



(12)发明专利



(10)授权公告号 CN 105102602 B

(45)授权公告日 2018.05.25

(21)申请号 201480019176.X

(22)申请日 2014.03.28

(65)同一申请的已公布的文献号

申请公布号 CN 105102602 A

(43)申请公布日 2015.11.25

(30)优先权数据

13161998.3 2013.04.02 EP

(85)PCT国际申请进入国家阶段日

2015.09.29

(86)PCT国际申请的申请数据

PCT/EP2014/056312 2014.03.28

(87)PCT国际申请的公布数据

W02014/161786 DE 2014.10.09

(73)专利权人 巴斯夫欧洲公司

地址 德国路德维希港

(72)发明人 S·许弗 A·加西亚 马科斯

M·哈特曼 H·韦伯

(74)专利代理机构 北京市中咨律师事务所

11247

代理人 张双双 刘金辉

(51)Int.Cl.

C11D 3/00(2006.01)

C11D 3/04(2006.01)

C11D 3/12(2006.01)

C11D 3/20(2006.01)

C11D 3/33(2006.01)

C11D 3/37(2006.01)

(56)对比文件

W0 2010020765 A1,2010.02.25,

EP 0561452 A1,1993.09.22,

CN 103874756 A,2014.06.18,

CN 101490228 A,2009.07.22,

CN 1813052 A,2006.08.02,

US 5981456 A,1999.11.09,

EP 1721962 A1,2006.11.15,

审查员 方田

权利要求书2页 说明书13页

(54)发明名称

配制剂、其作为或用于制品器皿洗涤清净剂的用途及其制备

(57)摘要

本发明涉及配制剂,其在每种情况下相对于具体配制剂的固体含量包含:(A)总计1-50重量%的至少一种化合物,选自甲基甘氨酸二乙酸(MGDA)、谷氨酸二乙酸化物(GLDA)及其盐,(B)总计0.01-0.4重量%的至少一种锌盐,以锌计,(C)总计0.001-0.045重量%的乙烯亚胺的均聚物或共聚物,和(D)任选地0.5-15重量%的漂白剂。

1. 一种配制剂,其在每种情况下基于相应配制剂的固体含量包含:
 - (A) 总计1-50重量%的至少一种化合物,选自甲基甘氨酸二乙酸 (MGDA)、谷氨酸二乙酸钠 (GLDA) 及其盐,
 - (B) 总计0.01-0.4重量%的至少一种锌盐,以锌计,
 - (C) 总计0.001-0.045重量%的乙烯亚胺的均聚物或共聚物,以及
 - (D) 任选地0.5-15重量%的漂白剂。
2. 根据权利要求1的配制剂,其中所述配制剂不含磷酸盐和聚磷酸盐。
3. 根据权利要求1或2的配制剂,其中 (C) 选自线性或支化的乙烯亚胺的均聚物以及乙烯亚胺的接枝共聚物。
4. 根据权利要求1的配制剂,其中锌盐选自 ZnCl_2 、 ZnSO_4 、乙酸锌、柠檬酸锌、 $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$ 、 $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{SO}_3)_2$ 和倍酸锌。
5. 根据权利要求2的配制剂,其中锌盐选自 ZnCl_2 、 ZnSO_4 、乙酸锌、柠檬酸锌、 $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$ 、 $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{SO}_3)_2$ 和倍酸锌。
6. 根据权利要求3的配制剂,其中锌盐选自 ZnCl_2 、 ZnSO_4 、乙酸锌、柠檬酸锌、 $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$ 、 $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{SO}_3)_2$ 和倍酸锌。
7. 根据权利要求1的配制剂,其中所述配制剂在室温下为固体。
8. 根据权利要求2的配制剂,其中所述配制剂在室温下为固体。
9. 根据权利要求3的配制剂,其中所述配制剂在室温下为固体。
10. 根据权利要求4的配制剂,其中所述配制剂在室温下为固体。
11. 根据权利要求5的配制剂,其中所述配制剂在室温下为固体。
12. 根据权利要求6的配制剂,其中所述配制剂在室温下为固体。
13. 根据权利要求1的配制剂,其中所述配制剂包含0.1-10重量%的水。
14. 根据权利要求2的配制剂,其中所述配制剂包含0.1-10重量%的水。
15. 根据权利要求3的配制剂,其中所述配制剂包含0.1-10重量%的水。
16. 根据权利要求4-12中任一项的配制剂,其中所述配制剂包含0.1-10重量%的水。
17. 根据权利要求1或2的配制剂,其中所述配制剂包含0.5-15重量%的选自氧漂白剂和含氯漂白剂的漂白剂 (D)。
18. 根据权利要求3的配制剂,其中所述配制剂包含0.5-15重量%的选自氧漂白剂和含氯漂白剂的漂白剂 (D)。
19. 根据权利要求4-15中任一项的配制剂,其中所述配制剂包含0.5-15重量%的选自氧漂白剂和含氯漂白剂的漂白剂 (D)。
20. 根据权利要求16的配制剂,其中所述配制剂包含0.5-15重量%的选自氧漂白剂和含氯漂白剂的漂白剂 (D)。
21. 根据权利要求1-20中任一项的配制剂在机器清洁陶器和厨房用具中的用途。
22. 根据权利要求21的用途,其中机器清洁是使用器皿洗涤机的洗涤或清洁操作。
23. 根据权利要求21或22的用途,其中将至少一种根据权利要求1-20中任一项的配制剂用于机器清洁饮用玻璃制品、玻璃花瓶和烹饪用玻璃容器。
24. 根据权利要求1-20中任一项的配制剂在机器清洁具有至少一个可经装饰或未经装饰的玻璃表面中的制品的用途。

25. 根据权利要求24的用途,其中机器清洁是使用器皿洗涤机的洗涤或清洁操作。

26. 根据权利要求24或25的用途,其中将至少一种根据权利要求1-20中任一项的配制剂用于机器清洁饮用玻璃制品、玻璃花瓶和烹饪用玻璃容器。

27. 一种制备根据权利要求1-20中任一项的配制剂的方法,其中在一个或多个步骤中在水的存在下将如下组分相互混合并然后除去水:

(A) 至少一种化合物,选自甲基甘氨酸二乙酸(MGDA)、谷氨酸二乙酸化物(GLDA)及其碱金属盐,

(B) 至少一种锌盐,

(C) 至少一种乙烯亚胺的均聚物或共聚物,和

(D) 任选地至少一种漂白剂,选自氧漂白剂和含氯漂白剂,以及
任选地其他成分。

28. 根据权利要求27的方法,其中水通过喷雾干燥、喷雾造粒或压实除去。

配制剂、其作为或用于制品器皿洗涤清净剂的用途及其制备

[0001] 本发明涉及配制剂,其在每种情况下基于相应配制剂的固体含量包含:

[0002] (A) 总计1-50重量%的至少一种化合物,选自甲基甘氨酸二乙酸(MGDA)、谷氨酸二乙酯化物(glutamic acid diacetate) (GLDA) 及其盐,

[0003] (B) 总计0.01-0.4重量%的至少一种锌盐,以锌计,

[0004] (C) 总计0.001-0.045重量%的乙烯亚胺的均聚物或共聚物,和

[0005] (D) 任选地0.5-15重量%的漂白剂(bleach)。

[0006] 本发明进一步涉及一种制备本发明配制剂的方法及其作为或用于制备器皿洗涤组合物,特别是用于机器器皿洗涤的器皿洗涤组合物的用途。

[0007] 器皿洗涤组合物必须满足许多要求。因此,它们必须彻底地清洁陶器,它们不应将任何有害或潜在有害的物质带入废水中,它们应允许水自陶器排出和干燥,且它们不应在器皿洗涤机操作中引起任何问题。最后,它们不应对待清洗的制品造成美观上不希望的影响。就此而言,尤其要提及玻璃腐蚀。

[0008] 玻璃腐蚀的发生不仅是由于机械作用,例如玻璃制品彼此之间的摩擦或玻璃制品与器皿洗涤机的零件之间的机械接触,而且主要是由化学作用造成的。例如,某些离子可通过重复机器洗涤从玻璃中溶出,这不利地改变光学性能且因而改变美学性能。

[0009] 在玻璃腐蚀中,观察到多种影响。首先,可观察到微细裂纹的形成,所述微细裂纹在呈线形式时变得显著。其次,在许多情况下,可观察到一般起雾,例如粗化,这使得受影响的玻璃的外观不受青睐。这些影响总体又分为闪光变色、划痕形成以及片状和环状起雾。

[0010] EP 2 118 254公开了锌盐可与某些乙烯基聚合物组合用作用于防止玻璃腐蚀的抑制剂。

[0011] 在EP 0 383 482中,提出使用具有小于1.7mm的颗粒直径的锌盐以减少玻璃腐蚀。

[0012] 在WO 03/104370中,提出使用含锌硅酸盐涂层以避免玻璃腐蚀。

[0013] 由US 5,981,456和WO 99/05248已知很多器皿洗涤组合物,其中可加入锌盐或铋盐以防止刀具锈蚀或腐蚀。

[0014] WO 2002/64719公开了烯属不饱和羧酸与例如烯属不饱和羧酸的酯的某些共聚物可用于器皿洗涤组合物中。

[0015] WO 2010/020765公开了包含聚乙烯亚胺的器皿洗涤组合物。该器皿洗涤组合物可包含磷酸盐或不含磷酸盐。玻璃腐蚀良好的抑制归因于这些物质。不建议使用含锌和铋的器皿洗涤组合物。

[0016] 然而,在许多情况下,并未适当地延迟或防止玻璃腐蚀,尤其是线腐蚀和起雾。

[0017] 因此,目的为提供适合作为或用于制备器皿洗涤组合物且避免已知现有技术缺点并抑制或至少特别有效地减小玻璃腐蚀的配制剂。另一目的为提供一种制备适合作为或用于制备器皿洗涤组合物且避免已知现有技术缺点的配制剂的方法。再一目的为提供所述配制剂的用途。

[0018] 因此,发现了上文所定义的配制剂,其也缩写为本发明配制剂。

[0019] 本发明配制剂包含

[0020] (A) 总计1-50重量%的至少一种化合物,选自甲基甘氨酸二乙酸(MGDA)、谷氨酸二乙酸化物(GLDA)及其盐,在本发明上下文中也缩写为化合物(A)。

[0021] 化合物(A)可作为游离酸或优选部分地或完全地以中和形式,即作为盐存在。抗衡离子包括例如无机阳离子,例如铵或碱金属,特别优选 Na^+ 、 K^+ ,或有机阳离子,优选被一个或多个有机基团取代的铵,尤其是三乙醇铵、N,N-二乙醇铵、N-单 C_1 - C_4 烷基二乙醇铵,例如N-甲基二乙醇铵或N-正丁基二乙醇铵和N,N-二 C_1 - C_4 烷基乙醇铵。

[0022] 在本发明的一个实施方案中,化合物(A)选自甲基甘氨酸二乙酸化物(MGDA)和谷氨酸二乙酸化物(GLDA),以及优选它们的盐,尤其是它们的钠盐。非常特别优选谷氨酸二乙酸化物(GLDA)、GLDA的四钠盐、甲基甘氨酸二乙酸化物和MGDA的三钠盐。

[0023] 起始的氨基酸丙氨酸或谷氨酸可选自L-氨基酸、R-氨基酸和氨基酸的对映体混合物,例如外消旋物。

[0024] 本发明配制剂包含总计0.01-0.4重量%的至少一种锌盐(B)。锌盐(B)可选自水溶性和水不溶性锌盐。在本发明上下文中,称作水不溶性的锌盐(B),为在25℃下在蒸馏水中具有0.1g/l或更少的溶解度的那些。因此,在本发明上下文中,具有更高水溶性的锌盐(B)称为水溶性锌盐。

[0025] 锌盐的比例以锌或锌离子计。因此,可计算抗衡离子的比例。

[0026] 在本发明的一个实施方案中,锌盐(B)选自苯甲酸锌、葡糖酸锌、乳酸锌、甲酸锌、 ZnCl_2 、 ZnSO_4 、乙酸锌、柠檬酸锌、 $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$ 、 $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{SO}_3)_2$ 和倍酸锌;优选 ZnCl_2 、 ZnSO_4 、乙酸锌、柠檬酸锌、 $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$ 、 $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{SO}_2)$ 和倍酸锌。

[0027] 在本发明的另一实施方案中,锌盐(B)选自 ZnO 、 ZnO 水溶液、 $\text{Zn}(\text{OH})_2$ 和 $\text{Zn}(\text{CO}_3)$ 。优选 ZnO 水溶液。

[0028] 在本发明的一个实施方案中,锌盐(B)选自具有10nm至100 μm 的平均颗粒直径(重均)的氧化锌。

[0029] 锌盐(B)中的阳离子可作为配合物存在,例如与氨配体或水配体络合,尤其是水合。为了简化在本发明上下文中的符号,若配体为水配体,则通常省略配体。

[0030] 取决于如何调节本发明混合物的pH,锌盐(B)可经历转化。因此,例如可使用乙酸锌或 ZnCl_2 制备本发明配制剂,但其在含水环境中在pH为8或9下转化为 ZnO 、 $\text{Zn}(\text{OH})_2$ 或 ZnO 水溶液,其以络合或未络合的形式存在。

[0031] 锌盐(B)优选以具有例如利用X-射线散射测定为例如10nm至100 μm ,优选100nm至5 μm 的平均直径(数均)的颗粒形式存在于在室温下为固体的那些本发明配制剂中。

[0032] 锌盐(B)以溶解或固体或胶体形式存在于在室温下为液体的那些本发明配制剂中。

[0033] 本发明配制剂进一步包含总计0.001-0.045重量%的至少一种乙烯亚胺的共聚物或优选至少一种乙烯亚胺的均聚物(C),一起还缩写为聚乙烯酰胺(C)。

[0034] 在本发明上下文中,乙烯亚胺的共聚物也理解为指具有一种或多种乙烯亚胺的高级同系物,如丙烯亚胺(2-甲基氮杂环丙烷)、1-或2-丁烯亚胺(2-乙基氮杂环丙烷或2,3-二甲基氮杂环丙烷),例如基于乙烯亚胺的比例,具有总计0.01-75mol%的一种或多种乙烯亚胺的同系物的乙烯亚胺(氮杂环丙烷)的共聚物。然而,优选仅包含乙烯亚胺和呈共聚形式的0.01-5mol%的乙烯亚胺同系物的共聚物,和尤其是乙烯亚胺的均聚物。

[0035] 在本发明的一个实施方案中,乙烯亚胺的共聚物(C)选自乙烯亚胺的接枝共聚物(C)。在本发明上下文中,该接枝共聚物也称为乙烯亚胺接枝共聚物(C)。乙烯亚胺接枝共聚物(C)可为交联的或未交联的。

[0036] 在本发明的一个实施方案中,乙烯亚胺接枝共聚物(C)选自可通过利用乙烯亚胺接枝聚酰胺基胺而得到的那些聚合物。乙烯亚胺接枝共聚物(C)优选在每种情况下基于乙烯亚胺接枝共聚物(C)由10-90重量%作为接枝基础的聚酰胺基胺和90-10重量%作为接枝的乙烯亚胺组成。

[0037] 聚酰胺基胺可例如通过呈纯的形式、作为彼此的混合物或呈与二胺的混合物的聚亚烷基多胺的缩合而得到。

[0038] 在本发明的上下文中,聚亚烷基多胺应理解为指在分子中包含至少3个碱性氮原子的那些化合物,例如二亚乙基三胺、二亚丙基三胺、三亚乙基四胺、三亚丙基四胺、四亚乙基五胺、五亚乙基六胺、N-(2-氨基乙基)-1,3-丙烷二胺和N,N'-双(3-氨基丙基)亚乙基二胺。

[0039] 合适的二胺例如为1,2-二氨基乙烷、1,3-二氨基丙烷、1,4-二氨基丁烷、1,6-二氨基己烷、1,8-二氨基辛烷、异佛尔酮二胺、4,4'-二氨基二苯基甲烷、1,4-双(3-氨基丙基)哌嗪、4,9-二氧杂十二烷-1,12-二胺、4,7,10-三氧杂十三烷-1,13-二胺和聚氧化烯的 α, ω -二氨基化合物。

[0040] 在本发明的另一实施方案中,乙烯亚胺接枝共聚物(C)选自可通过利用乙烯亚胺或乙烯亚胺的低聚物,例如乙烯亚胺的二聚物或三聚物接枝作为接枝基础的聚乙烯胺而制备的那些聚合物。乙烯亚胺接枝共聚物(C)在每种情况下基于乙烯亚胺接枝共聚物(C),优选基于10-90重量%作为接枝基础的聚乙烯胺和90-10重量%作为接枝的乙烯亚胺。

[0041] 然而,优选选择至少一种作为均聚物的聚乙烯亚胺(C)作为本发明配制剂的组分,优选未交联的。

[0042] 根据本发明的一个具体实施方案,聚乙烯亚胺(C)具有500-125000g/mol,优选750-100000g/mol的平均分子量 M_n 。

[0043] 在本发明的一个实施方案中,聚乙烯亚胺(C)具有例如通过凝胶渗透色谱(GPC)测定为500-1000000g/mol,优选600-75000g/mol,特别优选800-25000g/mol的平均分子量 M_w 。

[0044] 在本发明的一个实施方案中,聚乙烯亚胺(C)选自高度支化的聚乙烯亚胺。高度支化的聚乙烯亚胺(C)的特征在于其高支化度(DB)。支化度例如可以通过 ^{13}C -NMR光谱优选在 D_2O 中测定并且按如下定义:

[0045] $\text{DB} = \text{D} + \text{T} / \text{D} + \text{T} + \text{L}$

[0046] 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。

[0047] 在本发明上下文中,具有0.1-0.95,优选0.25-0.90,特别优选0.30-0.80%,尤其优选至少0.5的DB的聚乙烯亚胺(C)归为高度支化的聚乙烯亚胺(C)。

[0048] 在本发明上下文中,具有结构化和分子单元组成的聚乙烯亚胺(C)归为树枝状聚乙烯亚胺(C)。

[0049] 在本发明的一个实施方案中,聚乙烯亚胺(C)为具有600-75000g/mol,优选800-25000g/mol的平均分子量 M_w 的高度支化的聚乙烯亚胺(均聚物)。

[0050] 根据本发明的一个具体实施方案,聚乙烯亚胺(C)为具有500-125000g/mol,优选750-100000g/mol的平均分子量 M_n 的高度支化的聚乙烯亚胺(均聚物),其选自树枝状聚合物。

[0051] 在本发明的另一具体实施方案中,聚乙烯亚胺(C)为具有600-75000g/mol,优选800-25000g/mol的平均分子量 M_w 的线性或基本上线性的聚乙烯亚胺(均聚物)。

[0052] 在本发明的一个实施方案中,本发明配制剂在每种情况下基于相应配制剂的固体含量包含

[0053] 总计1-50重量%,优选10-40重量%的化合物(A),

[0054] 总计0.01-0.4重量%,优选0.05-0.2重量%的锌盐(B),以Zn计,和

[0055] 总计0.001-0.045重量%,优选0.01-0.04重量%的乙烯亚胺的均聚物或共聚物(C),

[0056] 任选地总计0.5-15重量%的漂白剂(D)。

[0057] 在本发明的一个实施方案中,本发明配制剂在室温下为固体,例如粉末或片剂。在本发明的另一实施方案中,本发明配制剂在室温下为液体。在本发明的一个实施方案中,本发明配制剂为颗粒材料、液体制剂或凝胶。

[0058] 在本发明的一个实施方案中,本发明配制剂基于相应配制剂的所有固体的总和包含0.1-10重量%的水。

[0059] 不意欲优选具体理论,在本发明配制剂中锌盐(B)可以与聚乙烯亚胺(C)络合的形式存在是可能的。

[0060] 在本发明的一个实施方案中,本发明配制剂不含磷酸盐和聚磷酸盐,包括磷酸氢盐,例如不含磷酸三钠、三聚磷酸五钠和偏磷酸六钠。在本发明上下文中就磷酸盐和聚磷酸盐而言的“不含”应理解为指磷酸盐和聚磷酸盐的含量由重量分析测定总计为10ppm至0.2重量%。

[0061] 在本发明的一个实施方案中,本发明配制剂不含不起漂白催化剂作用的那些重金属化合物,尤其是铁和铋化合物。在本发明上下文中就重金属化合物而言的“不含”应理解为指不起漂白催化剂作用的重金属化合物的含量根据沥滤法测定总计为0-100ppm,优选1-30ppm。

[0062] 在本发明上下文中,除锌之外所有具有至少6g/cm³的比重的金属归为“重金属”。尤其是贵金属以及铋、铁、铜、铅、锡、镍、镉和铬归为重金属。

[0063] 本发明配制剂优选不包含可测量量的铋化合物,由此例如小于1ppm。

[0064] 在本发明的一个实施方案中,本发明配制剂包含一种或多种漂白剂(D),例如一种或多种氧漂白剂或一种或多种含氯漂白剂。

[0065] 本发明配制剂可包含例如0.5-15重量%的漂白剂(D)。

[0066] 合适的氧漂白剂的实例为无水或例如作为一水合物或作为四水合物或所谓二水合物的过硼酸钠,无水或例如作为一水合物的过碳酸钠,过氧化氢,过硫酸盐,在每种情况下作为游离酸或碱金属盐,尤其作为钠盐的有机过酸如过氧月桂酸、过氧硬脂酸、过氧- α -萘甲酸、1,12-二过氧十二烷二酸、过苯甲酸、过氧月桂酸、1,9-二过氧壬二酸、二过氧间苯二甲酸,以及磺酰基过氧酸和阳离子过氧酸。

[0067] 本发明配制剂可包含例如0.5-15重量%的氧漂白剂。

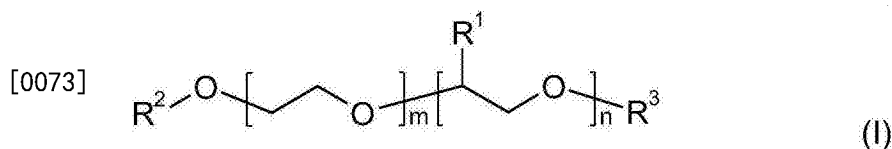
[0068] 合适的含氯漂白剂例如为1,3-二氯-5,5-二甲基乙内酰脲、N-N-氯磺酰胺、氯胺T、氯胺B、次氯酸钠、次氯酸钙、次氯酸镁、次氯酸钾、二氯异氰尿酸钾和二氯异氰尿酸钠。

[0069] 本发明配制剂可包含例如3-10重量%的含氯漂白剂。

[0070] 在本发明的一个实施方案中,本发明配制剂可具有其他成分(E),例如一种或多种表面活性剂,一种或多种酶,一种或多种助洗剂,尤其是无助洗剂,一种或多种辅助助洗剂(cobuilder),一种或多种碱金属载体,一种或多种漂白催化剂,一种或多种漂白活化剂,一种或多种漂白稳定剂,一种或多种消泡剂,一种或多种腐蚀抑制剂,缓冲剂,染料,一种或多种香料,一种或多种有机溶剂,一种或多种压片助剂,一种或多种崩解剂,一种或多种增稠剂,或一种或多种助溶剂。

[0071] 表面活性剂的实例尤其为非离子表面活性剂以及阴离子或两性离子表面活性剂与非离子表面活性剂的混合物。优选的非离子表面活性剂为烷氧基化醇和烷氧基化脂肪醇,氧化乙烯和氧化丙烯的二-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,烷基苷和所谓的氧化胺。

[0072] 烷氧基化醇和烷氧基化脂肪醇的优选实例例如为通式(I)的化合物:



[0074] 其中各变量如下所定义:

[0075] R^1 相同或不同且选自线性 C_1 - C_{10} 烷基,优选乙基和特别优选甲基,

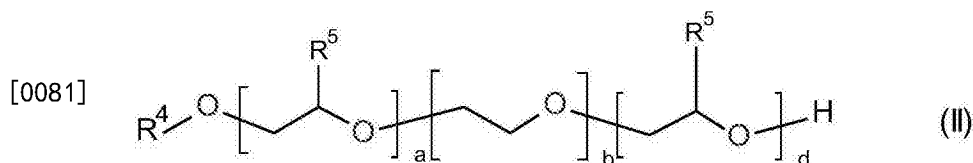
[0076] R^2 选自 C_8 - C_{22} 烷基,例如 n - C_8H_{17} 、 n - $\text{C}_{10}\text{H}_{21}$ 、 n - $\text{C}_{12}\text{H}_{25}$ 、 n - $\text{C}_{14}\text{H}_{29}$ 、 n - $\text{C}_{16}\text{H}_{33}$ 或 n - $\text{C}_{18}\text{H}_{37}$,

[0077] 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,

[0078] m 和 n 为0-300,其中 n 和 m 的总和至少为1。优选 m 为1-100且 n 为0-30。

[0079] 在此,通式(I)的化合物可为嵌段共聚物或无规共聚物,优选嵌段共聚物。

[0080] 烷氧基化醇和烷氧基化脂肪醇的其他优选实例例如为通式(II)的化合物:



[0082] 其中各变量如下所定义:

[0083] R^5 相同或不同且选自线性 C_1 - C_4 烷基,优选在每种情况下相同且为乙基,和特别优选甲基,

[0084] R^4 选自 C_6 - C_{20} 烷基,尤其是 n - C_8H_{17} 、 n - $\text{C}_{10}\text{H}_{21}$ 、 n - $\text{C}_{12}\text{H}_{25}$ 、 n - $\text{C}_{14}\text{H}_{29}$ 、 n - $\text{C}_{16}\text{H}_{33}$ 、 n - $\text{C}_{18}\text{H}_{37}$ 。

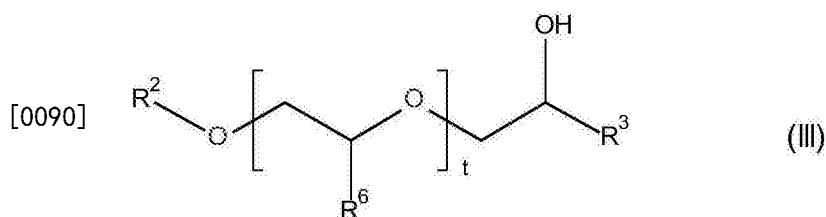
[0085] a 为1-6的数,

[0086] b 为4-20的数,

[0087] d 为4-25的数。

[0088] 在此,通式(II)的化合物可为嵌段共聚物或无规共聚物,优选嵌段共聚物。

[0089] 非离子表面活性剂的其他实例为通式(III)的化合物:



[0091] 在该种情况下各变量如下所定义：

[0092] R^6 相同或不同且选自氢、甲基和乙基，优选相同或不同且选自甲基和氢， t 为1-50，

[0093] R^2 和 R^3 如前所定义。

[0094] 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-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。氧化胺或烷基多苷同样合适。其他合适的非离子表面活性剂的综述可在EP-A 0 851 023和DE-A 198 19 187中找到。

[0095] 也可存在两种或更多种不同的非离子表面活性剂的混合物。

[0096] 阴离子表面活性剂的实例为 C_8 - C_{20} 烷基硫酸盐、 C_8 - C_{20} 烷基磺酸盐和 C_8 - C_{20} 烷基醚硫酸盐(每分子具有1-6个氧化乙烯单元)。

[0097] 在本发明的一个实施方案中，本发明配制剂基于相应配制剂的固体含量可包含3-20重量%的表面活性剂。

[0098] 本发明配制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。

[0099] 本发明配制剂在每种情况下基于本发明配制剂的总固体含量例如可包含至多5重量%，优选0.1-3重量%的酶。

[0100] 本发明配制剂可包含一种或多种助洗剂，尤其是无磷酸盐助洗剂。合适的助洗剂的实例为硅酸盐，尤其是二硅酸钠和偏硅酸钠，沸石，片状硅酸盐，尤其是式 α - $Na_2Si_2O_5$ 、 β - $Na_2Si_2O_5$ 和 δ - $Na_2Si_2O_5$ 的那些，以及柠檬酸及其碱金属盐，琥珀酸及其碱金属盐，脂肪酸磺酸盐， α -羟基丙酸，碱金属丙二酸盐，脂肪酸磺酸盐，烷基和链烯基二琥珀酸盐，酒石酸二乙酸盐，酒石酸单乙酸盐，氧化淀粉和聚合物助洗剂，例如聚羧酸盐和聚天冬氨酸。

[0101] 在本发明的一个实施方案中，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。

[0102] 合适的(甲基)丙烯酸均聚物或(甲基)丙烯酸共聚物的共聚单体为单烯属不饱和二羧酸如马来酸、富马酸、马来酸酐、衣康酸和柠康酸。特别合适的聚合物为聚丙烯酸，其优选具有2000-40 000g/mol，优选2000-10 000g/mol，尤其是3000-8000g/mol的平均分子量 M_w 。还合适的为共聚聚羧酸盐，尤其是丙烯酸与甲基丙烯酸的那些，以及丙烯酸或甲基丙烯酸与马来酸和/或富马酸的那些。

[0103] 还可使用至少一种选自单烯属不饱和 C_3 - C_{10} 单-或二羧酸或其酸酐如马来酸、马来酸酐、丙烯酸、甲基丙烯酸、富马酸、衣康酸和柠康酸的单体的共聚物，其具有至少一种如下所列亲水或疏水改性单体。

[0104] 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个或更多个碳原子的烯烃或其混合物，如1-癸烯、1-十二碳烯、1-十四碳烯、1-十六碳烯、1-十八碳烯、1-二十碳烯、1-二十二碳烯、1-二十四碳烯和1-二十六碳烯， $C_{22}\alpha$ -烯烃， C_{20} - $C_{24}\alpha$ -烯烃

和平均具有12-100个碳原子的聚异丁烯的混合物。

[0105] 合适的亲水单体为具有磺酸根或膦酸根基团的单体,以及具有羟基官能团或氧化烯基团的非离子单体。实例包括:烯丙醇、异戊二烯醇、甲氧基聚乙二醇(甲基)丙烯酸酯、甲氧基聚丙二醇(甲基)丙烯酸酯、甲氧基聚丁二醇(甲基)丙烯酸酯、甲氧基聚(氧化丙烯-共聚-氧化乙烯)(甲基)丙烯酸酯、乙氧基聚乙二醇(甲基)丙烯酸酯、乙氧基聚丙二醇(甲基)丙烯酸酯、乙氧基聚丁二醇(甲基)丙烯酸酯和乙氧基聚(氧化丙烯-共聚-氧化乙烯)(甲基)丙烯酸酯。在此,聚亚烷基二醇包含3-50个,特别是5-40个,尤其是10-30个氧化烯单元。

[0106] 在此,特别优选的含磺酸基的单体为1-丙烯酰胺基-1-丙烷磺酸、2-丙烯酰胺基-2-丙烷磺酸、2-丙烯酰胺基-2-甲基丙烷磺酸、2-甲基丙烯酰胺基-2-甲基丙烷磺酸、3-甲基丙烯酰胺基-2-羟基丙烷磺酸、烯丙基磺酸、甲代烯丙基磺酸、烯丙氧基苯磺酸、甲代烯丙氧基苯磺酸、2-羟基-3-(2-丙烯氧基)丙烷磺酸、2-甲基-2-丙烯-1-磺酸、苯乙烯磺酸、乙烯基磺酸、丙烯酸3-磺基丙基酯、甲基丙烯酸2-磺基乙基酯、甲基丙烯酸3-磺基丙基酯、磺基甲基丙烯酰胺、磺基甲基甲基丙烯酰胺,以及所述酸的盐,如其钠、钾或铵盐。

[0107] 特别优选的含膦酸根基团的单体为乙烯基膦酸及其盐。

[0108] 此外,还可将两亲性聚合物用作助洗剂。

[0109] 本发明配制剂基于相应配制剂的固体含量例如可包含总计10-50重量%,优选至多20重量%的助洗剂。

[0110] 在本发明的一个实施方案中,本发明配制剂可包含一种或多种辅助助洗剂。

[0111] 辅助助洗剂的实例为膦酸盐,例如羟基链烷膦酸盐和氨基链烷膦酸盐。在羟基链烷膦酸盐中,1-羟基乙烷-1,1-二膦酸盐(HEDP)作为辅助助洗剂特别重要。它优选作为钠盐使用,其中二钠盐呈中性,而四钠盐呈碱性(pH 9)。合适的氨基链烷膦酸盐优选为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)及其高级同系物。它们优选以中性反应的钠盐形式使用,例如作为EDTMP的六钠盐或作为DTPMP的七和八钠盐使用。

[0112] 本发明配制剂可包含一种或多种碱载体。若需要碱性pH,则碱载体提供例如至少为9的pH。例如碱金属碳酸盐、碱金属碳酸氢盐、碱金属氢氧化物和碱金属硅酸盐是合适的。优选的碱金属在每种情况下为钾,特别优选钠。

[0113] 本发明配制剂可包含一种或多种漂白催化剂。漂白催化剂可选自增强漂白的过渡金属盐或过渡金属配合物,如锰-、铁-、钴-、钇-或钼-水杨醛乙二胺配体(salen)配合物或锰-、铁-、钴-、钇-或钼-羰基配合物。还可使用具有含氮三脚(tripod)配体的锰、铁、钴、钇、钼、钛、钒和铜配合物,以及钴-、铁-、铜-和钇-胺配合物作为漂白催化剂。

[0114] 本发明配制剂可包含一种或多种漂白活化剂,例如N-甲基吗啉乙腈盐(“MMA盐”),三甲基铵乙腈盐,N-酰基酰亚胺如N-壬酰基琥珀酰亚胺,1,5-二乙酰基-2,2-二氧代六氢-1,3,5-三嗪(“DADHT”)或腈季盐(三甲基铵乙腈盐)。

[0115] 合适的漂白活化剂的其他实例为四乙酰基乙二胺(TAED)和四乙酰基己二胺。

[0116] 本发明配制剂可包含一种或多种腐蚀抑制剂。在本申请中,这应理解为指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,尤其是苯并三唑类、二苯并三唑类、氨基三唑类、烷基氨基三唑类,还有苯酚衍生物如氢醌、邻苯二酚、羟基氢醌、倍酸、间苯三酚或焦倍酸。

[0117] 在本发明的一个实施方案中,本发明配制剂基于相应配制剂的固体总量总计包含

0.1-1.5重量%的腐蚀抑制剂。

[0118] 本发明配制剂可包含一种或多种助洗剂,例如硫酸钠。

[0119] 本发明配制剂可包含一种或多种消泡剂,例如选自硅油和石蜡油。

[0120] 在本发明的一个实施方案中,本发明配制剂基于相应配制剂的固体含量总计包含0.05-0.5重量%的消泡剂。

[0121] 在本发明的一个实施方案中,本发明配制剂可包含一种或多种额外酸的盐,例如甲磺酸的钠盐。

[0122] 在本发明的一个实施方案中,本发明配制剂具有5-14,或优选8-13的pH。

[0123] 本发明进一步涉及本发明配制剂在机器清洁陶器和厨房用具中的用途。在本发明上下文中,将提及的厨房用具例如为罐、平底锅、沙锅,还有金属制品如撇渣器、分鱼刀和榨蒜器。

[0124] 优选本发明配制剂在机器清洁具有至少一个可经装饰或未经装饰的玻璃表面的制品中的用途。就此而言,在本发明上下文中,玻璃制表面应理解为指所述制品具有至少一个由玻璃所制成的部分,其接触周围的空气且在使用该制品时可受脏污。因此,所述制品可以为像饮用玻璃制品或玻璃碗一样基本由玻璃制成的那些。然而,它们例如还可为具有由另一材料制成的单个组件的盖子,例如具有金属制边缘和手柄的罐盖。

[0125] 玻璃制表面可经装饰,例如着色或盖印,或可未经装饰。

[0126] 术语“玻璃”包括任何所需玻璃,例如铅玻璃,和尤其是钠钙玻璃、水晶玻璃和硼硅酸盐玻璃。

[0127] 优选,机器清洁为使用器皿洗涤机的洗涤操作(自动器皿洗涤)。

[0128] 在本发明的一个实施方案中,将至少一种本发明配制剂用于饮用玻璃制品、玻璃花瓶和烹饪用玻璃容器的机器清洁。

[0129] 在本发明的一个实施方案中,将硬度为1-30°德国硬度,优选2-25°德国硬度的水用于清洁,其中德国硬度尤其应理解为指钙硬度。

[0130] 若将本发明配制剂用于机器清洁,则甚至在反复机器清洁具有至少一个玻璃制表面的制品时,并且仅当将具有至少一个玻璃制表面的制品与重度污损的刀具或陶器一起清洁时,也仅观察到非常低的玻璃腐蚀倾向。此外,将本发明配制剂用于将玻璃与金属制制品一起,例如与罐、平底锅或榨蒜器一起清洁显著更无害处。

[0131] 本发明进一步提供一种制备本发明配制剂的方法,也简称为本发明制备方法。为了进行本发明制备方法,程序例如可包括在一个或多个步骤中在水的存在下将如下组分相互混合,例如搅拌,且随后完全地或至少部分地除去水:

[0132] (A) 至少一种选自MGDA、GLDA及其盐的化合物,

[0133] (B) 至少一种锌盐,

[0134] (C) 至少一种乙烯亚胺的均聚物或共聚物,

[0135] 以及任选地漂白剂(D)和/或其他成分(E)。在此,化合物(A)、锌盐(B)、聚乙烯亚胺(C)和任选地漂白剂(D)和/或其他成分(E)优选以前述比例使用。

[0136] 化合物(A)、锌盐(B)和聚乙烯亚胺(C),还有漂白剂(D)以及其他成分(E)如上所定义。

[0137] 在本发明的一个实施方案中,在至少部分除去水之前,可混入用于本发明配制剂

的一种或多种其他成分(E),例如一种或多种表面活性剂,一种或多种酶,一种或多种助洗剂,尤其是无磷助洗剂,一种或多种辅助助洗剂,一种或多种碱载体,一种或多种漂白催化剂,一种或多种漂白活化剂,一种或多种漂白稳定剂,一种或多种消泡剂,一种或多种腐蚀抑制剂,缓冲剂或染料。

[0138] 在一个实施方案中,程序包括通过蒸发,尤其通过喷雾干燥、喷雾造粒或压实,由本发明配制剂完全或部分地除去水,例如至残留水分为0-5重量%。

[0139] 在本发明的另一实施方案中,首先在水存在下混合如下组分:

[0140] (A) 至少一种选自MGDA、GLDA及其盐的化合物,和

[0141] (C) 至少一种乙烯亚胺的均聚物或共聚物,

[0142] 随后完全或至少部分地除去水且随后与锌盐(B)、与水或不与水、任选地与一种或多种漂白剂(D)或与一种或多种其他成分(E)混合。

[0143] 在本发明的一个实施方案中,在0.3-2巴的压力下完全或部分地除去水。

[0144] 在本发明的一个实施方案中,在60-220℃的温度下完全或部分地除去水。

[0145] 借助本发明制备方法可容易地得到本发明配制剂。

[0146] 本发明清洁配制剂可以液体或固体形式、以单相或多相、作为片剂或以其他计量单元形式、以包装或未包装形式提供。液体配制剂的水含量可在35-90%水内变化。

[0147] 本发明由工作实施例说明。

[0148] 通用:确保测试片按照在家用器皿洗涤剂中第一次清洁直到称重并目测评估玻璃之后,仅使用清洁棉手套处理测试片,从而不会伪造测试片的重量和/或目测印痕。

[0149] 在本发明范围内,%和ppm通常为重量%和重量ppm,除非另有明确指明,且在本发明配制剂的情况下基于总固体含量。

[0150] I. 制备本发明配制剂

[0151] I.1 制备基础混合物

[0152] 首先制备基础混合物,其包含根据表1的进料物质。将进料物质干混。表1:本发明配制剂和对比配制剂试验的基础混合物

[0153]

	基础-1	基础-2	基础-3
蛋白酶	2.5	2.5	2.5
淀粉酶	1	1	1
$n\text{-C}_{18}\text{H}_{37}(\text{OCH}_2\text{CH}_2)_9\text{OH}$	5	5	5
聚丙烯酸 $M_w 4000\text{g/mol}$, 作为钠盐, 完全中和	10	10	10
过碳酸钠(D.1)	10.5	10.5	10.5
TAED	4	4	4
$\text{Na}_2\text{Si}_2\text{O}_5$	2	2	2
Na_2CO_3	19.5	19.5	19.5
二水合柠檬酸钠	0	22.5	30
HEDP	0.5	0.5	0.5

[0154] 注:所有定量数据以g计。

[0155] 缩写:

[0156] MGDA:甲基甘氨酸二乙酸,作为三钠盐

[0157] TAED:N,N,N',N'-四乙酰基乙二胺

[0158] HEDP:羟基乙烷(1,1-二膦酸)的二钠盐

[0159] I.2制备本发明配制剂

[0160] 在100ml烧杯中,引入20ml蒸馏水,并在搅拌下连续加入如下化合物:

[0161] 根据表2(或3)的锌盐(B.1)或(B.2)

[0162] 根据表2(或3)的聚乙烯亚胺(C.1)、(C.2)或(C.3)

[0163] 将混合物在室温下搅拌10分钟。随后根据表2(或3)加入溶于30ml水中的MGDA三钠盐(A1)。这得到了清澈透明的溶液。使水蒸发。然后,加入根据表2(或3)的基础混合物且混合干燥的成分。

[0164] 这得到了根据表2(或3)测试的本发明配制剂。

[0165] 为了制备对比配制剂,程序类似,不同的是省略锌盐(B)或聚乙烯亚胺(C)或二者。

[0166] 若在“连续操作的器皿洗涤剂”测试中(或在浸渍测试中),将基础混合物的相应部分由(A.1)、(B)或(C)的水溶液分开地加入,则得到与具有相同量的活性成分的干燥配制剂测试时相同的结果。因此,加入次序不是问题。

[0167] (B.1): $\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 。量基于锌。[0168] (B.2): ZnO 。量基于锌。[0169] (C.1):聚乙烯亚胺均聚物, $M_w 800\text{g/mol}$, $\text{DB}=0.63$ [0170] (C.2):聚乙烯亚胺均聚物, $M_w 5000\text{g/mol}$, $\text{DB}=0.67$ [0171] (C.3):聚乙烯亚胺均聚物, $M_w 25000\text{g/mol}$, $\text{DB}=0.70$

[0172] II.本发明配制剂和对比配制剂在机器清洁玻璃制品中的用途

[0173] 本发明配制剂和对比配制剂的测试按如下进行。

[0174] II.1连续操作的器皿洗涤机的测试方法

[0175] 器皿洗涤机:Miele G 1222SCL

[0176] 程序:65°C (带预洗)

[0177] 器皿:3个“GILDE”香槟杯(champagne glasses),3个“INTERMEZZO”白兰地杯(brandy glasses)

[0178] 为了清洁,将玻璃制品置于器皿洗涤机的上部陶器篮中。所用器皿洗涤组合物在每种情况下为根据表2的18g本发明配制剂或对比配制剂,其中表2在每种情况下独立说明了本发明配制剂的活性组分(A.1)、任选地(B)、任选地(C)和基础混合物。洗涤在65°C的清漂温度下进行。水硬度在每种情况下为0-2°德国硬度。洗涤在每种情况下进行50个洗涤循环,即程序保持运行50次。在50个洗涤循环之后进行重量分析及目测评估。

[0179] 在开始第一次洗涤循环之前和在最后一次洗涤循环后的干燥之后测定玻璃制品重量。重量损失为这两个值的差。

[0180] 除了重量分析评估外,在100个循环之后在穿孔板之后有光的暗室中使用1(非常差)到5(非常好)的评分等级对器皿进行目测评估。就此而言,在每种情况下测定片状腐蚀/起雾和/或线腐蚀的等级。

[0181] II.2浸渍测试方法

[0182] 仪器:

[0183] 具有含有用于接触温度计的孔的盖的不锈钢釜(体积约6升)

[0184] 装配用于不锈钢釜的筛网状基础插件

[0185] 具有搅拌棒的磁力搅拌器、接触温度计、含孔的胶塞

[0186] 试验条件:

[0187] 温度:75°C

[0188] 时间:72小时

[0189] 5升蒸馏水或具有所定义的水硬度的水(“硬度水”)

[0190] 所用的测试片在每种情况下为来自Libbey(NL)的香槟杯和白兰地杯,材料:钠钙玻璃。

[0191] 试验程序:

[0192] 为了预处理,首先将测试片在家用器皿洗涤机(Bosch SGS5602)中用1g表面活性剂($n\text{-C}_{18}\text{H}_{37}(\text{OCH}_2\text{CH}_2)_{10}\text{OH}$)和20g柠檬酸洗涤以除去任何污染物。将测试片干燥,测定其重量并将它们固定于筛网状基础插件。

[0193] 不锈钢釜填充有5.5升水并加入18g本发明配制剂或对比配制剂,其中表3在每种情况下独立说明了本发明配制剂或对比配制剂的活性组分(A.1)、任选地(B)、任选地(C)和基础混合物。以该方式得到的清洁液使用磁力搅拌器在每分钟550转下搅拌。安装接触温度计并且不锈钢釜覆盖有盖以使得水不能在试验期间蒸发。将其加热到75°C并且将有两个测试片的筛网状基础插件置于不锈钢釜中,其确保测试片完全浸入液体。

[0194] 在试验结束时,取出测试片并在流动蒸馏水下冲洗。然后将测试片在家用器皿洗涤机中用由1g表面活性剂($n\text{-C}_{18}\text{H}_{37}(\text{OCH}_2\text{CH}_2)_{10}\text{OH}$)和20g柠檬酸组成的配制剂洗涤,再次使用55°C的程序,以除去任何沉积物。

[0195] 为了评估重量磨耗,称重干测试片。然后进行测试片的目测评估。为此,对测试片

的表面评估线腐蚀(玻璃脊纹)和起雾腐蚀(片状起雾)。

[0196] 按照下列方案进行评估。

[0197] 线腐蚀:

[0198] L5:没有可见线条

[0199] L4:在非常少的区域形成轻微线,细线腐蚀

[0200] L3:在几个区域有线腐蚀

[0201] L2:在一些区域有线腐蚀

[0202] L1:严重线腐蚀

[0203] 玻璃起雾:

[0204] L5:没有可见起雾

[0205] L4:在非常少的区域轻微起雾

[0206] L3:在几个区域起雾

[0207] L2:在一些区域起雾

[0208] L1:基本在整个玻璃表面上严重起雾

[0209] 在评估期间也允许中间等级(例如L3-4)。

[0210] 若代替水将硬度为2°德国硬度的水用于测试,则本发明配制剂同样总是在玻璃腐蚀的抑制方面优于相应的对比配制剂。

[0211] II.3结果

[0212] 结果总结于表2和3中。

[0213] 表2:利用器皿洗涤剂(连续操作)的测试结果

[0214]

实施例	基础混合物: [g]	(A.1) [g]	(B) [mg]	(C) [mg]	香槟杯重量损失 [mg]	白兰地杯重量损失 [mg]	目测评估香槟杯	目测评估白兰地杯
V-D3.1	基础 3: 16.2	1.8	---	---	75	45	L1, T2	L1, T1-2

[0215]

V-D3.2	基础 3: 16.2	1.8	36	---	50	30	L1, T3	L1, T3
V-D1.1	基础 1: 9.9	8.1	---	---	82	53	L1, T1-2	L1, T1-2
V-D1.2	基础 1: 9.9	8.1	36	---	65	41	L1, T2-3	L1, T2-3
V-D1.3	基础 1: 9.9	8.1	---	7.5	36	19	L2-3, T3-4	L2-3, T4
D1.4	基础 1: 9.9	8.1	3.6	7.5	21	11	L3, T4	L3-4, T4-5
D1.5	基础 1: 9.9	8.1	9	7.5	17	8	L3-4, T4-5	L4, T4-5
D1.6	基础 1: 9.9	8.1	18	7.5	16	7	L4, T4-5	L4-5, T5
V-D3.3	基础 3: 16.2	1.8	---	1.7	34	16	L2-3, T3-4	L2-3, T3-4
D3.4	基础 3: 16.2	1.8	18	1.7	16	8	L4, T4-5	L4, T4-5
D3.5	基础 3: 16.2	1.8	36	1.7	12	7	L4, T4-5	L4-5, T5

[0216]

表3: 浸渍测试

[0217]

实施 例	基础混 合物: [g]	(A.1) [g]	(B) [mg]	(C) [mg]	香槟杯 重量损 失[mg]	白兰地 杯重量 损失 [mg]	目测评 估香槟 杯	目测评 估白兰 地杯
V-I.3.1	基础 3: 15.3	2.7	---	---	180	95	L1-2, T2	L2, T2
V-I.3.2	基础 3: 15.3	2.7	36	---	155	77	L2, T2-3	L2-3, T2-3
V-I.3.3	基础 3: 15.3	2.7	---	2.7	80	43	L3, T3-4	L3, T4
I.3.4	基础 3: 15.3	2.7	18	2.7	50	27	L4, T4-5	L3-4, T5
I.3.5	基础 3: 15.3	2.7	36	2.7	45	23	L4, T4-5	L4, T5