另一实例为(B)的相应单羧甲基衍生物。优选地，旋光性杂质的量为0.01-1.5重量%，相对于本发明的混合物溶液。甚至更优选地，旋光性杂质的量为0.1-0.2重量%。

[0048] 在本发明的一个方面，本发明的混合物可包含少量的除碱金属或铵以外的阳离子。因此，少量，例如基于阴离子为本发明全部混合物的0.01-5mol%可具有碱土金属阳离

子如 $Mg^{2+}$ 或 $Ca^{2+}$ ,或过渡金属离子如 $Fe^{2+}$ 或 $Fe^{3+}$ 阳离子。

[0049] 本发明的混合物显示出非常好的溶解性,尤其是在水和碱金属氢氧化物水溶液中。可观察到该非常好的溶解性,例如在0-40°C的温度范围内,特别是在室温和/或在0°C和/或+10°C下。

[0050] 因此,本发明的另一方面是本发明混合物的水溶液,其包含43-70重量%,优选45-65重量%,甚至更优选48-60重量%的所述本发明混合物。下文也将该水溶液称为本发明的溶液或本发明溶液。本发明的溶液在环境温度下在加入晶种或机械应力时不显示出沉淀或结晶量。本发明的溶液不显示出任何可见的浑浊。

[0051] 在本发明的优选实施方案中,本发明的溶液不含表面活性剂。在本发明的上下文中,“不含表面活性剂”应意指表面活性剂的总含量为0.1重量%或更小,相对于本发明混合物的量。在优选的实施方案中,术语“不含表面活性剂”应分别涵盖50ppm至0.05%的浓度,ppm和%二者分别是指重量ppm或重量%,并且相对于相应的本发明总溶液。

[0052] 在本发明的优选实施方案中,本发明的溶液不含有机聚合物。在本发明的上下文中,“不含有机聚合物”应意指有机聚合物的总含量为0.1重量%或更小,相对于本发明混合物的量。在优选的实施方案中,术语“不含有机聚合物”应涵盖50ppm至0.05%的浓度,ppm和%二者分别是指重量ppm或重量%,并且相对于相应的本发明总溶液。有机聚合物还应包括有机共聚物,且应包括聚丙烯酸酯、聚乙烯亚胺和聚乙烯吡咯烷酮。在本发明的上下文中,有机(共)聚合物应具有1,000g或更高的分子量(Mw)。

[0053] 在本发明的优选实施方案中,本发明的溶液不含主要量的单-和二羧酸如乙酸、丙烯酸、马来酸、丙烯酸、己二酸、琥珀酸等的碱金属盐。就此而言,“主要量”是指超过0.5重量%的量。

[0054] 在本发明的一个实施方案中,本发明的溶液具有8-14,优选10.0-13.5的pH值。

[0055] 在本发明的一个实施方案中,本发明的溶液额外包含至少一种选自碱金属氢氧化物和碱金属碳酸盐的无机碱性盐。优选的实例为碳酸钠、碳酸钾、氢氧化钾,特别是氢氧化钠,例如0.1-1.5重量%。氢氧化钾或氢氧化钠分别可由相应的本发明溶液的制备产生。

[0056] 此外,本发明的混合物以及本发明的溶液可包含一种或多种无机非碱性盐,例如但不限于碱金属卤化物,或者优选碱金属硫酸盐,尤其是硫酸钾,或者甚至更优选硫酸钠。无机非碱性盐的含量可为0.10-1.5重量%,相对于相应的本发明混合物或相应的本发明溶液的固含量。甚至更优选地,本发明的混合物以及本发明的溶液不含显著量的无机非碱性盐,例如50ppm至0.05重量%,相对于相应的本发明混合物或相应的本发明溶液的固含量。甚至更优选地,本发明的混合物包含总计1-50重量ppm的氯化物和硫酸盐,相对于相应的本发明混合物。硫酸盐的含量可通过例如重量分析法或离子色谱法测定。

[0057] 此外,本发明的混合物以及本发明的溶液表现出有利的嗅觉行为以及非常低的着色倾向,例如储存时的黄变。

[0058] 此外,本发明的混合物以及本发明的溶液对漂白剂如过碳酸钠显示出有利的行为,并且本发明混合物的吸湿性比MGDA的外消旋混合物低。本发明的混合物比MGDA的外消旋混合物更易形成自由流动的粉末。

[0059] 此外,本发明的混合物显示出对强碱如固体氢氧化钾或固体氢氧化钠的改进的行为。当作为与固体氢氧化钾或固体氢氧化钠的混合物储存且随后在水中配制时,它们可以

配制成具有良好储存命的澄清、非混浊的溶液。

[0060] 本发明的混合物可通过将相应量的对映异构纯的L-MGDA和D-MGDA或其相应的盐与至少一种选自组分(B)的其他配位剂混合而制备。然而,对映异构纯的D-MGDA的制备繁琐,并且在本发明的上下文中已经发现了制备本发明混合物的其他方法。

[0061] 本发明的另一方面为一种制备本发明混合物的方法,下文也称为本发明的方法。本发明的方法包括如下步骤:

[0062] (a) 将L-丙氨酸和至少一种选自缬氨酸、亮氨酸、异亮氨酸和酪氨酸的其他氨基酸的混合物溶解在水或碱金属氢氧化物的水溶液中,

[0063] (b) 用甲醛和氢氰酸或碱金属氰化物将相应溶解的氨基酸及其相应的碱金属盐转化成相应的二腈,

[0064] (c) 在两个步骤(c1)和(c2)中使用化学计量的氢氧化物或基于每摩尔COOH基团和来自步骤(b)的二腈的腈基之和为1.01-1.5摩尔的过量氢氧化物将由步骤(b)得到的二腈皂化,其中步骤(c1)和(c2)在不同温度下进行。

[0065] 下文将更详细地描述本发明的方法。

[0066] 缬氨酸、亮氨酸、异亮氨酸或酪氨酸各自可以以外消旋混合物或对映异构体富集的混合物或对映异构纯的L-氨基酸的形式使用。

[0067] 在本发明方法的步骤(a)中,将L-丙氨酸和至少一种选自缬氨酸、亮氨酸、异亮氨酸和酪氨酸的其他氨基酸的混合物以纯酸或部分中和的酸形式溶解在水或碱金属氢氧化物的水溶液中。在本发明上下文中,L-丙氨酸是指具有不可检测量的D-丙氨酸的纯L-丙氨酸或L-丙氨酸与D-丙氨酸的对映异构体的混合物,其中对映异构过量为至少96%,优选至少98%。对映异构体L-丙氨酸的纯度越高,则在本发明方法的步骤(c)中外消旋化的控制就越好。

[0068] 在本发明的一个实施方案中,L-丙氨酸和至少一种选自缬氨酸、亮氨酸、异亮氨酸和酪氨酸的L-氨基酸的混合物可通过在不存在或不存在水下将该氨基酸以所需量混合而制备。

[0069] 在本发明的另一实施方案中,L-丙氨酸和至少一种选自缬氨酸、亮氨酸、异亮氨酸和酪氨酸的L-氨基酸的混合物可通过在存在至少一种或多种细菌下合成L-丙氨酸,随后破坏所述细菌并水解所述细菌的相应蛋白质残留物而获得。

[0070] 在碱金属氢氧化物中,优选氢氧化钾,甚至更优选氢氧化钠。两种或更多种不同碱金属氢氧化物的混合物也是可行的,例如氢氧化钠和氢氧化钾的混合物。

[0071] 本发明方法的步骤(a)有各种实施方法。可制备L-丙氨酸和L-丙氨酸的碱金属盐和至少一种选自缬氨酸、亮氨酸、异亮氨酸和酪氨酸的其他氨基酸的固体混合物,然后将如此获得的混合物溶解在水中,随后加入缬氨酸、亮氨酸、异亮氨酸和酪氨酸。然而,优选将L-丙氨酸在水中淤浆化,然后加入所需量的碱金属氢氧化物(作为固体或水溶液)。

[0072] 在本发明的一个实施方案中,本发明方法的步骤(a)在5-70°C,优选在15-60°C的温度下进行。在步骤(a)的实施期间,在许多情况下可观察到温度升高,尤其是当选择如下实施方案时:将L-丙氨酸和至少一种选自缬氨酸、亮氨酸、异亮氨酸和酪氨酸的其他氨基酸在水中淤浆化,且随后添加所需量的碱金属氢氧化物(呈固体或水溶液形式)。

[0073] 由步骤(a)获得L-丙氨酸和至少一种选自缬氨酸、亮氨酸、异亮氨酸和酪氨酸的其

他氨基酸和相应碱金属盐的混合物的水溶液。

[0074] 在步骤 (a) 的一个实施方案中, 获得了 10-50mol% L-丙氨酸 (游离酸) 和 50-90mol% L-丙氨酸 (碱金属盐) 以及相应比例的至少一种选自缬氨酸、亮氨酸、异亮氨酸和酪氨酸的其他氨基酸和相应盐的混合物的水溶液。特别优选 23-27mol% L-丙氨酸 (游离酸) 和 63-67mol% L-丙氨酸碱金属盐和至少一种选自缬氨酸、亮氨酸、异亮氨酸和酪氨酸的其他氨基酸的混合物。根据步骤 (a) 获得的溶液在下文中也称为“氨基酸溶液”。

[0075] 优选地, 氨基酸溶液的总固含量可为 10-35%。优选地, L-丙氨酸及其相应碱金属盐的混合物的该水溶液的 pH 值可为 6-12。

[0076] 优选地, 氨基酸溶液包含小于 0.5 重量% 的除 D-丙氨酸及其相应碱金属盐以外的杂质, 其中百分比基于水溶液的总固含量。该类潜在的杂质可为无机酸的镁盐或钙盐中的一种或多种。在本发明进一步的上下文中, 应忽略源自所用 L-丙氨酸或水的痕量杂质。

[0077] 在本发明方法的步骤 (b) 中, 通过用甲醛和氢氰酸或碱金属氰化物处理氨基酸溶液来进行双重 Strecker 合成。双重 Strecker 合成可通过将碱金属氰化物或者氢氰酸和碱金属氰化物的混合物或者优选氢氰酸和甲醛添加至氨基酸溶液中而进行。甲醛和碱金属氰化物或优选氢氰酸的所述添加可分一批或多批进行。甲醛可作为气体或者作为福尔马林溶液或者作为多聚甲醛加入。优选地, 甲醛作为 30-35 重量% 水溶液加入。

[0078] 在本发明的一个具体实施方案中, 本发明方法的步骤 (b) 在 20-80°C, 优选 35-65°C 的温度下进行。

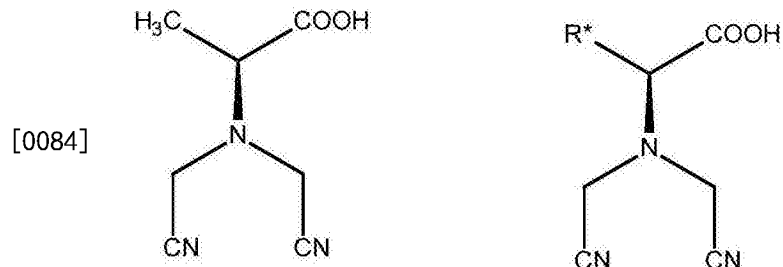
[0079] 在本发明的一个实施方案中, 本发明方法的步骤 (b) 在上述范围内的恒定温度下进行。在另一实施方案中, 本发明方法的步骤 (b) 使用温度曲线进行, 例如在 40°C 开始反应, 然后在 50°C 下搅拌反应混合物。

[0080] 在本发明的一个实施方案中, 本发明方法的步骤 (b) 在升高的压力, 例如 1.01-6 巴下进行。在另一实施方案中, 本发明方法的步骤 (b) 在常压 (1 巴) 下进行。

[0081] 在本发明的一个实施方案中, 本发明方法的步骤 (b) 在恒定的 pH 值下进行, 且添加碱或酸以保持 pH 值恒定。然而, 优选地, 在步骤 (b) 期间 pH 值降低, 并且除了任选的 HCN 之外, 不添加碱和酸。在该实施方案中, 在步骤 (b) 结束时, pH 值可降至 2-4。

[0082] 步骤 (b) 可在允许处理氢氰酸的任何类型的反应容器中进行。可使用例如烧瓶、搅拌釜反应器和两个或更多个搅拌釜反应器的级联。

[0083] 由步骤 (b) 获得下式二腈的 L-对映异构体及其相应碱金属盐的混合物的水溶液:



[0085] 也分别简称为“二腈”或“二腈的碱金属盐”。

[0086] 在步骤 (c) 中, 在不同的温度下使用化学计量的氢氧化物或基于每摩尔 COOH 和二腈的腈基之和为 1.01-1.5 摩尔, 优选 1.01-1.2 摩尔的过量氢氧化物在两个步骤 (c1) 和 (c2) 中将二腈皂化。



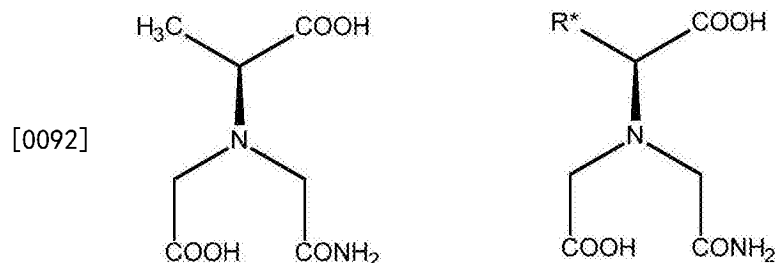
[0087] 就步骤(c)而言,不同的温度意指步骤(c1)的平均温度不同于步骤(c2)的平均温度。优选地,步骤(c1)在低于步骤(c2)的温度下进行。甚至更优选地,步骤(c2)在比步骤(c1)的平均温度高至少20°C的平均温度下进行。在一些实施方案中,步骤(c2)在比步骤(c1)的平均温度高至少100°C的平均温度下进行。就步骤(c)而言,氢氧化物是指碱金属氢氧化物,优选氢氧化钾或氢氧化钾和氢氧化钠的混合物,甚至更优选氢氧化钠。

[0088] 步骤(c1)可通过将腈(b)的溶液添加至碱金属氢氧化物水溶液中或者将碱金属氢氧化物的水溶液添加至腈(b)的溶液中而开始。在另一实施方案中,将由步骤(b)得到的溶液和碱金属氢氧化物水溶液同时添加至容器中。

[0089] 当计算在步骤(c1)中添加的氢氧化物的化学计量量时,将COOH基和来自二腈的腈基理论总量的总和乘以3,并且减去步骤(a)和任选步骤(b)中已存在的碱的量。

[0090] 步骤(c1)可在20-80°C,优选40-70°C的温度下进行。就步骤(c1)而言,“温度”是指平均温度。

[0091] 由于步骤(c1),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。所述溶液还可包含L-MGDA和相应单酰胺和/或其单或二碱金属盐。



[0093] 步骤(c2)可在80-200°C,优选175-195°C的温度下进行。就步骤(c2)而言,“温度”是指平均温度。

[0094] 在本发明的一个实施方案中,步骤(c2)的平均停留时间为5-180分钟。

[0095] 在优选的实施方案中,将步骤(c2)的较高温度区间如190-200°C与短停留时间如15-25分钟组合,或者将步骤(c2)温度区间的中间范围如175-180°C与较长的停留时间如25-60分钟组合,或者将特定温度如185°C与中间停留时间如20-45分钟组合,或者将80-110°C的温度与4-10小时的停留时间组合。

[0096] 在本发明的一个实施方案中,步骤(c1)在20-80°C的温度下进行,步骤(c2)在80-200°C的温度下进行,其中步骤(c2)的温度高于步骤(c1)。因此,步骤(c1)可在20-60°C的温度下进行,步骤(c2)可在80-200°C,优选85-120°C的温度下进行。步骤(c1)还可在60-80°C的温度下进行,步骤(c2)还可在110-200°C,优选至多190°C的温度下进行。

[0097] 步骤(c2)可在与步骤(c1)相同的反应器中进行,或者在连续方法的情况下,在不同的反应器中进行。

[0098] 在本发明的一个实施方案中,步骤(c2)用基于每摩尔腈基为1.01-1.2摩尔氢氧化物的过量碱进行。

[0099] 取决于实施步骤(c2)的反应器的类型,例如理想的活塞流反应器,平均停留时间可由停留时间代替。

[0100] 在本发明的一个实施方案中,步骤(c1)在连续搅拌釜反应器中进行,步骤(c2)在第二连续搅拌釜反应器中进行。在优选的实施方案中,步骤(c1)在连续搅拌釜反应器中进

行,步骤(c2)在活塞流反应器如管式反应器中进行。

[0101] 在本发明的一个实施方案中,本发明方法的步骤(c1)在升高的压力,例如1.05-6巴下进行。在另一实施方案中,本发明方法的步骤(c1)在常压下进行。

[0102] 特别地,在步骤(c2)在活塞流反应器中实施的实施方案中,步骤(c2)可在升高的压力,例如1.5-40巴,优选至少20巴下进行。升高的压力可借助泵或通过自生压力升高而实现。

[0103] 优选地,步骤(c1)和(c2)的压力条件以步骤(c2)在比步骤(c1)更高的压力下实施的方式组合。

[0104] 在步骤(c2)期间,发生部分外消旋化。不希望受任何理论的束缚,外消旋化可在L-MGDA的上述L-二酰胺阶段,以及在所得的配位剂的二酰胺阶段进行,其中所述配位剂选自至少一种选自缬氨酸、亮氨酸、异亮氨酸和酪氨酸的氨基酸的二乙酸衍生物。

[0105] 在本发明的一个实施方案中,本发明的方法可包括除上文所公开的步骤(a)、(b)和(c)以外的额外步骤。该类额外步骤可例如为一个或多个脱色步骤,例如使用活性炭或使用过氧化物如H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>进行。

[0106] 优选在步骤(c2)之后实施的除步骤(a)、(b)或(c)以外的另一步骤是用氮气或蒸汽汽提以除去氨。所述汽提可在90-110°C的温度下进行。通过氮气或空气汽提,可从如此获得的溶液中除去水。汽提优选在低于常压(例如650-950毫巴)的压力下进行。

[0107] 在需要本发明溶液的实施方案中,将由步骤(c2)获得的溶液冷却,并且任选通过部分除去水而浓缩。如果需要本发明混合物的干燥样品,则可通过喷雾干燥或喷雾造粒除去水。

[0108] 本发明的方法可以以间歇方法或半连续或连续方法实施。

[0109] 本发明的另一方面是本发明混合物或本发明溶液用于生产洗衣洗涤剂组合物和清洁剂用洗涤剂组合物的用途。另一方面是通过使用本发明混合物或本发明溶液来生产洗衣洗涤剂和清洁剂用洗涤剂组合物的方法。取决于是否需要以含水配制剂或干物质的形式混合,并且取决于是需要液体洗涤剂组合物还是固体洗涤剂组合物,可使用异构体的本发明水溶液或本发明混合物。混合可通过本身已知的配制步骤进行。

[0110] 特别是当与本发明的溶液混合以生产固体洗衣洗涤剂组合物或用于清洁剂的固体洗涤剂组合物时,该应用是有利的,因为这允许添加仅减少量的稍后除去的水,且由于不存在会降低洗涤剂生产商的灵活性的额外成分如聚合物、表面活性剂或盐而允许很大的灵活性。

[0111] 在本发明的一个实施方案中,本发明的水溶液可原样使用以生产洗衣洗涤剂组合物或清洁剂用洗涤剂组合物。在其他实施方案中,本发明的水溶液可以以完全或优选部分中和的形式使用以生产洗衣洗涤剂组合物或清洁剂用洗涤剂组合物。在一个实施方案中,本发明的水溶液可以以完全或优选部分中和的形式使用以生产洗衣洗涤剂组合物或清洁剂用洗涤剂组合物,其中所述中和用无机酸进行。优选的无机酸选自H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>、HCl和H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>。在其他实施方案中,本发明的水溶液可以以完全或优选部分中和的形式使用以生产洗衣洗涤剂组合物或清洁剂用洗涤剂组合物,其中所述中和用有机酸进行。优选的有机酸选自CH<sub>3</sub>SO<sub>3</sub>H、乙酸、丙酸和柠檬酸。

[0112] 在本发明的上下文中,术语“清洁剂用洗涤剂组合物”包括用于家庭护理和工业或

机构应用的清洁剂。术语“清洁剂用洗涤剂组合物”包括用于洗碗,尤其是手动洗碗和自动洗碗和器具洗涤的组合物,以及用于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、管道除垢、窗户清洁、汽车清洁(包括卡车清洁),此外还有开放式工厂清洁、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,但不是洗衣洗涤剂组合物。

[0113] 在本发明的上下文中,除非另有明确说明,就洗衣洗涤剂组合物成分而言的百分比为重量百分比,并且相对于相应洗衣洗涤剂组合物的总固含量。在本发明的上下文中,除非另有明确说明,就清洁剂用洗涤剂组合物成分而言的百分比为重量百分比,并且相对于清洁剂用洗涤剂组合物的总固含量。

[0114] 在本发明的一个实施方案中,本发明的洗衣洗涤剂组合物可包含1-30重量%的本发明混合物。百分比是相对于相应洗衣洗涤剂组合物的总固含量的。

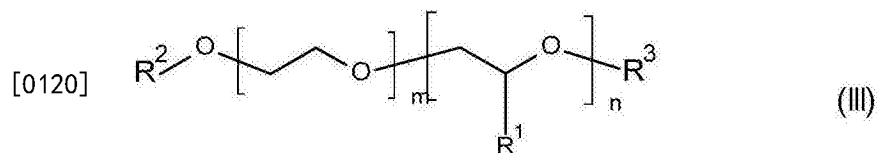
[0115] 在本发明的一个实施方案中,本发明的清洁剂用洗涤剂组合物可包含1-50重量%,优选5-40重量%,甚至更优选10-25重量%的本发明混合物。百分比是相对于相应的家用护理用洗涤剂组合物的总固含量。

[0116] 特别有利的洗衣洗涤剂组合物和清洁剂用洗涤剂组合物,尤其是用于家庭护理的洗涤剂组合物可包含除MGDA以外的一种或多种配位剂。有利的清洁剂用洗涤剂组合物和有利的洗衣洗涤剂组合物可包含除本发明混合物以外的一种或多种配位剂(在本发明的上下文中也称为螯合剂)。除本发明混合物以外的螯合剂的实例为GLDA、IDS(亚氨基二琥珀酸盐)、IDA(亚氨基二乙酸盐)、柠檬酸盐,膦酸衍生物,例如羟基乙烷-1,1-二膦酸(“HEDP”)的二钠盐,以及具有配位基团的聚合物,例如其中20-90mol%的N原子具有至少一个CH<sub>2</sub>COO<sup>-</sup>基团的聚乙烯亚胺,以及它们各自的碱金属盐,尤其是其钠盐,例如GLDA-Na<sub>4</sub>、IDS-Na<sub>4</sub>和柠檬酸三钠,以及磷酸盐如STPP(三聚磷酸钠)。由于磷酸盐会导致环境担忧这一事实,有利的清洁剂用洗涤剂组合物和有利的洗衣洗涤剂组合物优选不含磷酸盐。在本发明的上下文中,“不含磷酸盐”应理解意指通过重量法测得的磷酸盐和多磷酸盐的含量总计为10ppm至0.2重量%。

[0117] 有利的清洁剂用洗涤剂组合物和有利的洗衣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。

[0118] 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、烷基多糖苷(APG)、羟烷基混合醚和氧化胺。

[0119] 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:



[0121] 其中变量的定义如下:

[0122] R<sup>1</sup>相同或不同,并且选自氢和直链C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>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,

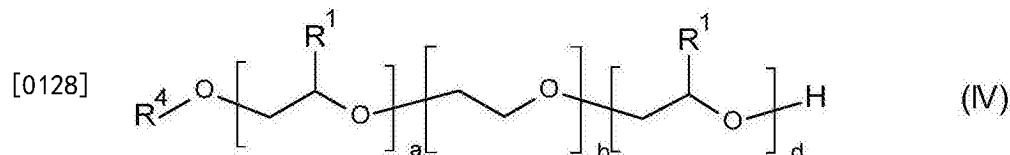
[0123] R<sup>2</sup>选自支化或直链的C<sub>8</sub>-C<sub>22</sub>烷基,例如正C<sub>8</sub>H<sub>17</sub>、正C<sub>10</sub>H<sub>21</sub>、正C<sub>12</sub>H<sub>25</sub>、正C<sub>14</sub>H<sub>29</sub>、正C<sub>16</sub>H<sub>33</sub>或正C<sub>18</sub>H<sub>37</sub>,

[0124]  $R^3$ 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,

[0125]  $m$ 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。

[0126] 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。

[0127] 烷氧基化醇的其他优选实例例如为通式(IV)的化合物:



[0129] 其中变量的定义如下:

[0130]  $R^1$ 相同或不同,并且选自氢和直链 $C_1$ - $C_6$ 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,

[0131]  $R^4$ 选自支化或直链的 $C_6$ - $C_{20}$ 烷基,特别是正 $C_8H_{17}$ 、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 $C_{18}H_{37}$ ,

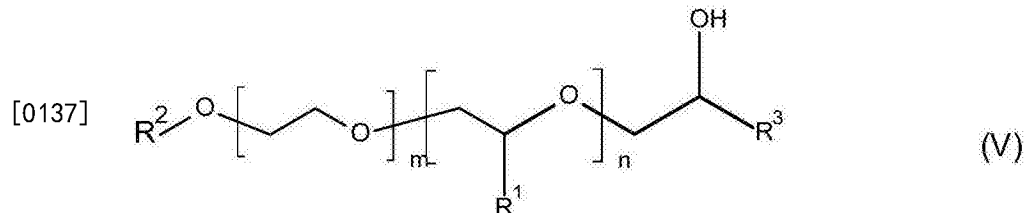
[0132]  $a$ 为0-10,优选1-6的数,

[0133]  $b$ 为1-80,优选4-20的数,

[0134]  $d$ 为0-50,优选4-25的数,

[0135]  $a+b+d$ 之和优选为5-100,甚至更优选为9-50。

[0136] 羟烷基混合醚的优选实例为通式(V)的化合物:



[0138] 其中变量的定义如下:

[0139]  $R^1$ 相同或不同,并且选自氢和直链 $C_1$ - $C_{10}$ 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,

[0140]  $R^2$ 选自支化或直链的 $C_8$ - $C_{22}$ 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 $C_{18}H_{37}$ ,

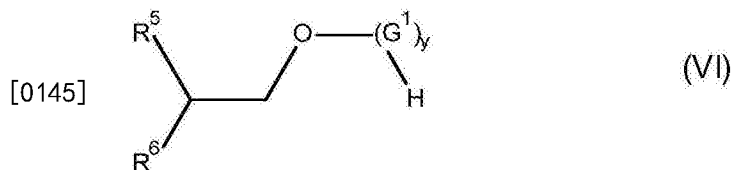
[0141]  $R^3$ 选自 $C_1$ - $C_{18}$ 烷基,甲基、乙基、正丙基、异丙基、正丁基、异丁基、仲丁基、叔丁基、正戊基、异戊基、仲戊基、新戊基、1,2-二甲基丙基、异戊基、正己基、异己基、仲己基、正庚基、正辛基、2-乙基己基、正壬基、正癸基、异癸基、正十二烷基、正十四烷基、正十六烷基和正十八烷基,

[0142] 整数 $m$ 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。

[0143] 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。

[0144] 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的脱水山梨糖醇酯。氧

化胺或烷基多糖苷,尤其是直链C<sub>4</sub>-C<sub>16</sub>烷基聚葡萄糖苷和支化的C<sub>8</sub>-C<sub>14</sub>烷基多糖苷,例如通式(VI)的化合物同样是合适的。



[0146] 其中:

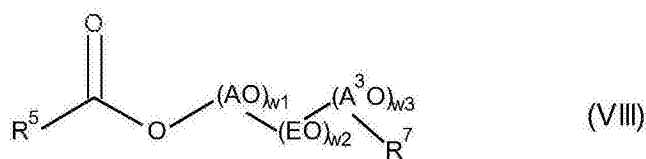
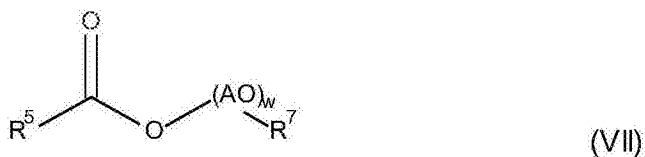
[0147] R<sup>5</sup>为C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>烷基,特别为乙基、正丙基或异丙基,

[0148] R<sup>6</sup>为-(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>-R<sup>5</sup>,

[0149] G<sup>1</sup>选自具有4-6个碳原子的单糖,尤其是选自葡萄糖和木糖,

[0150] y为1.1-4,其中y是平均数。

[0151] 非离子表面活性剂的其他实例为通式(VII)和(VIII)的化合物:



[0153] AO选自氧化乙烯、氧化丙烯和氧化丁烯,

[0154] EO为氧化乙烯,CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>-O,

[0155] R<sup>7</sup>选自支化或直链的C<sub>8</sub>-C<sub>18</sub>烷基,

[0156] A<sup>3</sup>O选自氧化丙烯和氧化丁烯,

[0157] w为15-70,优选30-50的数,

[0158] w<sub>1</sub>和w<sub>3</sub>为1-5的数,

[0159] w<sub>2</sub>为13-35的数。

[0160] 合适的其他非离子表面活性剂的概述可参见EP A 0 851 023和DE-A 198 19 187。

[0161] 也可存在两种或更多种不同非离子表面活性剂的混合物。

[0162] 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。

[0163] 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)。

[0164] 氧化胺表面活性剂的实例为通式(IX)的化合物:

[0165] R<sup>8</sup>R<sup>9</sup>R<sup>10</sup>N→O (IX)

[0166] 其中R<sup>10</sup>、R<sup>8</sup>和R<sup>9</sup>彼此独立地选自脂族、脂环族或C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub>亚烷基C<sub>10</sub>-C<sub>20</sub>烷基酰胺基结构部分。优选地，R<sup>10</sup>选自C<sub>8</sub>-C<sub>20</sub>烷基或C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub>亚烷基C<sub>10</sub>-C<sub>20</sub>烷基酰胺基，并且R<sup>8</sup>和R<sup>9</sup>均为甲基。

[0167] 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。另一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胺氧化物。

[0168] 合适的阴离子表面活性剂的实例为如下物质的碱金属盐和铵盐：C<sub>8</sub>-C<sub>18</sub>烷基硫酸、C<sub>8</sub>-C<sub>18</sub>脂肪醇聚醚硫酸、乙氧基化C<sub>4</sub>-C<sub>12</sub>烷基酚的硫酸半酯（乙氧基化：1-50摩尔氧化乙烯/mol）、C<sub>12</sub>-C<sub>18</sub>磺基脂肪酸烷基酯，例如C<sub>12</sub>-C<sub>18</sub>磺基脂肪酸甲酯，此外还有C<sub>12</sub>-C<sub>18</sub>烷基磺酸和C<sub>10</sub>-C<sub>18</sub>烷基芳基磺酸。优选上述化合物的碱金属盐，特别优选钠盐。

[0169] 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。

[0170] 优选地，洗衣洗涤剂组合物包含至少一种阴离子表面活性剂

[0171] 在本发明的一个实施方案中，洗衣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表面活性剂。

[0172] 在本发明的一个实施方案中，清洁剂用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表面活性剂。

[0173] 在优选的实施方案中，清洁剂用洗涤剂组合物，尤其是用于自动洗碗的那些不含任何阴离子表面活性剂

[0174] 清洁剂用洗涤剂组合物和洗衣洗涤剂组合物可包含至少一种漂白剂（也称为漂白试剂）。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。

[0175] 在本发明的用于硬表面清洁的固体洗涤剂组合物和本发明的固体洗衣洗涤剂组合物中，碱金属过碳酸盐，尤其是过碳酸钠优选以涂覆形式使用。该涂层可为有机的或无机的。实例为甘油、硫酸钠、硅酸盐、碳酸钠以及前述至少两种的组合，例如碳酸钠和硫酸钠的组合。

[0176] 有机过氧化物漂白剂的实例为有机过羧酸，尤其是有机过羧酸。

[0177] 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、二氯异氰尿酸钾和二氯异氰尿酸钠。

[0178] 清洁剂用洗涤剂组合物和洗衣洗涤剂组合物可包含例如3-10重量%的含氯漂白剂。

[0179] 清洁剂用洗涤剂组合物和洗衣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性过渡金属盐或过渡金属配合物，例如锰-、铁-、钴-、钕-或钼-salen配合物或羰基配合物。锰、铁、钴、钕、钼、钛、钒和铜与含氮三脚架配体的配合物以及钴-、铁-、铜-和钕-胺配合物也可用作漂白催化剂。

[0180] 清洁剂用洗涤剂组合物和洗衣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-酰亚胺如N-壬酰基琥珀酰亚胺、1,5-二乙酰基-2,2-二氧代六氢-1,3,5-三嗪（“DADHT”）或腈季铵盐（三甲基铵乙腈盐）。

[0181] 合适的漂白活化剂的其他实例为四乙酰基乙二胺（TAED）和四乙酰己二胺。

[0182] 清洁剂用洗涤剂组合物和洗衣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,这应理解为包括抑制金属腐蚀的那些化合物。合适的腐蚀抑制剂的实例为三唑类,特别是苯并三唑类、双苯并三唑类、氨基三唑类、烷基氨基三唑类,以及苯酚衍生物如氢醌、邻苯二酚、羟基氢醌、没食子酸、间苯三酚或连苯三酚。

[0183] 在本发明的一个实施方案中,清洁剂用洗涤剂组合物和洗衣洗涤剂组合物总共包含0.1-1.5重量%的腐蚀抑制剂。

[0184] 清洁剂用洗涤剂组合物和洗衣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 $\alpha$ - $\text{Na}_2\text{Si}_2\text{O}_5$ 、 $\beta$ - $\text{Na}_2\text{Si}_2\text{O}_5$ 和 $\delta$ - $\text{Na}_2\text{Si}_2\text{O}_5$ 的那些,以及脂肪酸磺酸盐、 $\alpha$ -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。

[0185] 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,例如(甲基)丙烯酸均聚物或(甲基)丙烯酸共聚物的碱金属盐。

[0186] 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,其优选具有2000-40000g/mol,优选2000-10000g/mol,特别为3000-8000g/mol的平均分子量 $M_w$ 。合适的还有共聚物聚羧酸盐,特别是丙烯酸与甲基丙烯酸和丙烯酸的那些,以及丙烯酸或甲基丙烯酸与马来酸和/或富马酸的那些,并且处于相同的分子量范围内。

[0187] 还可使用至少一种选自单烯属不饱和 $\text{C}_3$ - $\text{C}_{10}$ 单羧酸或 $\text{C}_4$ - $\text{C}_{10}$ 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。

[0188] 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, $\text{C}_{22\alpha}$ -烯烃; $\text{C}_{20}$ - $\text{C}_{24\alpha}$ -烯烃和平均每分子具有12-100个碳原子的聚异丁烯的混合物。

[0189] 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。例如可提及:烯丙基醇、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-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-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。

[0190] 此处,特别优选的含磺酸基团的单体为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、甲基烯丙基磺酸、烯丙氧基苯磺酸、甲基烯丙氧基苯磺酸、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-磺丙基酯、甲基丙烯酸2-磺乙基酯、甲基丙烯酸3-磺丙基酯、磺甲基丙烯酰胺、磺甲基甲基丙烯酰胺和所述酸的盐,例如其钠,钾或铵盐。

[0191] 特别优选的含膦酸根的单体为乙烯基膦酸及其盐。

[0192] 此外,也可使用两性聚合物作为助洗剂。

[0193] 本发明的清洁剂用洗涤剂组合物和洗衣洗涤剂组合物可包含总共例如10-70重

量%，优选至多50重量%的助洗剂。在本发明的上下文中，MGDA不计为助洗剂。

[0194] 在本发明的一个实施方案中，本发明的清洁剂用洗涤剂组合物和洗衣洗涤剂组合物可包含一种或多种共助洗剂。

[0195] 清洁剂用洗涤剂组合物和洗衣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。

[0196] 在本发明的一个实施方案中，清洁剂用洗涤剂组合物和洗衣洗涤剂组合物总共包含0.05-0.5重量%的消泡剂。

[0197] 本发明的清洁剂用洗涤剂组合物和洗衣洗涤剂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。

[0198] 在本发明的一个实施方案中，本发明的清洁剂用洗涤剂组合物和洗衣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。所述酶可例如用至少一种C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub>羧酸或C<sub>4</sub>-C<sub>10</sub>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。

[0199] 在本发明的一个实施方案中，本发明的清洁剂用洗涤剂组合物和洗衣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℃下在蒸馏水中的溶解度为0.1g/l或更小的那些锌盐。因此，在本发明的上下文中，在水中具有更高溶解度的锌盐称为水溶性锌盐。

[0200] 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<sub>2</sub>、ZnSO<sub>4</sub>、乙酸锌、柠檬酸锌、Zn(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>、Zn(CH<sub>3</sub>SO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>和没食子酸锌，优选ZnCl<sub>2</sub>、ZnSO<sub>4</sub>、乙酸锌、柠檬酸锌、Zn(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>、Zn(CH<sub>3</sub>SO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>和没食子酸锌。

[0201] 在本发明的另一实施方案中，锌盐选自ZnO、ZnO·水、Zn(OH)<sub>2</sub>和ZnCO<sub>3</sub>。优选ZnO·水。

[0202] 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。

[0203] 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。

[0204] 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ZnCl<sub>2</sub>来制备本发明的配制剂，然而这在含水环境中在8或9的pH下转化为ZnO、Zn(OH)<sub>2</sub>或ZnO·水，其可以以非配位或配位的形式存在。

[0205] 锌盐可存在于本发明的那些清洁剂用洗涤剂组合物中，其在室温下为固体，优选以颗粒形式存在，所述颗粒具有例如10nm至100μm，优选100nm至5μm的平均直径(数均)，例如通过X射线散射确定。

[0206] 锌盐可存在于在室温下为呈溶解形式的液体或者呈固体或胶体形式的家用洗涤剂组合物中。

[0207] 在本发明的一个实施方案中，清洁剂用洗涤剂组合物和洗衣洗涤剂组合物总共包含0.05-0.4重量%的锌盐，在每种情况下基于所述组合物的固含量。

[0208] 此处，锌盐的分数以锌或锌离子的形式给出。由此可计算出抗衡离子的分数。

[0209] 在本发明的一个实施方案中，本发明的清洁剂用洗涤剂组合物和洗衣洗涤剂组合物不含除锌化合物以外的重金属。在本发明的上下文中，这可理解为意指本发明的清洁剂用洗涤剂组合物和洗衣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，特别不含铁和铋的化合物。在本发明的上下文中，就重金属化合物而言的“不含”应理解为意指



不起漂白催化剂作用的重金属化合物的含量总计为0-100ppm,通过浸出法确定且基于固含量。优选地,本发明的配制剂具有低于0.05ppm的除锌以外的重金属含量,基于所述配制剂的固含量。因此不包括锌的分数。

[0210] 在本发明的上下文中,“重金属”被认为是除锌之外具有至少6g/cm<sup>3</sup>特定密度的所有金属。特别地,所述重金属为诸如铋、铁、铜、铅、锡、镍、镉和铬的金属。

[0211] 优选地,本发明的清洁剂用洗涤剂组合物和洗衣洗涤剂组合物不含可测量分数的铋化合物,即例如小于1ppm。

[0212] 在本发明的一个实施方案中,本发明的洗涤剂组合物包含一种或多种其他成分,例如香料、染料、有机溶剂、缓冲剂、片剂的崩解剂和/或酸如甲基磺酸。

[0213] 用于自动洗碗的洗涤剂组合物的优选实例可根据表1选择。

[0214] 表1:用于自动洗碗的洗涤剂组合物的实例

[0215]

所有量以g/样品计	ADW.1	ADW.2	ADW.3
本发明的混合物, ee: 30.6%	30	22.5	15
蛋白酶	2.5	2.5	2.5
淀粉酶	1	1	1
正-C <sub>18</sub> H <sub>37</sub> -O(CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> O) <sub>9</sub> H	5	5	5
聚丙烯酸M <sub>w</sub> 4000g/mol, 钠盐, 完全中和	10	10	10
过碳酸钠	10.5	10.5	10.5
TAED	4	4	4
Na <sub>2</sub> Si <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	2	2	2
Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	19.5	19.5	19.5
柠檬酸钠二水合物	15	22.5	30
HEDP	0.5	0.5	0.5
乙氧基化的聚乙烯亚胺, 20EO/NH基, M <sub>n</sub> : 30,000g/mol	任选地: 0.1	任选地: 0.1	任选地: 0.1

[0216] 本发明的洗衣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。纤维可为天然的或合成来源的,或者它们可为天然和合成纤维的混合物。天然来源的纤维的实例为棉花和羊毛。合成来源的纤维的实例为聚氨酯纤维,例如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、织物或无纺布的一部分。

[0217] 借助工作实施例进一步阐述本发明。

[0218] 一般说明:

[0219] ee值通过HPLC使用柱Chirex 3126测定;(D)-青霉胺,5μm,250•4.6mm。流动相(洗脱液)为0.5mM CuSO<sub>4</sub>水溶液。注入液:10μl,流速:1.5ml/分钟。用254nm紫外光检测。温度:20°C。运行时间为20分钟。(A)的ee值作为L和D-MGDA峰面积%之差测定。样品制备:在5ml量瓶中加入5mg测试材料,然后用洗脱液填充至刻度,然后均化。

[0220] 在每种情况下,计算的溶解度是相对于不含水合水的纯MGDA的。

[0221] I. 本发明混合物的合成

[0222] 除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。

[0223] I.1 含有L-缬氨酸双乙腈(VBAN)的部分中和的L-丙氨酸双乙腈(ABAN)溶液的合成,步骤(a.1)和(b.1)

[0224] 步骤(a.1):在室温下在1升搅拌的烧瓶中加入265g去离子水。添加其量为126.8g的L-丙氨酸(1.42mol)和8.79g的L-缬氨酸(0.08mol)。在所得淤浆中加入78.0g 50重量%氢氧化钠水溶液(0.98摩尔)。在添加结束后,将淤浆在50℃下搅拌30分钟。得到澄清溶液。

[0225] 步骤(b.1):在室温下在1.5升搅拌的烧瓶中加入100ml水。然后,在40℃下在60分钟内同时加入479g根据步骤(a.1)的溶液、308.0g 30重量%甲醛水溶液(3.08摩尔)和66.4g氰化氢(99%,2.44摩尔)。然后在40℃下在60分钟内将所得溶液与额外的16.6g氰化氢(99%,0.61摩尔)同时加入到1.5升的烧瓶中。在添加结束后,将反应混合物在40℃下再搅拌30分钟。得到含有部分中和的L-丙氨酸双乙腈(ABAN)和L-缬氨酸双乙腈的溶液。

[0226] I.2:MGDA-Na<sub>3</sub>和缬氨酸-N,N-二乙酸三钠盐VDA-Na<sub>3</sub>水溶液的合成,步骤(c.1)和(c.2)

[0227] 步骤(c.1):在1.5升搅拌的烧瓶中加入100ml水和29.2g 50重量%氢氧化钠水溶液,并加热至40℃。然后,同时滴加1,131g根据步骤(b.1)制备的溶液和260.0g 50重量%氢氧化钠水溶液。可观察到放热反应。将反应混合物在60℃下搅拌2小时。

[0228] 步骤(c.2):将根据(c.1)获得的反应混合物在94-95℃下搅拌5小时。反应混合物的颜色变成浅黄色。通过汽提连续除去反应过程中形成的NH<sub>3</sub>。通过反复加入水使反应混合物的体积保持恒定。

[0229] 得到40%重量的99%ee L-MGDA-Na<sub>3</sub>和VDA-Na<sub>3</sub>的溶液。通过以FeCl<sub>3</sub>水溶液形式的Fe(III+)滴定测得的总产率为94%。将所得水溶液浓缩至59重量%,然后在环境温度下保持稳定达至少2个月的时间。

[0230] II. 连续方法

[0231] 如上所述实施步骤(a.1)。

[0232] 在6个搅拌釜反应器的级联中连续生产约40%的本发明溶液的溶液,总体积为8.5L。使反应混合物连续通过所有6个搅拌釜反应器(STR.1至STR.6)。将要通过的最后一个搅拌釜反应器STR.6连接到管式反应器TR.7。在前三个搅拌釜反应器STR.1至STR.3中,合成了ABAN和VDN的部分中和的混合物,STR.1至STR.3在40-45℃下运行。STR.1至STR.3的平均停留时间总共为45-90分钟。在三个搅拌釜反应器STR.4至STR.6中进行皂化。STR.4至STR.6在60℃下运行。STR.4至STR.6的平均停留时间总共为170-400分钟。然后在管式反应器TR.7中完成皂化,其在180℃的温度下运行。TR.7中的压力为22巴,停留时间为31分钟。使用蒸汽在常压下在塔中进行最终的氨汽提。将甲醛(30%水溶液)、根据1—步骤(a.1)的部分中和的L-丙氨酸和L-缬氨酸水溶液和80mol%所需的HCN添加至STR.1中,将剩余的20%的所需HCN添加至STR.2中,将所需的氢氧化钠溶液添加至STR.4中。

[0233] 进料的摩尔比如下:

[0234] 甲醛=1.95-2.07,

[0235] HCN=1.95-2.10,

[0236] 氢氧化钠=3.15(包括在步骤(a.1)中添加的氢氧化钠)。

[0237] 由此获得40重量%的39%ee L-MGDA-Na<sub>3</sub>和VDA-Na<sub>3</sub>的溶液。通过以FeCl<sub>3</sub>水溶液形式的Fe(III+)滴定测得的总产率为94%。将所得水溶液浓缩至59重量%，然后在环境温度下保持稳定达至少2个月的时间。

[0238] 此外，取决于MGDA的ee值且取决于(B)的浓度，测定环境温度下饱和溶液的浓度。饱和溶液为在环境温度下2周后未显示出可见沉淀迹象的溶液。

[0239] 表2:ee值与饱和溶液浓度的关系

MGDA-Na <sub>3</sub> 的 ee值(%)	添加VDA-Na <sub>3</sub> [重量%]			
	0	2.8	5.5	8.3
0	≤40	n.d.	n.d.	n.d.
11	n.d.	n.d.	49	n.d.
39	n.d.	48	47	43
82	46	58	n.d.	53
96	49	n.d.	57	n.d.

[0241] 饱和溶液的浓度以重量%表示。

[0242] n.d. 未测定。