



(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 105874047 B

(45)授权公告日 2019.04.12

(21)申请号 201480070083.X

(22)申请日 2014.11.21

(65)同一申请的已公布的文献号

申请公布号 CN 105874047 A

(43)申请公布日 2016.08.17

(30)优先权数据

13290322.0 2013.12.20 EP

(85)PCT国际申请进入国家阶段日

2016.06.20

(86)PCT国际申请的申请数据

PCT/US2014/066886 2014.11.21

(87)PCT国际申请的公布数据

W02015/094583 EN 2015.06.25

(73)专利权人 罗门哈斯公司

地址 美国宾夕法尼亚州

专利权人 联合碳化化学品及塑料技术有限
责任公司

(72)发明人 R·克拉斯南斯基 S·费里尤克斯

B·阿米尤克斯 J·E·舒尔曼

E·沃瑟曼

(74)专利代理机构 北京市金杜律师事务所

11256

代理人 吴亦华

(51)Int.Cl.

C11D 1/72(2006.01)

C11D 1/722(2006.01)

C11D 1/825(2006.01)

C11D 3/37(2006.01)

(56)对比文件

CN 101688155 A,2010.03.31,

EP 2228426 A1,2010.09.15,

US 2010031976 A1,2010.02.11,

EP 2410041 A1,2012.01.25,

审查员 何梦妮

权利要求书3页 说明书9页

(54)发明名称

自动洗碟清洁剂

(57)摘要

一种洗碟清洁剂,其包含助洗剂;表面活性剂;第一聚合物,所述第一聚合物包含单烯系不饱和C3-C6羧酸单元及(甲基)丙烯酸C1-C12烷基酯单元;以及分散剂,其包含第二聚合物,所述第二聚合物包含单烯系不饱和C3-C6羧酸单元。

1. 一种无磷酸酯洗碟组合物,其包含:
5到99重量%的助洗剂;
0.1到15重量%的式1、式2的表面活性剂或其组合,
$$R_1O-(CH_2CH_2O)_m-(CH_2CHR_2O)_n-R_3 \quad (1),$$
$$R_3O-(CH_2CHR_2O)_{n/2}-(CH_2CH_2O)_{m/2}-R_5O-(CH_2CH_2O)_{m/2}-(CH_2CHR_2O)_{n/2}-R_3 \quad (2),$$
其中 R_1 为C8-C24烷基, R_2 为C1-C5烷基, R_3 为氢、C1-C12烷基、C1-C12芳基烷基或由式3表示的基团,
$$-CH_2CH(OH)CH_2-E-R_4, \quad (3)$$
其中E为C1-C8亚烷基或氧原子,并且 R_4 为C1-C8烷基,
 m 为1与100之间的数值,并且 n 为0与50之间的数值,并且 R_5 为C1-C8亚烷基;
0.05到5重量%的第一聚合物,其重量平均分子量在35,000与100,000g/mol之间并且包含
22到80重量%的单烯系不饱和C3-C6羧酸单元,以及
20到78重量%的(甲基)丙烯酸C1-C12烷基酯单元;以及
0.5到10重量%的分散剂,其包含重量平均分子量在1,000与30,000g/mol之间且包含50到100重量%的单烯系不饱和C3-C6羧酸单元的第二聚合物。
2. 根据权利要求1所述的无磷酸酯洗碟组合物,其中所述表面活性剂为低泡表面活性剂。
3. 根据权利要求1或2所述的无磷酸酯洗碟组合物,其中 R_1 为直链C10-C18烷基, R_2 为甲基或乙基,并且 R_3 为氢。
4. 根据权利要求1或2所述的无磷酸酯洗碟组合物,其中所述第一聚合物的所述单烯系不饱和C3-C6羧酸单元为甲基丙烯酸单元、丙烯酸单元或其组合。
5. 根据权利要求1或2所述的无磷酸酯洗碟组合物,其中所述第一聚合物包含
10到80重量%的甲基丙烯酸单元,
0到30重量%的丙烯酸单元,以及
20到70重量%的(甲基)丙烯酸C1-C12烷基酯单元。
6. 根据权利要求1或2所述的无磷酸酯洗碟组合物,其中所述(甲基)丙烯酸C1-C12烷基酯为丙烯酸乙酯、丙烯酸丁酯或其组合。
7. 根据权利要求1或2所述的无磷酸酯洗碟组合物,其中所述第一聚合物包含
10到34重量%的甲基丙烯酸单元,
10到20重量%的丙烯酸单元,以及
46到70重量%的(甲基)丙烯酸C1-C12烷基酯单元。
8. 根据权利要求1或2所述的无磷酸酯洗碟组合物,其中所述第一聚合物包含
55到80重量%的甲基丙烯酸单元,
10到35重量%的丙烯酸乙酯单元,以及
10到35重量%的丙烯酸丁酯单元。
9. 根据权利要求1或2所述的无磷酸酯洗碟组合物,其中所述组合物基本上不含磷酸酯化合物。
10. 根据权利要求1或2所述的无磷酸酯洗碟组合物,其中如果存在磷酸酯化合物,那么

以所述洗碟组合物的总重量计所述无磷酸酯洗碟组合物中的所述磷酸酯化合物的含量小于0.5重量%的磷。

11. 根据权利要求1或2所述的无磷酸酯洗碟组合物, 其中所述第一聚合物为在C2-C24烷基硫醇存在下自由基乳液聚合的产物。

12. 根据权利要求1或2所述的无磷酸酯洗碟组合物, 其中如果所述无磷酸酯洗碟组合物中存在磷酸酯和寡聚磷酸酯化合物, 那么以所述洗碟组合物的总重量计其总含量小于0.05重量%的磷。

13. 根据权利要求1或2所述的无磷酸酯洗碟组合物, 其中所述组合物密封于包含至少一个腔室的囊中, 其中每一腔室的容量相同或不同。

14. 一种无磷酸酯洗碟组合物, 其包含:

5到99重量%的助洗剂;

1到8重量%的式1的表面活性剂,

$R_1O-(CH_2CH_2O)_m-(CH_2CHR_2O)_n-R_3$ (1),

其中 R_1 为C8-C24烷基, R_2 为C1-C5烷基, R_3 为氢, m 为10与30之间的数值, 并且 n 为0与8之间的数值;

0.05到1重量%的第一聚合物, 其重量平均分子量在35,000与100,000g/mol之间并且包含

22到80重量%的单烯系不饱和C3-C6羧酸单元, 以及

20到78重量%的丙烯酸C1-C12烷基酯单元; 以及

1到8重量%的分散剂, 其包含重量平均分子量在1,000与30,000g/mol之间且

包含50到100重量%的单烯系不饱和C3-C6羧酸单元的第二聚合物。

15. 根据权利要求14所述的无磷酸酯洗碟组合物, 其中如果存在磷酸酯化合物, 则以所述洗碟组合物的总重量计所述无磷酸酯洗碟组合物中的所述磷酸酯化合物的含量小于0.5重量%的磷。

16. 一种洗碟的方法, 所述方法包含使待洗涤表面与根据权利要求1到15中任一项所述的无磷酸酯洗碟组合物接触。

17. 一种制造洗碟组合物的方法, 所述方法包含接触

5到99重量%的助洗剂;

0.1到15重量%的式1、式2的表面活性剂或其组合,

$R_1O-(CH_2CH_2O)_m-(CH_2CHR_2O)_n-R_3$ (1),

$R_3O-(CH_2CHR_2O)_{n/2}-(CH_2CH_2O)_{m/2}-R_5O-(CH_2CH_2O)_{m/2}-(CH_2CHR_2O)_{n/2}-R_3$ (2),

其中 R_1 为C8-C24烷基, R_2 为C1-C5烷基, R_3 为氢或C1-C12烷基或芳基烷基或由式3表示的基团,

$-CH_2CH(OH)CH_2-E-R_4$, (3),

其中 E 为C1-C8亚烷基或氧原子, 并且 R_4 为C1-C8烷基,

m 为1与100之间的数值, 并且 n 为0与50之间的数值, 并且 R_5 为C1-C8亚烷基;

0.05到5重量%的第一聚合物, 其重量平均分子量在35,000与100,000g/mol之间并且包含

22到80重量%的单烯系不饱和C3-C6羧酸单元, 以及

20到78重量%的(甲基)丙烯酸C1-C12烷基酯单元;以及
0.5到10重量%的分散剂,其包含重量平均分子量在1,000与30,000g/mol之间且包含
50到100重量%的单烯系不饱和C3-C6羧酸单元的第二聚合物。

自动洗碟清洁剂

技术领域

[0001] 本发明涉及一种自动洗碟清洁剂。

背景技术

[0002] 历史上,磷酸酯已经由于其极好的螯合剂性能而用作清洁剂的助洗剂。磷酸酯会降低水的硬度并且在洗涤循环期间分散食物和其它有机物质。然而,由于对水生植物的刺激作用,大多数管辖区已经限制或禁止在清洁剂中使用磷酸酯。

[0003] 因此,在所属领域中仍十分需要改进并且有效的避免使用磷酸酯的自动洗碟清洁剂。

发明内容

[0004] 一种无磷酸酯洗碟组合物,其包括:

[0005] 5到99重量%的助洗剂;

[0006] 0.1到15重量%的式1、式2的表面活性剂或其组合,

[0007] $R_1O-(CH_2CH_2O)_m-(CH_2CHR_2O)_n-R_3$ (1),

[0008] $R_3O-(CH_2CHR_2O)_{n/2}-(CH_2CH_2O)_{m/2}-R_5O-(CH_2CH_2O)_{m/2}-(CH_2CHR_2O)_{n/2}-R_3$ (2),

[0009] 其中 R_1 为C8-C24烷基, R_2 为C1-C5烷基, R_3 为氢、C1-C12烷基、C1-C12芳基烷基或由式3表示的基团,

[0010] $-CH_2CH(OH)CH_2-E-R_4$, (3)

[0011] 其中E为C1-C8亚烷基或氧原子,并且 R_4 为C1-C8烷基,

[0012] m 为1与100之间的数值,并且 n 为0与50之间的数值,并且 R_5 为C1-C8亚烷基;

[0013] 0.05和5重量%的第一聚合物,其重量平均分子量在35,000与100,000g/mol之间并且包括

[0014] 22到80重量%的单烯系不饱和C3-C6羧酸单元,以及

[0015] 20到78重量%的(甲基)丙烯酸C1-C12烷基酯单元;以及

[0016] 0.5到10重量%的分散剂,其包括重量平均分子量在1,000与30,000g/mol之间且包括50到100重量%的单烯系不饱和C3-C6羧酸单元的第二聚合物。

[0017] 一种无磷酸酯洗碟组合物,其包括:

[0018] 5到99重量%的助洗剂;

[0019] 1到8重量%的式1的表面活性剂,

[0020] $R_1O-(CH_2CH_2O)_m-(CH_2CHR_2O)_n-R_3$ (1),

[0021] 其中 R_1 为C8-C24烷基, R_2 为C1-C5烷基, R_3 为氢, m 为10与30之间的数值,并且 n 为0与8之间的数值;

[0022] 0.05重量%和1重量%的第一聚合物,其重量平均分子量在35,000与100,000g/mol之间并且包括

[0023] 22到80重量%的单烯系不饱和C3-C6羧酸单元,以及

- [0024] 20到78重量%的丙烯酸C1-C12烷基酯单元;以及
- [0025] 1到8重量%的分散剂,其包括重量平均分子量在1,000与30,000g/mol之间且包括50到100重量%的单烯系不饱和C3-C6羧酸单元的第二聚合物。
- [0026] 一种制造洗碟组合物的方法,所述方法包括接触
- [0027] 5到99重量%的助洗剂;
- [0028] 0.1到15重量%的式1、式2的表面活性剂或其组合,
- [0029] $R_1O-(CH_2CH_2O)_m-(CH_2CHR_2O)_n-R_3$ (1),
- [0030] $R_3O-(CH_2CHR_2O)_{n/2}-(CH_2CH_2O)_{m/2}-R_5O-(CH_2CH_2O)_{m/2}-(CH_2CHR_2O)_{n/2}-R_3$ (2),
- [0031] 其中 R_1 为C8-C24烷基, R_2 为C1-C5烷基, R_3 为氢或C1-C12烷基或芳基烷基或由式3表示的基团,
- [0032] $-CH_2CH(OH)CH_2-E-R_4$, (3),
- [0033] 其中E为C1-C8亚烷基或氧原子,并且 R_4 为C1-C8烷基,
- [0034] m 为1与100之间的数值,并且 n 为0与50之间的数值,并且 R_5 为C1-C8亚烷基;
- [0035] 0.05和5重量%的第一聚合物,其重量平均分子量在35,000与100,000g/mol之间并且包括
- [0036] 22到80重量%的单烯系不饱和C3-C6羧酸单元,以及
- [0037] 20到78重量%的(甲基)丙烯酸C1-C12烷基酯单元;以及
- [0038] 0.5到10重量%的分散剂,其包括重量平均分子量在1,000与30,000g/mol之间且包括50到100重量%的单烯系不饱和C3-C6羧酸单元的第二聚合物。

具体实施方式

[0039] 在无磷酸酯洗碟清洁剂组合物中使用特定清洁组合,具体来说低泡表面活性剂组合疏水性改性的聚合物和分散剂会提供所需性能。尽管不希望受理论束缚,但相信这一清洁组合会使食物污物乳化改进,由此防止食物污物再沉积,并且使金属离子螯合改进,由此防止出现无机污垢,并且改进处理以形成的那些无机结晶的分散,因此防止其粘附到并且生长于清洗器具表面上。

[0040] 在一实施例中,洗碟组合物包含5到99重量%,具体来说10到97重量%,更具体来说15到95重量%的助洗剂;0.1到15重量%,具体来说0.5到10重量%,更具体来说1到6重量%的表面活性剂;0.05和5重量%,具体来说0.1和4重量%,更具体来说0.2和3重量%的第一聚合物;以及0.5到10重量%,具体来说1到9重量%,更具体来说2到8重量%的包含第二聚合物的分散剂,每一数值以洗碟组合物的总重量计。

[0041] 表面活性剂组分优选地为低泡表面活性剂,并且可以包含低泡界面活性剂的组合。表面活性剂组分有助于溶解和/或乳化某些类型的污物。表面活性剂组分亦适用于表面润湿,其有助于将组合物递送到器具表面。表面活性剂包含非离子表面活性剂,并且也可以视情况包含阴离子表面活性剂、两性表面活性剂、阳离子表面活性剂或其组合。应了解,还可以使用其它类型的界面活性剂。非离子表面活性剂可以为烷氧基化非离子表面活性剂。适用于组合物中的非离子界面活性剂包括具有环氧乙烷(E0)单元,以及环氧丙烷(P0)和/或环氧丁烷(B0)单元的共聚物。表面活性剂可以包含有包含E0嵌段和P0嵌段或连接有P0嵌段的E0的中心嵌段的二嵌段聚合物。另外,这一表面活性剂可以在分子中具有环氧乙烷或

环氧丙烷嵌段。表面活性剂还可以包括环氧丁烷(B0)嵌段,并且可以包括并入两个或三个环氧烷,例如以得到E0/P0/B0,一种三嵌段共聚物。具体来说提及烷基E0/B0二嵌段共聚物的用途。

[0042] 表面活性剂包含式1、式2的表面活性剂或其组合,

[0043] $R_1O-(CH_2CH_2O)_m-(CH_2CHR_2O)_n-R_3$ (1),

[0044] $R_3O-(CH_2CHR_2O)_{n/2}-(CH_2CH_2O)_{m/2}-R_5O-(CH_2CH_2O)_{m/2}-(CH_2CHR_2O)_{n/2}-R_3$ (2),

[0045] 其中 R_1 为C8-C24烷基, R_2 为C1-C5烷基, R_3 为氢、C1-C12烷基、C1-C12芳基烷基或由式3表示的基团,

[0046] $-CH_2CH(OH)CH_2-E-R_4$ (3)

[0047] 其中E为C1-C8亚烷基或氧原子,并且 R_4 为C1-C8烷基,m为1与100之间的数值,并且n为0与50之间的数值,并且 R_5 为C1-C8亚烷基。

[0048] R_1 可以为C10-C20烷基或C12-C16烷基,具体来说C10-C18烷基。 R_2 可以为C1-C4烷基,具体来说C2-C4烷基。 R_3 可以为氢、C1-C8烷基、C1-C8芳基烷基或由式3表示的基团,具体来说 R_3 可以为氢、C2-C4烷基、C2-C4芳基烷基或由式3表示的基团。在式3中,E可以为C1-C6亚烷基或氧原子,或C1-C4亚烷基或氧原子,并且 R_4 可以为C1-C6烷基或C1-C4烷基。 R_5 可以为C1-C6亚烷基或C1-C4亚烷基。 R_1 、 R_2 、 R_3 、 R_4 、 R_5 以及E中的每一者可以独立地为分支链或直链的。具体来说提及一实施例,其中表面活性剂包含式1表面活性剂(其中 R_2 为C2烷基),例如由式1表面活性剂组成。具体来说提及一实施例,其中 R_1 为直链C10-C18烷基, R_2 为甲基或乙基,并且 R_3 为氢。

[0049] 非离子烷氧基化表面活性剂可以为脂肪族醇或二醇的缩合产物,其具有1到100摩尔的环氧烷,具体来说5到50摩尔,或1到40摩尔,或2到30摩尔的环氧乙烷、环氧丙烷和/或环氧丁烷。脂肪族醇的烷基链可以为直链或分支链的、伯或仲的,并且可以含有6到22个碳原子。

[0050] 非离子表面活性剂还可以视情况包含聚羟基脂肪酸酰胺,诸如具有结构式 R^2CONR^1Z 的那些酰胺,其中 R^1 为H、C1-C18,具体来说C1-C4烃基fatty acid-2-羟乙基、2-羟丙基、乙氧基、丙氧基或其组合,具体来说C1-C4烷基,更具体来说C1或C2烷基,最具体来说C1烷基(即甲基);并且 R^2 为C5-C31烃基,具体来说直链C5-C19或C7-C19烷基或烯基,更具体来说直链C9-C17烷基或烯基,最具体来说直链C11-C17烷基或烯基或其组合;并且Z为具有直链烃基链的聚羟基烃基(其中至少3个羟基直接连接到链)或其烷氧基化衍生物,具体来说其乙氧基化、丙氧基化或丁氧基化衍生物。Z可以在还原胺化反应中自还原糖衍生,诸如式 $-CH_2-(CHOH)_n-CH_2OH$ 或 $-CH(CH_2OH)-(CHOH)_{n-1}-CH_2OH$ 的基团,其中n为3到5,优选地为4。

[0051] 非离子表面活性剂可以洗碟组合物的总重量计以0.1到15重量%,具体来说0.5到10重量%,更具体来说1到6重量%的量存在。

[0052] 第一聚合物包含疏水性单元和阴离子单元。在一实施例中,第一聚合物包含22到80重量%的单烯系不饱和C3-C6羧酸单元,和20到78重量%的(甲基)丙烯酸C1-C12烷基酯,每一数值以第一聚合物的总重量计。在一实施例中,第一聚合物为丙烯酸聚合物,即具有以第一聚合物的总重量计至少22重量%的单烯系不饱和C3-C6羧酸单元的聚合单元的丙烯酸聚合物。第一聚合物可以包含10到80重量%,具体来说15到75重量%,更具体来说20到70重量%的甲基丙烯酸单元;0到30重量%,具体来说5到25重量%,更具体来说10到20重量%的

丙烯酸单元;以及20到70重量%,具体来说25到65重量%,更具体来说30到60重量%的(甲基)丙烯酸C₁-C₁₂烷基酯,每一数值以第一聚合物的总重量计。

[0053] 在一实施例中,第一聚合物包含10到34重量%,具体来说12到32重量%,更具体来说14到30重量%的甲基丙烯酸单元;10到20重量%,具体来说12到18重量%,更具体来说14到16重量%的丙烯酸单元;以及46到70重量%,具体来说44到68重量%,更具体来说42到66重量%的(甲基)丙烯酸C₁-C₁₂烷基酯,每一数值以第一聚合物的总重量计。

[0054] 在另一实施例中,第一聚合物包含55到80重量%,具体来说58到74重量%,更具体来说61到71重量%的甲基丙烯酸单元;和25到50重量%,具体来说28到45重量%,更具体来说31到40重量%的(甲基)丙烯酸C₁-C₁₂烷基酯单元,每一数值以第一聚合物的总重量计。关于(甲基)丙烯酸C₁-C₁₂烷基酯单元,第一聚合物可以包含10到35重量%,具体来说12到30重量%,更具体来说14到25重量%的丙烯酸乙酯单元;和10到35重量%,具体来说12到30重量%,更具体来说14到25重量%的丙烯酸丁酯单元,每一数值以第一聚合物的总重量计。

[0055] 在这些实施例中,第一聚合物可以包含以第一聚合物的总重量计至少25重量%,具体来说至少30重量%,更具体来说至少35重量%的(甲基)丙烯酸C₁-C₁₂烷基酯的聚合单元。在一实施例中,第一聚合物包含以第一聚合物的总重量计不超过80重量%,具体来说30到75重量%,更具体来说30到70重量%的(甲基)丙烯酸C₁-C₁₂烷基酯的聚合单元。在一实施例中,(甲基)丙烯酸C₁-C₁₂烷基酯单元为(甲基)丙烯酸C₂-C₄烷基酯单元,具体来说丙烯酸乙酯(EA)和/或丙烯酸丁酯(BA)单元。在一实施例中,第一聚合物不含超过15重量%的不为(甲基)丙烯酸C₁-C₁₂烷基酯的(甲基)丙烯酸酯的聚合单元,具体来说不超过10重量%,更具体来说不超过7重量%,或不超过4重量%的(甲基)丙烯酸酯的聚合单元。关于(甲基)丙烯酸C₁-C₁₂烷基酯,丙烯酸甲酯(MA)、EA以及BA单元可以各自独立地以0到100重量%,具体来说10到90重量%,更具体来说20到80重量%,或30到70重量%,或40到60重量%的量存在。在一实施例中,第一聚合物包含以第一聚合物的总重量计45到70重量%的(甲基)丙烯酸C₁-C₁₂烷基酯单元,具体来说50到65重量%,更具体来说55到60重量%。第一聚合物的单烯系不饱和C₃-C₆羧酸单元可以为甲基丙烯酸单元、丙烯酸单元或其组合。具体来说提及丙烯酸乙酯的用途。

[0056] 在另一实施例中,第一聚合物包含以第一聚合物的总重量计25到45重量%,具体来说30到40重量%,更具体来说32到38重量%的(甲基)丙烯酸C₁-C₁₂烷基酯单元。具体来说提及一实施例,其中以第一聚合物的总重量计丙烯酸乙酯单元以12到25重量%,具体来说15到20重量%的量存在,并且丙烯酸丁酯单元以12到25重量%,具体来说15到20重量%的量存在。

[0057] 在这些实施例中,第一聚合物的重量平均分子量(M_w) 在10,000到150,000Da,具体来说10,000到130,000Da,具体来说15,000到120,000Da,具体来说20,000到100,000Da,具体来说35,000到80,000Da的范围内。

[0058] 在一些实施例中,第一聚合物更包括一或多个烯系不饱和单体,诸如羧酸酐的酯、酰亚胺、酰胺、苯乙烯、磺酸或其组合。在一些实施例中,这一单体以聚合物的1到30重量%存在。磺酸单体包括例如2-(甲基)丙烯酰氨基-2-甲基丙磺酸、4-苯乙烯磺酸、乙烯基磺酸、2-磺乙基(甲基)丙烯酸、2-磺丙基(甲基)丙烯酸、3-磺丙基(甲基)丙烯酸以及4-磺丁基(甲基)丙烯酸以及其盐。烯系不饱和单体的其它实例包括(但不限于)马来酸酐、乙烯基

乙酸、丙烯酰氧基丙酸、丙烯酸甲酯、丙烯酸乙酯、丙烯酸丁酯、甲基丙烯酸甲酯、甲基丙烯酸乙酯、甲基丙烯酸丁酯以及甲基丙烯酸异丁酯；丙烯酸或甲基丙烯酸的羟基烷基酯，诸如丙烯酸羟乙酯、丙烯酸羟丙酯、甲基丙烯酸羟乙酯以及甲基丙烯酸羟丙酯；丙烯酰胺、甲基丙烯酰胺、N-叔丁基丙烯酰胺、N-甲基丙烯酰胺、N,N-二甲基丙烯酰胺；丙烯腈、甲基丙烯腈、烯丙醇、烯丙基磺酸、烯丙基膦酸、乙烯基膦酸、丙烯酸二甲氨基乙酯、甲基丙烯酸二甲氨基乙酯、甲基丙烯酸磷酸乙酯、甲基丙烯酸膦酰基乙酯 (PEM) 以及甲基丙烯酸磺酰基乙酯 (SEM)、N-乙烯基吡咯酮、N-乙烯基甲酰胺、N-乙烯基咪唑、乙二醇二丙烯酸酯、三羟甲基丙烷三丙烯酸酯、邻苯二甲酸二烯丙酯、乙酸乙烯酯、苯乙烯、二乙烯基苯、丙烯酸烯丙酯、2-丙烯酰氨基-2-甲基丙烷磺酸 (AMPS) 或其盐或其组合。

[0059] 第一聚合物可以通过自由基聚合，例如在C2-C24烷基硫醇存在下的自由基乳液聚合制得。在优选实施例中，第一聚合物通过自由基乳液聚合技术制备，其中经搅动的烯系不饱和单体、水以及表面活性剂的混合物通过由前驱物（诸如碱金属过硫酸盐、偶氮化合物或有机过酸或过酸酯）分解产生的自由基的作用进行反应。这些前驱物的活化可以通过单独反应温度升高的作用（热活化）或通过氧化还原活性剂的掺合物（诸如硫酸铁(II)和抗坏血酸的组合）（氧化还原活化）实现。在这些情况下，典型地使用链转移剂以调节聚合物分子量。乳液聚合中所用的一类优选链转移剂为硫醇（烷基硫醇）。特定提及直链烷基硫醇，诸如正十二烷基硫醇（正十二烷硫醇）。

[0060] 洗碟清洁剂组合物含有以清洁剂组合物的总重量计0.05到5重量%，具体来说0.1到4重量%，更具体来说0.2到2重量%的第一聚合物。具体来说，清洁剂组合物可以含有至少0.1重量%的第一聚合物，具体来说0.2重量%，具体来说至少0.3重量%，具体来说至少0.5重量%，具体来说至少0.8重量%，具体来说至少1.0重量%的第一聚合物。

[0061] 另外，组合物包含有包含第二聚合物的分散剂以有助于防止形成无机污垢。分散剂可以0.5到10重量%，具体来说1到8重量%，更具体来说2到6重量%的量存在。在这点上尤其提及含有至少50重量%，具体来说50到100重量%，更具体来说60到95重量%的单烯系不饱和C3-C6羧酸单元，具体来说（甲基）丙烯酸单元的高和共聚物。这些聚合物的重均分子量在1,000与30,000g/mol之间，优选地在1,000与28,000g/mol之间，并且最优选地在2,000与26,000g/mol之间。可以结合单烯系不饱和C3-C6羧酸使用的单体单元包括烯系不饱和二羧酸（诸如马来酸和衣康酸）、磺酸盐单体（诸如2-丙烯酰氨基-2-甲基丙磺酸钠盐）、丙烯酰胺、N-烷基丙烯酰胺以及含有聚乙二醇单烷基醚的（甲基）丙烯酸的单体。

[0062] 低分子量分散剂聚合物可以通过自由基聚合制备。制备这些聚合物的优选方法通过溶剂中的均匀聚合反应实现。溶剂可以为水或醇性溶剂，诸如2-丙醇或1,2-丙二醇。自由基聚合通过诸如碱金属过硫酸盐或有机过酸和过酸酯的前驱化合物的分解起始。这些前驱物的活化可以通过单独反应温度升高的作用（热活化）或通过氧化还原活性剂的掺合物（诸如硫酸铁(II)和抗坏血酸的组合）（氧化还原活化）实现。在这些情况下，典型地使用链转移剂以调节聚合物分子量。溶液聚合中所用的一类优选链转移剂为碱金属亚硫酸氢盐或亚硫酸氢铵。特定提及偏亚硫酸氢钠。

[0063] 洗碟组合物基本上不含含磷酸酯化合物，从而使洗碟组合物环境上更可接受。无磷酸酯是指不添加含磷酸酯和/或寡聚磷酸酯的化合物的组合物、混合物或成分。含磷酸酯化合物应经由污染无磷酸酯组合物、混合物或成分存在，本发明涵盖所述组合物，并且所得

清洁组合物中含磷酸酯化合物的含量基本上无磷酸酯,意谓以洗碟组合物的总重量计小于约0.5重量%,小于约0.1重量%,或小于约0.05重量%,或小于约0.01重量%。在各种实施例中,洗碟组合物不含含磷酸酯化合物,即磷酸酯化合物的量不可侦测。

[0064] 如果存在磷酸酯和寡聚磷酸酯化合物中的任一者或两者,那么其含量可以通过分析磷来确定,并且磷酸酯和寡聚磷酸酯化合物的含量可以表示为组合物中磷(即P)的含量。在一实施例中,如果存在磷酸酯化合物,那么无磷酸酯洗碟组合物中磷酸酯化合物的含量以洗碟组合物的总重量计小于0.5重量%的磷,或0.0001重量%到0.5重量%的磷,或0.0005重量%到0.1重量%的磷,或0.01重量%到0.1重量%的磷。在另一实施例中,如果无磷酸酯洗碟组合物中存在磷酸酯和寡聚磷酸酯化合物中的任一者或两者,那么其总含量以洗碟组合物的总重量计小于0.5重量%的磷,或0.0001重量%到0.5重量%的磷,或0.0005重量%到0.1重量%的磷,或0.01重量%到0.1重量%的磷。

[0065] 在一实施例中,无磷酸酯洗碟组合物可以包含膦酸酯,并且膦酸酯的含量以洗碟组合物的总重量计可以为0.01重量%到5重量%的磷,或0.1重量%到1重量%的磷,其中膦酸酯含量表示为组合物中磷的含量。在一实施例中,不存在膦酸酯,或膦酸酯的含量以洗碟组合物的总重量计小于5重量%的磷。

[0066] 清洁剂组合物还可以含有5到99重量%,具体来说80到98重量%,更具体来说90到96重量%的其它成分,诸如助洗剂、漂白剂、漂白活化剂、酶、泡沫抑制剂、颜料、香料、抗菌剂、填充剂、额外表面活性剂或额外聚合物。

[0067] 助洗剂可以为无机助洗剂,诸如碳酸钠或生物可降解助洗剂,并且包含螯合剂,诸如柠檬酸钠和/或柠檬酸。可以包括氨基酸酯、甲基甘氨酸二乙酸(MGDA)、谷氨酸二乙酸(GLDA)以及其钠盐以及2-羟基乙基亚氨基二乙酸二钠盐(HEIDA),得到含生物可降解螯合剂的助洗剂。清洁剂组合物中可以存在以组合物的总重量计5到99重量%,具体来说10到96重量%,最具体来说15到92重量%的量的助洗剂。适合水溶性助洗剂化合物包括水溶性单体羧酸酯或其酸形式。助洗剂还可以包含脂肪酸和/或视情况存在的其盐,具体来说为钠盐。其它助洗剂/螯合剂化合物包括氨基三乙酸、N,N'-乙二胺四乙酸、二亚乙三胺五乙酸、甘氨酸-N,N-二乙酸、甲基甘氨酸-N,N-二乙酸、2-羟基乙基亚氨基二乙酸、谷氨酸-N,N-二乙酸、3-羟基-2,2'-亚氨基二丁二酸酯、N,N'-乙二胺二丁二酸酯天冬氨酸-二乙酸、N,N'-乙二胺二丁二酸、亚氨基二丁二酸、天冬氨酸、天冬氨酸-N,N-二乙酸酯、β-丙氨酸二乙酸、聚天冬氨酸、其盐或其组合。在一些实施例中,助洗剂为柠檬酸钠、柠檬酸或碳酸钠、聚(衣康酸)、聚(天冬氨酸)或其组合。

[0068] 香料可以包含至少一种包含涂布剂和/或载剂材料的组分,具体来说带有香料的有机聚合物;或包围香料的封装,例如淀粉或其它纤维素材料封装。

[0069] 可以呈锭剂或粉末形式的填充剂为惰性水溶性物质,典型地为钠或钾盐,例如硫酸钠或钾和/或氯化钠或钾,并且可以0到75重量%,具体来说5到50重量%,具体来说10到40重量%范围内的量存在。凝胶调配物中的填充剂可以包括上文所提及的那些填充剂以及水。香料、染料、泡沫抑制剂、腐蚀抑制剂、酶以及抗菌剂总计可以不超过组合物的5重量%。

[0070] 在一些实施例中,清洁剂更包括至少一种漂白剂或酶。优选漂白剂为过碳酸钠。具体来说,组合物含有5到25重量%,具体来说7到20重量%,具体来说8到15重量%的过碳酸

盐。在一个实施例中,所述酶为脂肪酶、蛋白酶或淀粉酶中的至少一者。

[0071] 具体来说,组合物的pH值(在于水中1重量%下)为至少9,具体来说至少10.5;具体来说pH值不超过12.5,具体来说不超过11.5。在一些实施例中,清洁剂更包括膦酸酯,具体来说羟基亚乙基-1,1二膦酸(HEDP)或2-膦酸丁烷-1,2,4-三甲酸(PBTC)。

[0072] 溶剂可以为聚二醇、醇、二醇、三醇、二醇醚或水。可以使用偶合剂。可以使用粘合剂,诸如聚乙二醇(PEG);崩解剂,诸如超吸收性聚合物或纤维素;以及腐蚀抑制剂,诸如(二)硅酸盐或锌盐。可以使用共溶剂,诸如(聚)丙二醇,例如丙二醇。

[0073] 自动洗碟机中可以使用洗碟组合物。实际上,组合物可以任何适合形成调配,诸如锭剂、散剂、单剂量单元、多组分单剂量单元、药囊、糊剂、液体或凝胶。清洁剂组合物的组分可以位于不同隔室中,例如密封于包含水溶性聚合物的囊中,以便在洗涤循环期间在所选点,例如在不同于生物可降解填充剂(如果存在)释放的时间释放。组合物可以密封于多腔室囊中,其中每一腔室的含量相同或不同。举例而言,香料可以安置在胶囊内,以在所选循环期间释放。在选择适当的产品形态和添加时间的情况下,洗碟组合物可以存在于预洗、主洗、倒数第二次冲洗、最后一次冲洗或这些循环的任何组合中。洗碗机中呈总液体的百分比的洗碟组合物的浓度可以为0.1到1重量%,具体来说0.2到0.7重量%。

[0074] 可以通过各种方法形成洗碟组合物。洗碟组合物可以由将所有组分接触,例如混合于一起而形成。洗碟组合物不限于任何特定制造方法。

[0075] 洗碟组合物可以通过使待洗涤表面与组合物接触来使用。

[0076] 本文中所使用的术语仅出于描述特定实施例的目的,且并不意欲是限制性的。如本文所用,除非内容另外清楚地指出,否则单数形式“一(a/an)”和“所述”旨在包括复数形式,包括“至少一”。“或”的意思是“和/或”。如本文中所使用,术语“和/或”包含相关联的所列项中的一或多者的任何以及所有组合。将进一步理解,术语“包含(comprises/comprising)”或“包括(includes/including)”在用于本说明书中时指定所述特征、区域、整数、步骤、操作、元件和/或组件的存在,但是并不排除一个或多个其它特征、区域、整数、步骤、操作、元件、组件和/或其群组的存在或添加。

[0077] “烯系不饱和单体”意思是具有一或多个使其可聚合的碳-碳双键的分子。如本文所使用,烯系不饱和单体包括(但不限于)羧酸、羧酸酯、羧酸酐、酰亚胺、酰胺、苯乙烯、磺酸以及其组合。

[0078] 如本文所用,“烷基”意思是直链或分支链饱和单价烃基(例如甲基或己基)。

[0079] “亚烷基”意思是直链或分支链饱和二价脂肪族烃基团(例如亚甲基(-CH₂-)或亚丙基(-(CH₂)₃-))。

[0080] “烯基”意思是具有至少一个碳-碳双键的直链或分支链单价烃基(例如乙烯基(-HC=CH₂))。

[0081] “芳基烷基”意思是经取代或未经取代的芳基共价连接到连接化合物的烷基(例如苯甲基为C₇芳基烷基)。

[0082] 如本文所用,“烃基”意思是鉴于结构中所示的取代基数目而具有指定碳原子数和适当价数的基团。烃基至少含有碳和氢,并且可以视情况含有1或大于1个(例如,1-8个)选自N、O、S、Si、P或其组合的杂原子。烃基可以未经取代或经一或多个取代基取代达到独立地选自以下的烃基所允许的价数:C₁-30烷基、C₂-30烯基、C₂-30炔基、C₆-30芳基、C₇-30芳基

烷基、C1-12烷氧基、C1-30杂烷基、C3-30杂芳基烷基、C3-30环烷基、C3-15环烯基、C6-30环炔基、C2-30杂环烷基、卤素(F、Cl、Br或I)、羟基、硝基、氰基、氨基、叠氮基、脒基、胼基、亚胼基、羰基、胺甲酰基、硫醇、羧基(C1-6烷基)酯、羧酸、羧酸盐、磺酸或其盐和磷酸或其盐。

[0083] “(甲基)丙烯酸酯”是指丙烯酸酯和甲基丙烯酸酯。

[0084] “碱金属”意思是元素周期表第1族的金属,即锂、钠、钾、铷、铯以及钫。

[0085] “碱土金属”意思是元素周期表第2族的金属,即铍、镁、钙、锶、钡以及镭。

[0086] 实例

[0087] 洗碟组合物如下来评估:使其与视情况包含包含螯合剂的助洗剂、腐蚀抑制剂、漂白剂、漂白活化剂、额外表面活性剂、酶、粘合剂、填充剂、共溶剂、流变改质剂、CaCO₃阈值抑制剂以及填充剂的基质组合并且如下得到清洁剂。表1中的所有值以重量%(wt%)计。

[0088] 表1.

[0089]

组分	目的	配方1	配方2
柠檬酸钠	助洗剂(螯合剂)	20	20
氨基羧酸酯(MGDA)	助洗剂(螯合剂)	10	10
碳酸钠	助洗剂	20	20
碳酸氢钠	助洗剂	10	10
二硅酸钠	腐蚀抑制剂/共同助洗剂	0	0
过碳酸钠	过氧漂白剂	15	15
四乙酰基乙二胺(TAED)	漂白活化剂	4	4
醇乙氧基化物	表面活性剂	2	2
蛋白酶/淀粉酶	酶	3	3
聚合物A或聚合物B	食物污物乳化剂	0	0.2
第二聚合物	分散剂	5	5
膦酸酯	CaCO ₃ 阈值抑制剂	1	1
硫酸钠	填充剂	10	9.8

[0090] 聚合物A为丙烯酸(15重量%)、甲基丙烯酸(27重量%)以及丙烯酸乙酯(58重量%)的乳液共聚物。重量平均分子量(MW)为大致40,000克/摩尔(g/mol)。

[0091] 聚合物B为甲基丙烯酸(65重量%)、丙烯酸乙酯(17.5重量%)以及丙烯酸丁酯(17.5重量%)的乳液共聚物。重量平均MW为大致40,000g/mol。

[0092] 为确定含有聚合物A或聚合物B中的每一者的自动洗碟清洁剂的成膜性能,根据配方2制备具有食物乳化剂聚合物的自动洗碟(ADW)配制物,并且在以下条件下在自动洗碟机中使用每一样品ADW配制物洗涤玻璃:

[0093] 机器:美诺G1222SC拉博(Miele G1222SC Labor)。

[0094] 程序:在65°C下预洗涤、主洗涤。

[0095] 水硬度:37.5°弗氏度(French degree, fH), Ca/Mg比率3/1, HCO₃硬度=25°fH。

[0096] 清洁剂剂量:每次洗涤20克。

[0097] 在第三、第六以及第十个循环之后移除玻璃。

[0098] 在暗灯箱中通过目视观测评估玻璃,并且用于成膜和斑点评级。

[0099] 玻璃用棉手套操控并且通过经过训练的组员评定成膜性能。根据在机械洗碟期间关于在玻璃器具上沉积的ASTM D3556标准测试方法(名称D3556-85,再批准2009)遵循光亮腔室中表2中的评分系统进行评估,其内容以全文引用的方式并入本文中:

[0100] 表2

[0101]

评分	描述
1	不成膜
2	几乎察觉不到成膜
3	略有薄膜
4	中度薄膜
5	实际上完全被厚重薄膜覆盖

[0102] 每一操作在存在50克主洗涤期间添加的冷冻压载物下进行。冷冻压载物含有人造奶油(10.2重量%);乳汁(5.1重量%);蛋黄(5.3重量%);苯甲酸(0.1重量%);马铃薯淀粉(0.5重量%);氮芥(2.5重量%);调味酱(2.5重量%);沙司酱调料(2.5重量%);以及水(71.2重量%)。

[0103] 性能

[0104] 评估结果在以下表3中提供。

[0105] 表3.

[0106]

	配方 1	配方 2 聚合物 A	配方 2 聚合物 B
薄膜循环 3	1.25	1	1
薄膜循环 6	2	1	1
薄膜循环 10	1.75	1.25	1.25

[0107] 如表3中所示,包含乳液共聚物聚合物A或聚合物B的式2的清洁剂提供相对于配方1清洁剂的性能改进,所述配方1清洁剂并不包括乳液共聚物。