



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 105358669 A

(43) 申请公布日 2016. 02. 24

(21) 申请号 201480037687. 4

G · 蒂尔克格鲁

(22) 申请日 2014. 06. 24

(74) 专利代理机构 北京市中咨律师事务所

11247

(30) 优先权数据

代理人 王丹丹 刘金辉

13175071. 3 2013. 07. 04 EP

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

(51) Int. Cl.

2015. 12. 31

C11D 1/72(2006. 01)

(86) PCT国际申请的申请数据

C11D 3/37(2006. 01)

PCT/EP2014/063279 2014. 06. 24

C11D 3/33(2006. 01)

(87) PCT国际申请的公布数据

C11D 3/20(2006. 01)

W02015/000744 EN 2015. 01. 08

C11D 17/00(2006. 01)

C11D 11/00(2006. 01)

(71) 申请人 巴斯夫欧洲公司

地址 德国路德维希港

(72) 发明人 H · 蒂尔克 H · 韦伯 J · 德特林

权利要求书2页 说明书13页

(54) 发明名称

清洗器皿的方法

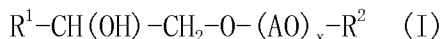
(57) 摘要

本发明涉及清洗被脂肪残余物脏污的器皿的方法,其特征在于所述方法在 45-65℃ 的温度下并使用至少一种配制剂进行,所述配制剂包含:(A) 1-50 重量%的至少一种选自柠檬酸的碱金属盐、氨基羧酸的碱金属盐和三聚磷酸钠的络合剂,(B) 2-8 重量%的至少一种通式 (I) $R^1-CH(OH)-CH_2-O-(AO)_x-R^2$ (I) 的非离子表面活性剂:(C) 0.25 至小于 4 重量%的由以下共聚单体共聚而得到的共聚物:(a) 至少一种选自烯属不饱和 C_3-C_4 羧酸和烯属不饱和 C_4-C_8 二羧酸或其各自的酐的共聚单体,(b) 至少一种选自异丁烯、二异丁烯、 C_2-C_{28} α -烯烃和(甲基)丙烯酸 $C_{12}-C_{24}$ 烷基酯的共聚单体,(c) 任选,至少一种选自非离子共聚单体的其他共聚单体,其中整数如下文所定义: R^1 选自直链或支化 C_4-C_{30} 烷基和具有至少一个 C-C 双键的直链或支化 C_4-C_{30} 烯基, R^2 选自直链或支化 C_1-C_{30} 烷基和具有至少一个 C-C 双键的直链或支化 C_2-C_{30} 烯基,x 为 1-100,AO 为选自 CH_2-CH_2-O 、 $(CH_2)_3-O$ 、 $(CH_2)_4-O$ 、 $CH_2CH(CH_3)-O$ 、 $CH(CH_3)-CH_2-O$ 和 $CH_2CH(n-C_3H_7)-O$ 的相同或不同氧化烯。 $R^1-CH(OH)-CH_2-O-(AO)_x-R^2$ (I)。

1. 清洗被脂肪残余物脏污的器皿的方法, 其特征在于所述方法在 45-65℃ 的温度下并使用至少一种配制剂进行, 所述配制剂包含:

(A) 1-50 重量% 的至少一种选自柠檬酸的碱金属盐、氨基酸的碱金属盐和三聚磷酸钠的络合剂,

(B) 2-8 重量% 的至少一种通式 (I) 的非离子表面活性剂:



(C) 0.25 至小于 4 重量% 的由以下共聚单体共聚而得到的共聚物:

(a) 至少一种选自烯属不饱和 C_3-C_4 羧酸和烯属不饱和 C_4-C_8 二羧酸或其各自的酐的共聚单体,

(b) 至少一种选自异丁烯、二异丁烯、 C_2-C_{28} α -烯烃和 (甲基) 丙烯酸 $C_{12}-C_{24}$ 烷基酯的共聚单体,

(c) 任选, 至少一种选自非离子共聚单体的其他共聚单体,

其中整数如下文所定义:

R^1 选自直链或支化 C_4-C_{30} 烷基和具有至少一个 C-C 双键的直链或支化 C_4-C_{30} 烯基,

R^2 选自直链或支化 C_1-C_{30} 烷基和具有至少一个 C-C 双键的直链或支化 C_2-C_{30} 烯基,

x 为 1-100,

AO 为选自 CH_2-CH_2-O 、 $(CH_2)_3-O$ 、 $(CH_2)_4-O$ 、 $CH_2CH(CH_3)-O$ 、 $CH(CH_3)-CH_2-O$ 和 $CH_2CH(n-C_3H_7)-O$ 的相同或不同氧化烯,

百分数基于所述配制剂的总固体含量。

2. 根据权利要求 1 的方法, 其中所述配制剂包含 10-40 重量% 络合剂 (A)。

3. 根据权利要求 1 或 2 的方法, 其中络合剂 (A) 选自甲基甘氨酸二乙酸 (MGDA)、亚氨基琥珀酸 (IDS) 和谷氨酸二乙酸 (GLDA) 的碱金属盐。

4. 根据权利要求 1-3 中任一项的方法, 其中共聚物 (C) 具有 1,000-30,000g/mol 的平均分子量 M_w 。

5. 根据权利要求 1-4 中任一项的方法, 其中其他共聚单体 (c) 选自 (甲基) 丙烯酸的 C_4-C_{10} 烷基酯、聚亚烷基二醇 (甲基) 丙烯酸酯、聚亚烷基二醇单烷基醚 (甲基) 丙烯酸酯、(甲基) 丙烯酸 ω -羟基烷基酯和各自用 1 当量或更多当量的 C_2-C_4 氧化烯烷氧基化的乙烷基醇或烯丙基醇。

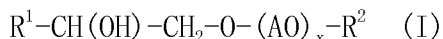
6. 根据权利要求 1-5 中任一项的方法, 其中所述配制剂进一步包含 (甲基) 丙烯酸均聚物的碱金属盐。

7. 根据权利要求 1-6 中任一项的方法, 其中共聚物 (C) 选自其中共聚单体 (a) 选自马来酸和马来酸酐的交替共聚物。

8. 配制剂, 其包含:

(A) 1-50 重量% 的至少一种选自柠檬酸的碱金属盐、氨基酸的碱金属盐和三聚磷酸钠的络合剂,

(B) 2-8 重量% 的至少一种通式 (I) 的非离子表面活性剂:



(C) 0.25 至小于 4 重量% 的由以下共聚单体共聚得到的共聚物:

(a) 至少一种选自烯属不饱和 C_3-C_4 羧酸和烯属不饱和 C_4-C_8 二羧酸或其各自的酐的共

聚单体,

(b) 至少一种选自异丁烯、二异丁烯、 C_2-C_{28} α -烯烃和(甲基)丙烯酸 $C_{12}-C_{24}$ 烷基酯的共聚单体,

(c) 任选,至少一种选自非离子共聚单体的其他共聚单体,

其中整数如下文所定义:

R^1 选自直链或支化 C_4-C_{30} 烷基和具有至少一个 C-C 双键的直链或支化 C_4-C_{30} 烯基,

R^2 选自直链或支化 C_1-C_{30} 烷基和具有至少一个 C-C 双键的直链或支化 C_2-C_{30} 烯基,

x 为 1-100,

A0 为 选 自 CH_2-CH_2-O 、 $(CH_2)_3-O$ 、 $(CH_2)_4-O$ 、 $CH_2CH(CH_3)-O$ 、 $CH(CH_3)-CH_2-O$ - 和 $CH_2CH(n-C_3H_7)-O$ 的相同或不同氧化烯,

百分数基于所述配制剂的总固体含量。

9. 根据权利要求 8 的配制剂,其中所述配制剂包含 10-40 重量%络合剂(A)。

10. 根据权利要求 8 或 9 的配制剂,其中络合剂(A)选自甲基甘氨酸二乙酸(MGDA)、亚氨基琥珀酸(IDS)和谷氨酸二乙酸(GLDA)的碱金属盐。

11. 根据权利要求 8-10 中任一项的配制剂,其中其他共聚单体(c)选自(甲基)丙烯酸的 C_4-C_{10} 烷基酯、聚亚烷基二醇(甲基)丙烯酸酯、聚亚烷基二醇单烷基醚(甲基)丙烯酸酯、(甲基)丙烯酸 ω -羟基烷基酯和各自用 1 当量或更多当量的 C_2-C_4 氧化烯烷氧基化的乙烯基醇或烯丙基醇。

12. 根据权利要求 8-11 中任一项的配制剂,其中所述配制剂进一步包含(甲基)丙烯酸均聚物的碱金属盐。

13. 根据权利要求 8-12 中任一项的配制剂,其中共聚物(C)具有 1,000-30,000g/mol 的平均分子量 M_w 。

14. 根据权利要求 8-13 中任一项的配制剂,其中共聚物(C)为交替共聚物。

15. 根据权利要求 8-14 中任一项的配制剂,其中共聚物(C)选自其中共聚单体(a)选自马来酸和马来酸酐的交替共聚物。

清洗器皿的方法

[0001] 本发明涉及清洗被脂肪残余物脏污的器皿的方法,其特征在于所述方法在 45-65℃ 的温度下并使用至少一种配制剂进行,所述配制剂包含:

[0002] (A) 1-50 重量%的至少一种选自柠檬酸的碱金属盐、氨基酸的碱金属盐和三聚磷酸钠的络合剂,

[0003] (B) 2-8 重量%的至少一种通式 (I) 的非离子表面活性剂:

[0004] $R^1-CH(OH)-CH_2-O-(AO)_x-R^2$ (I)

[0005] (C) 0.25 至小于 4 重量%的由以下共聚单体共聚而得到的共聚物:

[0006] (a) 至少一种选自烯属不饱和 C_3-C_4 羧酸和烯属不饱和 C_4-C_8 二羧酸或其各自的酐的共聚单体,

[0007] (b) 至少一种选自异丁烯、二异丁烯、 C_2-C_{28} α -烯烃和(甲基)丙烯酸 $C_{12}-C_{24}$ 烷基酯的共聚单体,

[0008] (c) 任选,至少一种选自非离子共聚单体的其他共聚单体,

[0009] 其中整数如下文所定义:

[0010] R^1 选自直链或支化 C_4-C_{30} 烷基和具有至少一个 C-C 双键的直链或支化 C_4-C_{30} 烯基,

[0011] R^2 选自直链或支化 C_1-C_{30} 烷基和具有至少一个 C-C 双键的直链或支化 C_2-C_{30} 烯基,

[0012] x 为 1-100,

[0013] AO 为选自 CH_2-CH_2-O 、 $(CH_2)_3-O$ 、 $(CH_2)_4-O$ 、 $CH_2CH(CH_3)-O$ 、 $CH(CH_3)-CH_2-O$ 和 $CH_2CH(n-C_3H_7)-O$ 的相同或不同氧化烯,

[0014] 百分数基于所述配制剂的总固体含量。

[0015] 此外,本发明涉及用于清洗器皿的配制剂,和制备该配制剂的方法。

[0016] 洗涤剂配制剂,尤其是用于自动器皿洗涤的洗涤剂配制剂必须满足各种要求。当用于自动器皿洗涤中时,这类洗涤剂配制剂需要能够完全地清洗瓷器、聚合物、金属、粘土和玻璃制品并除去所有类别的污垢如脂肪、蛋白质、淀粉、染料以及更多。污垢在清洗和脱水过程期间需要分散于水中,且各种污垢在自动器皿洗涤的情况下应不沉积在器皿洗涤机中。最后,在干燥过程期间,清洗的物品应显示出良好的干燥行为而不具有斑点。

[0017] 发现在许多情况下,脂肪残余物聚集在自动器皿洗涤机的脂肪过滤器或筛中。这类残余物通常包含表面活性剂和从器皿上除去的脂肪或者来自污垢的降解产物。残余物的沉积是不利的,因为当被表面活性剂和脂肪填充时,需要清洗这类过滤器或筛。此外,如果机器不用一段时间的话,这类脂肪残余物可能变得发臭,并且它们甚至可能变成卫生威胁。

[0018] 混合羟基醚是特别有效的非离子表面活性剂,在与某些聚合物组合时尤其如此,例如参见 WO 2008/095563。然而,尤其是 WO 2008/095563 所述配制剂中的混合羟基醚在自动器皿洗涤机中的使用可能导致过滤器或筛中相当高量的表面活性剂和脂肪残余物。

[0019] 因此,本发明的目的是提供清洗被脂肪脏污的器皿而不必应对器皿洗涤机的过滤器或筛中明显的表面活性剂和脂肪残余物,而且不损失器皿洗涤质量的方法。此外,目的是提供用于清洗被脂肪脏污的器皿而不必应对器皿洗涤机的过滤器或筛中明显的表面活性剂和脂肪残余物,而且不损失器皿洗涤质量的配制剂。此外,目的是提供制备这类配制剂的

方法。

[0020] 因此,发现开头定义的方法和配制剂。首先,更详细地定义开头定义的方法,在下文中也称为本发明方法。

[0021] 本发明方法为清洗器皿的方法。本发明方法可人工(手动器皿洗涤)或者优选借助机器(机器器皿洗涤或自动器皿洗涤)进行。在本发明上下文中,器皿应不仅指由瓷器制成的盘,而且指由瓷器、金属、玻璃、粘土或聚合物制成的任何厨具,例如-但不限于-由瓷器制成的杯子、碗和盘,扁平餐具,引用玻璃杯如酒杯、香槟杯、啤酒杯等,和塑料厨具,还有由金属如铁、铝或不锈钢制成的锅、煎锅和荷兰烤箱。

[0022] 器皿以脏污形式,尤其是被也称为脂肪的脂肪残余物脏污的形式提供,所述脂肪可来自食品本身,或者一例如在煎锅的情况下一来自烹饪或煎炸或烘焙食品的脂肪。术语“脂肪”还可包括猪油或油,尤其是油如葵花油、橄榄油或用于烹饪目的的其他油。

[0023] 所述脂肪残余物可以为待根据本发明方法清洗的器皿的唯一污染物。在本发明另一实施方案中,待根据本发明方法清洗的器皿可被脂肪和至少一种不同于脂肪的物质如颜料、蛋白质、碳水化合物如淀粉或糖、焦糖,还有卵磷脂或染料的组合脏污。

[0024] 在器皿上,可脏污污垢的粘附层,或者在其它实施方案中,仅脏污各器皿的一个或多个点或有限的面积。

[0025] 本发明方法在 45-65℃,优选 50-60℃ 的温度下进行。所述温度指本发明方法所用水的温度。本发明方法更详细地描述于下文中。

[0026] 本发明方法使用水进行。水的量受所用机器的类型和程序的选择影响。

[0027] 本发明方法中所用配制剂包含:

[0028] (A) 1-50 重量%,优选 10-40 重量%至少一种络合剂,下文也称为络合剂 (A),所述络合剂选自柠檬酸的碱金属盐、氨基羧酸的碱金属盐和三聚磷酸钠。

[0029] 在络合剂 (A) 的上下文中,碱金属盐的实例为钾盐,以及尤其是钠盐。

[0030] 优选的柠檬酸的碱金属盐为钠盐,尤其是三钠盐。

[0031] 优选的氨基羧酸的实例为甲基甘氨酸二乙酸 (MGDA)、谷氨酸二乙酸 (GLDA) 和亚氨基二琥珀酸 (IDS)。优选的氨基羧酸的碱金属盐为 MGDA 的三钠盐、GLDA 的四钠盐和 IDS 的四钠盐。

[0032] 三聚磷酸钠优选指各自的五钠盐。

[0033] 在本发明一个实施方案中,所述配制剂可包含至少两种络合剂 (A) 的组合,例如柠檬酸和 MGDA 的碱金属盐或者柠檬酸和 GLDA 的碱金属盐的组合,或者柠檬酸的碱金属盐和三聚磷酸钠的组合。优选各自的钠盐的组合,尤其是柠檬酸和 MGDA 的三钠盐的组合。

[0034] 优选,本发明方法中所用配制剂为无磷的。在本发明上下文中,术语无磷指 0.01 或更少至 0.5 重量%磷酸盐的组合磷酸盐和聚磷酸盐含量。

[0035] 本发明方法中所用配制剂进一步包含:

[0036] (B) 2-8 重量%,优选至多 6 重量%的至少一种通式 (I) 的非离子表面活性剂:

[0037] $R^1-CH(OH)-CH_2-O-(AO)_x-R^2$ (I),

[0038] 在下文中也称为“表面活性剂 (B)”,其中整数如下文所定义:

[0039] R^1 选自直链或支化 C_4-C_{30} 烷基和具有至少一个 C-C 双键的直链或支化 C_4-C_{30} 烯基,优选直链或支化 C_4-C_{30} 烷基,更优选直链 C_4-C_{30} 烷基,甚至更优选 $n-C_{10}-C_{12}$ 烷基。

[0040] R^2 选自直链或支化 C_1-C_{30} 烷基和具有至少一个 C-C 双键的直链或支化 C_2-C_{30} 烯基, 优选 C_6-C_{20} 烷基, 更优选 C_8-C_{11} 烷基,

[0041] x 选自 1-100, 优选 5-60, 更优选 10-50, 甚至更优选 20-40,

[0042] A_0 选自相同或不同的氧化烯, 选自 CH_2-CH_2-O 、 $(CH_2)_3-O$ 、 $(CH_2)_4-O$ 、 $CH_2CH(CH_3)-O$ 、 $CH(CH_3)-CH_2-O$ 和 $CH_2CH(n-C_3H_7)-O$ 。 A_0 的优选实例为 CH_2-CH_2-O (EO)。

[0043] 在本发明一个实施方案中, $(A_0)_x$ 选自 $(CH_2CH_2O)_{x1}$, 其中 $x1$ 选自 1-50。

[0044] 在本发明一个实施方案中, $(A_0)_x$ 选自 $-(CH_2CH_2O)_{x2}-(CH_2CH(CH_3)-O)_{x3}$ 和 $-(CH_2CH_2O)_{x2}-(CH(CH_3)CH_2-O)_{x3}$, 其中 $x2$ 和 $x3$ 相同或不同且选自 1-30。

[0045] 在本发明一个实施方案中, $(A_0)_x$ 选自 $-(CH_2CH_2O)_{x4}$, 其中 $x4$ 为 10-50, A_0 为 EO, 且 R^1 和 R^2 各自独立地选自 C_8-C_{14} 烷基。

[0046] 在本发明上下文中, x 或 $x1$ 或 $x2$ 和 $x3$ 或 $x4$ 应当理解为平均值, 优选数均值。因此, 如果适用的话, x 或 $x1$ 或 $x2$ 或 $x3$ 或 $x4$ 各自可指分数, 但特殊分子可仅带有整数个氧化烯单元。

[0047] 本发明方法中所用配制剂进一步包含:

[0048] (C) 0.25 至小于 4%, 优选 0.5-3.5 重量%的由以下共聚单体共聚得到的共聚物, 在下文中也称为共聚物 (C):

[0049] (a) 至少一种共聚单体, 也称为“共聚单体 (a)”, 其选自烯属不饱和 C_3-C_4 羧酸, 例如巴豆酸以及优选 (甲基) 丙烯酸、(E)-巴豆酸、(Z)-巴豆酸, 优选甲基丙烯酸, 甚至更优选丙烯酸, 以及烯属不饱和 C_4-C_8 二羧酸及其各自的酐, 例如马来酸、马来酸酐、衣康酸、衣康酸酐、柠康酸、中康酸酐和富马酸, 优选马来酸以及尤其是马来酸酐,

[0050] (b) 至少一种选自如下的共聚单体, 也称为“共聚单体 (b)”:

[0051] 异丁烯、二异丁烯,

[0052] C_2-C_{28} α -烯烃, 优选直链 C_2-C_{28} α -烯烃, 例如乙烯、丙烯、1-丁烯、1-戊烯、1-己烯、1-辛烯、1-癸烯、1-十二碳烯、1-十四碳烯、1-十六碳烯、1-十八碳烯、 α -二十碳烯和 $CH_2=CH-n-C_{26}H_{53}$, 优选 $C_{10}-C_{28}$ α -烯烃, 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、 α -二十碳烯和 $CH_2=CH-n-C_{26}H_{53}$, 以及来自 1-十六碳烯和 1-十八碳烯的混合物, 以及来自 $C_{18}-C_{28}$ α -烯烃的混合物, 和 (甲基) 丙烯酸的 $C_{12}-C_{24}$ 烷基酯, 例如 (甲基) 丙烯酸 $n-C_{12}H_{25}$ -酯、(甲基) 丙烯酸 $n-C_{14}H_{29}$ -酯、(甲基) 丙烯酸 $n-C_{16}H_{33}$ -酯、(甲基) 丙烯酸 $n-C_{18}H_{37}$ -酯、(甲基) 丙烯酸 $n-C_{20}H_{41}$ -酯、(甲基) 丙烯酸 $n-C_{22}H_{45}$ -酯和 (甲基) 丙烯酸 $n-C_{24}H_{49}$ -酯。

[0053] (c) 任选, 至少一种其它共聚单体, 也称为“共聚单体 (c)”, 这类共聚单体 (c) 选自非离子共聚单体, 并且不同于共聚单体 (a) 和共聚单体 (b) 且不选自共聚单体 (a) 和 (b)。

[0054] 络合剂 (A)、表面活性剂 (B) 和共聚物 (C) 的百分数为重量%, 并且指各配制剂的总固体含量。

[0055] 在本发明一个实施方案中, 共聚物 (C) 可通过自由基共聚得到。

[0056] 在本发明一个实施方案中, 共聚单体 (c) 选自 α -甲基苯乙烯、对-甲基苯乙烯以及优选苯乙烯。

[0057] 在本发明的优选实施方案中, 共聚单体 (c) 选自以下组:

[0058] (甲基) 丙烯酸的 C_4-C_{10} 烷基酯, 例如丙烯酸正丁酯、甲基丙烯酸正丁酯、丙烯酸

2-乙基己酯、甲基丙烯酸 2-乙基己酯、(甲基)丙烯酸正己基酯、(甲基)丙烯酸正辛基酯和(甲基)丙烯酸正癸基酯,

[0059] 各自用 1 当量或更多当量的 C_2-C_4 氧化烯烷氧基化的乙烯基醇或烯丙基醇,例如 - 但不限于 $-CH_2=CH-O(AO)_yH$, 其中 y 为 1-100 的数,尤其是 $CH_2=CH-O(CH_2CH_2O)_{y1}H$ 、 $CH_2=CH-O(CH_2CH(CH_3)O)_{y2}H$, 其中 $y1$ 和 $y2$ 为 1-100 的数,

[0060] 聚亚烷基二醇(甲基)丙烯酸酯,例如 $CH_2=CH-COO(AO)_yH$ 和 $CH_2=C(CH_3)COO(AO)_yH$, 其中亚烷基优选选自亚乙基、1,2-亚丙基、1,2-亚丁基和 1,4-亚丁基, y 为 1-100 的数,和(甲基)丙烯酸 ω -羟基烷基酯,尤其是(甲基)丙烯酸 2-羟基乙酯,

[0061] 聚亚烷基二醇单烷基醚(甲基)丙烯酸酯,优选聚乙二醇单- C_1-C_{22} 烷基醚(甲基)丙烯酸酯,例如 $CH_2=CH-COO(AO)_yCH_3$ 和 $CH_2=C(CH_3)COO(AO)_yCH_3$, 其中 y 为 1-100 的数,

[0062] AO 如上文所定义。

[0063] 在本发明上下文中, y 和 $y1$ 和 $y2$ 应当理解为平均值,优选数均值。因此,如果适用的话, y 或 $y1$ 或 $y2$ 各自可指分数,但特殊分子可仅带有整数个氧化烯单元。

[0064] 在本发明一个实施方案中,共聚物(C)具有例如通过凝胶渗透色谱法(GPC)或粒度排阻色谱法测定并涉及酸/盐为 1,000-30,000g/mol,优选 2,000-10,000g/mol 的平均分子量 M_w 。

[0065] 在本发明一个实施方案中,共聚物(C)显示 1.5-10,优选 2-5 的多分散性 M_w/M_n 。

[0066] 在本发明的优选实施方案中,共聚物(C)作为其碱金属盐使用,其羧基用碱,优选用钠部分或者优选完全中和。

[0067] 在本发明一个实施方案中,共聚物(C)选自无规共聚物、交替共聚物、嵌段共聚物和多嵌段共聚物。

[0068] 在本发明一个实施方案中,共聚单体(a)选自马来酸和马来酸酐,且共聚单体(b)选自异丁烯、二异丁烯和 C_2-C_{28} α -烯烃,优选选自直链 C_2-C_{28} α -烯烃。这类共聚物(C)优选为交替共聚物。

[0069] 在本发明另一实施方案中,共聚单体(a)选自(甲基)丙烯酸,且共聚单体(b)选自(甲基)丙烯酸的 $C_{12}-C_{24}$ 烷基酯。这类共聚物(C)优选为无规共聚物。

[0070] 在本发明一个实施方案中,共聚物(C)由以下单体制备:

[0071] 40-80 重量%的一种或多种共聚单体(a),

[0072] 10-60 重量%的一种或多种选自异丁烯、二异丁烯和 C_2-C_{28} α -烯烃的共聚单体(b),和任选

[0073] 至多 20 重量%的共聚单体(c)。

[0074] 在本发明另一实施方案中,共聚物(C)由以下单体制备:

[0075] 50-95 重量%的一种或多种共聚单体(a),

[0076] 5-25 重量%的一种或多种选自(甲基)丙烯酸 $C_{12}-C_{24}$ 烷基酯的共聚单体(b),和任选

[0077] 至多 20 重量%的共聚单体(c)。

[0078] 百分数指作为游离酸的全部各共聚物(C)。

[0079] 在本发明一个实施方案中,本发明方法中所用配制剂可具有 90-99.9%,优选 95-99 重量%的总固体含量。该本发明配制剂为粉末或片剂形式。

[0080] 在本发明一个实施方案中,本发明方法中所用配制剂可具有 15-40 重量%的总固体含量。该本发明配制剂例如为凝胶的形式。

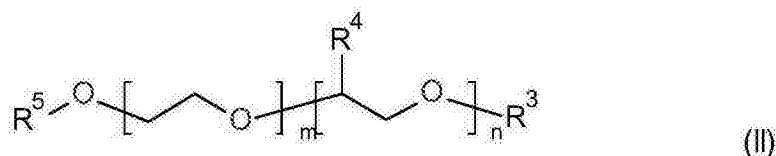
[0081] 在本发明一个实施方案中,本发明方法包括几个步骤,其中一个步骤为使脏污的器皿与如上文所公开的配制剂接触,而且还包括至少一个冲洗步骤和至少一个干燥步骤。优选,本发明方法中所用配制剂可作为二合一或三合一配制剂使用,且不需要单独的冲洗试剂。在另一优选实施方案中,不需要离子交换以用再生盐处理。甚至更优选,本发明方法中所用配制剂可作为二合一或三合一配制剂使用,且既不需要单独的冲洗试剂,也不需要再生盐。

[0082] 在本发明一个实施方案中,本发明方法中所用配制剂可包含至少一种其他成分,也称为成分(D)。成分(D)可选自一种或多种不同于表面活性剂(B)的表面活性剂、一种或多种酶,一种或多种不同于络合剂(A)的助洗剂,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,一种或多种漂白剂,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,一种或多种缓冲剂或者一种或多种染料。

[0083] 不同于表面活性剂(B)的表面活性剂的实例尤其是不同于表面活性剂(B)的非离子表面活性剂以及阴离子或两性离子表面活性剂与不同于表面活性剂(B)的非离子表面活性剂的混合物。优选的不同于表面活性剂(B)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。

[0084] 烷氧基化醇和烷氧基化脂肪醇的优选实例例如为通式(II)的化合物:

[0085]



[0086] 其中各变量如下所定义:

[0087] R^3 选自氢和 $\text{C}_1\text{-C}_{10}$ 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,

[0088] R^4 相同或不同且选自线性 $\text{C}_1\text{-C}_{10}$ 烷基,优选每种情况下相同且为乙基以及特别优选甲基,

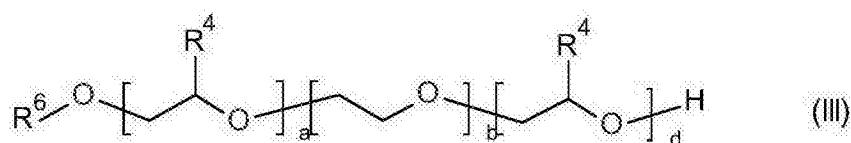
[0089] R^5 选自 $\text{C}_8\text{-C}_{22}$ 烷基,例如 $n\text{-C}_8\text{H}_{17}$ 、 $n\text{-C}_{10}\text{H}_{21}$ 、 $n\text{-C}_{12}\text{H}_{25}$ 、 $n\text{-C}_{14}\text{H}_{29}$ 、 $n\text{-C}_{16}\text{H}_{33}$ 或 $n\text{-C}_{18}\text{H}_{37}$,

[0090] 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。

[0091] 通式(II)的化合物可以为嵌段共聚物或无规共聚物,优选嵌段共聚物。

[0092] 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(III)的化合物:

[0093]



[0094] 其中各变量如下所定义：

[0095] R^4 相同或不同且选自线性 C_1-C_4 烷基，优选每种情况下相同且为乙基，以及特别优选甲基，

[0096] R^6 选自 C_6-C_{20} 烷基，尤其是 $n-C_8H_{17}$ 、 $n-C_{10}H_{21}$ 、 $n-C_{12}H_{25}$ 、 $n-C_{14}H_{29}$ 、 $n-C_{16}H_{33}$ 、 $n-C_{18}H_{37}$ ，

[0097] a 为 1-6 的数，

[0098] b 为 4-20 的数，

[0099] d 为 4-25 的数。

[0100] 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。

[0101] 其他合适的非离子表面活性剂选自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。

[0102] 也可存在两种或更多种不同的不同于表面活性剂 (B) 的非离子表面活性剂的混合物。

[0103] 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）。

[0104] 在本发明一个实施方案中，本发明方法中所用配制剂可包含 3-20 重量%的不同于表面活性剂 (B) 的表面活性剂。

[0105] 本发明方法中所用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。

[0106] 本发明方法中所用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。

[0107] 除络合剂 (A) 外，根据本发明使用的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。

[0108] 在本发明一个实施方案中，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。

[0109] 合适的聚羧酸盐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。

[0110] 特别合适的（甲基）丙烯酸均聚物为聚丙烯酸，其优选具有 2,000-40,000g/mol，优选 2,000-10,000g/mol，尤其是 3,000-8,000g/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。

[0111] 根据本发明使用的配制剂例如可包含总计 2.5-20 重量%，优选至多 10 重量%的不同于络合剂 (A) 的助洗剂。

[0112] 在本发明一个实施方案中，根据本发明使用的配制剂可包含一种或多种辅助助洗剂。

[0113] 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。

[0114] 此外,两性聚合物也可用作辅助助洗剂。

[0115] 本发明方法中所用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。

[0116] 本发明方法中所用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-、钕-或钼-Salen配合物或者锰-、铁-、钴-、钕-或钼-羰基配合物。还可使用具有含氮三脚(tripod)配体的锰、铁、钴、钕、钼、钛、钒和铜配合物,以及钴-、铁-、铜-和钕-胺配合物作为漂白催化剂。

[0117] 本发明方法中所用配制剂例如可包含0.5-15重量%漂白剂,下文也称为漂白剂(D)。漂白剂(D)可选自氧漂白剂和含氯漂白剂。

[0118] 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。

[0119] 本发明方法中所用配制剂例如可包含0.5-15重量%的氧漂白剂。

[0120] 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。

[0121] 本发明方法中所用配制剂例如可包含3-10重量%含氯漂白剂。

[0122] 本发明方法中所用配制剂可包含一种或多种漂白活化剂,例如N-甲基吗啉鎓乙腈盐(“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-2,2-二氧六氢-1,3,5-三嗪(“DADHT”)或腈季盐(三甲基铵乙腈盐)。

[0123] 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。

[0124] 本发明方法中所用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,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。

[0125] 在本发明一个实施方案中,本发明方法中所用配制剂总计包含0.1-1.5重量%的腐蚀抑制剂。

[0126] 本发明方法中所用配制剂可包含一种或多种填料,例如硫酸钠。

[0127] 本发明方法中所用配制剂可包含一种或多种消泡剂,例如选自硅油和石蜡油。

[0128] 在本发明一个实施方案中,本发明方法中所用配制剂总计包含0.05-0.5重量%的消泡剂。

[0129] 根据本发明方法清洗的器皿显示出优异的性能,例如非常好的污垢,尤其是脂肪的脱除。此外,根据本发明方法清洗的器皿显示出关于斑点、成膜和残留物的优异值。另外,

当使用现代器皿洗涤机时,过滤器和 / 或筛在操作以后仅包含非常低量的表面活性剂和脂肪。

[0130] 本发明另一方面为可有利地进行本发明方法的配制剂,在下文中也称为本发明配制剂。本发明配制剂可以为单位剂量,例如片剂,或者作为凝胶或粉末,作为颗粒或压片。在一个优选实施方案中,该单位剂量包含 10-30g 本发明配制剂。

[0131] 本发明配制剂可以为固体,在这类实施方案中,它们可包含一些残余水分,例如 0.01-10 重量%水。在其他实施方案中,本发明配制剂可以为液体或凝胶。

[0132] 本发明配制剂包含:

[0133] (A) 1-50 重量%,优选 10-40 重量%至少一种络合剂 (A),所述络合剂选自柠檬酸的碱金属盐、氨基羧酸的碱金属盐和三聚磷酸钠。

[0134] 在络合剂 (A) 的上下文中,碱金属盐的实例为钾盐,以及尤其是钠盐。

[0135] 优选的柠檬酸的碱金属盐为钠盐,尤其是三钠盐。

[0136] 优选的氨基羧酸的实例为甲基甘氨酸二乙酸 (MGDA)、谷氨酸二乙酸 (GLDA) 和亚氨基二琥珀酸 (IDS)。优选的氨基羧酸的碱金属盐为 MGDA 的三钠盐、GLDA 的四钠盐和 IDS 的四钠盐。

[0137] 三聚磷酸钠优选指各自的五钠盐。

[0138] 在本发明一个实施方案中,本发明配制剂可包含至少两种络合剂 (A) 的组合,例如柠檬酸和 MGDA 的碱金属盐或者柠檬酸和 GLDA 的碱金属盐的组合,或者柠檬酸的碱金属盐和三聚磷酸钠的组合。优选各自的钠盐的组合,尤其是柠檬酸和 MGDA 的三钠盐的组合。

[0139] 优选,本发明配制剂为无磷的。在本发明上下文中,术语无磷指 0.01 或更少至 0.5 重量%磷酸盐的组合磷酸盐和聚磷酸盐含量。

[0140] 本发明配制剂进一步包含:

[0141] (B) 2-8 重量%,优选 3-6 重量%表面活性剂 (B):

[0142] $R^1-CH(OH)-CH_2-O-(AO)_x-R^2$ (I),

[0143] 其中整数如下文所定义:

[0144] R^1 选自直链或支化 C_4-C_{30} 烷基和具有至少一个 C-C 双键的直链或支化 C_4-C_{30} 烯基,优选直链或支化 C_4-C_{30} 烷基,更优选直链 C_4-C_{30} 烷基,甚至更优选 $n-C_{10}-C_{12}$ 烷基。

[0145] R^2 选自直链或支化 C_1-C_{30} 烷基和具有至少一个 C-C 双键的直链或支化 C_2-C_{30} 烯基,优选 C_6-C_{20} 烷基,更优选 C_8-C_{11} 烷基。

[0146] x 选自 1-100,优选 5-60,更优选 10-50,甚至更优选 20-40,

[0147] AO 选自相同或不同的氧化烯,选自 CH_2-CH_2-O 、 $(CH_2)_3-O$ 、 $(CH_2)_4-O$ 、 $CH_2CH(CH_3)-O$ 、 $CH(CH_3)-CH_2-O$ 和 $CH_2CH(n-C_3H_7)-O$ 。AO 的优选实例为 CH_2-CH_2-O (EO)。

[0148] 在本发明一个实施方案中, $(AO)_x$ 选自 $(CH_2CH_2O)_{x1}$, 其中 $x1$ 选自 1-50。

[0149] 在本发明一个实施方案中, $(AO)_x$ 选自 $-(CH_2CH_2O)_{x2}-(CH_2CH(CH_3)-O)_{x3}$, 其中 $x2$ 和 $x3$ 相同或不同且选自 1-30。

[0150] 在本发明一个实施方案中, $(AO)_x$ 选自 $-(CH_2CH_2O)_{x4}$, 其中 $x4$ 为 10-50, AO 为 EO, 且 R^1 和 R^2 各自独立地选自 C_8-C_{14} 烷基。

[0151] 本发明配制剂进一步包含:

[0152] (C) 0.25 至小于 4%, 优选 0.5-3.5 重量%的由以下共聚单体共聚得到的共聚物

(C) :

[0153] (a) 至少一种共聚单体 (a), 其选自烯属不饱和 C_3 - C_4 羧酸, 例如巴豆酸以及优选 (甲基) 丙烯酸、(E)-巴豆酸、(Z)-巴豆酸, 优选甲基丙烯酸, 甚至更优选丙烯酸, 以及烯属不饱和 C_4 - C_8 二羧酸及其各自的酐, 例如马来酸、马来酸酐、衣康酸、衣康酸酐、柠康酸、中康酸酐和富马酸, 优选马来酸以及尤其是马来酸酐,

[0154] (b) 至少一种共聚单体 (b), 其选自 :

[0155] 异丁烯、二异丁烯,

[0156] C_2 - C_{28} α -烯烃, 优选直链 C_2 - C_{28} α -烯烃, 例如乙烯、丙烯、1-丁烯、1-戊烯、1-己烯、1-辛烯、1-癸烯、1-十二碳烯、1-十四碳烯、1-十六碳烯、1-十八碳烯和 α -二十碳烯, 优选 C_{10} - C_{20} α -烯烃, 例如 1-癸烯、1-十二碳烯、1-十四碳烯、1-十六碳烯、1-十八碳烯以及来自 1-十六碳烯和 1-十八碳烯的混合物,

[0157] 和 (甲基) 丙烯酸的 C_{12} - C_{24} 烷基酯, 例如 (甲基) 丙烯酸 n - $C_{12}H_{25}$ -酯、(甲基) 丙烯酸 n - $C_{14}H_{29}$ -酯、(甲基) 丙烯酸 n - $C_{16}H_{33}$ -酯、(甲基) 丙烯酸 n - $C_{18}H_{37}$ -酯、(甲基) 丙烯酸 n - $C_{20}H_{41}$ -酯和 (甲基) 丙烯酸 n - $C_{24}H_{49}$ -酯。

[0158] (c) 任选, 至少一种选自非离子共聚单体的共聚单体 (c), 这类共聚单体 (c) 不同于共聚单体 (a) 和共聚单体 (b) 且不选自共聚单体 (a) 和 (b)。

[0159] 络合剂 (A)、表面活性剂 (B) 和共聚物 (C) 的百分数为重量%, 并且指各配制剂的总固体含量。

[0160] 共聚单体 (a)、(b) 和 (c) 为上文所定义的。

[0161] 优选, 本发明配制剂为无磷的。

[0162] 在本发明一个实施方案中, 共聚物 (C) 具有通过 GPC 测定为 1,000-30,000g/mol, 优选至多 10,000g/mol 的平均分子量 M_w 。

[0163] 在本发明一个实施方案中, 共聚物 (C) 显示出 1.5-10, 优选 2-5 的多分散性 M_w/M_n 。

[0164] 在本发明的优选实施方案中, 共聚物 (C) 作为其碱金属盐使用, 其羧基用碱, 优选钠部分或者优选完全中和。

[0165] 在本发明一个实施方案中, 共聚物 (C) 选自无规共聚物、交替共聚物、嵌段共聚物和多嵌段共聚物。

[0166] 在本发明一个实施方案中, 共聚单体 (a) 选自马来酸和马来酸酐, 且共聚单体 (b) 选自异丁烯、二异丁烯和 C_2 - C_{28} α -烯烃, 优选选自直链 C_2 - C_{28} α -烯烃。这类共聚物 (C) 优选为交替共聚物。

[0167] 在本发明另一实施方案中, 共聚单体 (a) 选自 (甲基) 丙烯酸, 且共聚单体 (b) 选自 (甲基) 丙烯酸的 C_{12} - C_{24} 烷基酯。这类共聚物 (C) 优选为无规共聚物。

[0168] 在本发明一个实施方案中, 本发明配制剂具有 90-99.9%, 优选 95-99 重量%的总固体含量。该本发明配制剂例如为粉末或片剂的形式。

[0169] 在本发明一个实施方案中, 本发明配制剂具有 15-40 重量%的总固体含量。该本发明配制剂例如为凝胶的形式。

[0170] 在本发明一个实施方案中, 本发明配制剂可包含至少一种其他成分, 也称为成分 (D)。成分 (D) 可选自一种或多种不同于表面活性剂 (B) 的表面活性剂、一种或多种酶, 一种或多种不同于络合剂 (A) 的助洗剂, 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,一种或多种漂白剂,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,一种或多种缓冲剂或者一种或多种染料。成分 (D) 更详细地解释于上文中。

[0171] 本发明配制剂优异地适于进行本发明方法。

[0172] 本发明另一方面为制备本发明配制剂的方法,在下文中也称为本发明生产方法。本发明生产方法包括将络合剂 (A)、表面活性剂 (B) 和共聚物 (C) 以及如果合适的话一种或多种其他成分 (D) 在一个或多个步骤中混合。该混合可不存在或存在水而进行,优选混合不存在水而进行。在其他实施方案中,将组分络合剂 (A)、表面活性剂 (B) 和共聚物 (C) 或者如果合适的话一种或多种其他成分 (D) 中的至少一种作为水溶液加入为粉末或颗粒形式的其他组分中,并在混合期间或以后除去水。混合可在 5-100℃,优选 20-70℃ 的温度下或者在环境温度下进行。

[0173] 在本发明一个实施方案中,本发明生产方法在水的存在下进行,且该水在本发明生产方法结束时,例如通过喷雾干燥或者通过制备具有不同组分或预混合组分的颗粒的压片而至少部分地除去。

[0174] 通过以下工作实施例进一步解释本发明。

[0175] 使用以下成分:

[0176] (A. 1): 甲基甘氨酸二乙酸的三钠盐

[0177] (A. 2): 柠檬酸的三钠盐

[0178] 表面活性剂 (B. 1): $n\text{-C}_8\text{H}_{17}\text{-CH(OH)-CH}_2\text{-O-(EO)}_{22}\text{-CH(CH}_3\text{)-CH}_2\text{-O-}n\text{-C}_{10}\text{H}_{21}$

[0179] 表面活性剂 (B. 2): $n\text{-C}_{10}\text{H}_{21}\text{-CH(OH)-CH}_2\text{-O-(EO)}_{40}\text{-}n\text{-C}_{10}\text{H}_{21}$

[0180] 共聚物 (C. 1): 来自马来酸酐 (a. 1)、 $\text{CH}_2=\text{CH-}n\text{-C}_{16}\text{H}_{33}$ (b. 1)/ 异丁烯 (b. 2) 的无规共聚物的完全中和钠盐; 65 重量% (a. 1), 9 重量% (b. 1), 26 重量% (b. 2), 百分数指 (C. 1) 的各游离酸

[0181] 共聚物 (C. 1) 的合成:

[0182] 将邻-二甲苯 (363g) 和马来酸酐 (a. 1) (196g) 放入装配有计量和蒸馏装置和搅拌器的高压釜中。将高压釜用 3 巴氮气冲洗 3 次。然后将压力降至 91 毫巴并将 (a. 1) 和邻-二甲苯的混合物加热至 120℃。在 120℃ 下同时开始各自以恒定速率同时加入以下进料:

[0183] 25. 2g $\text{CH}_2=\text{CH-}n\text{-C}_{16}\text{H}_{33}$ (b. 1), 经 3 小时时间

[0184] 78. 4g 异丁烯 (b. 2), 经 5 小时的时间, 和溶于 35g 邻-二甲苯中的过氧-2-乙基己酸叔丁酯 (8. 31g), 经 5. 5 小时时间。当过氧-2-乙基己酸叔丁酯的添加完成时, 将反应混合物在 120℃ 下进一步搅拌 1 小时。然后将高压釜中的压力释放至大气压力。将反应混合物冷却至 100℃, 然后用 310ml 水稀释。然后通过蒸汽蒸馏除去邻-二甲苯。将如此得到的混合物通过在 2 小时内添加 205ml 50 重量% 氢氧化钠水溶液而中和, 然后冷却至室温以得到具有 40 重量% 的固体含量的清澈溶液。平均分子量 M_w : 4330g/mol, 作为钠盐, 部分中和 (pH 值: 7)

[0185] 共聚物 (C. 2): 来自丙烯酸 (a. 2)/ 甲基丙烯酸硬脂基酯 (b. 3)、90 重量% (a. 2)、10 重量% (b. 3) 的无规共聚物的完全中和钠盐, 百分数指各自的游离酸

[0186] 共聚物 (C. 2) 的合成:

[0187] 将装配有锚式搅拌器和计量装置的聚合容器中装入 5g 丙烯酸 (a. 2) 在 175g 异丙醇中的溶液。将混合物在氮气气氛下加热至 80℃。在 80℃ 下同时开始各自以恒定速率同时加入以下进料：

[0188] 175g 丙烯酸 (a. 2) 在 200g 异丙醇中的溶液，经 6 小时时间，

[0189] 20g 甲基丙烯酸硬脂基酯 (b. 3) 在 200g 异丙醇中的溶液，经 5.5 小时时间，和

[0190] 溶于 50g 异丙醇中的 9.5g 过新戊酸叔丁酯，在 6.5 小时内。当过新戊酸叔丁酯的添加完成时，将所得反应混合物在 80℃ 下进一步搅拌 1 小时，并加入溶于 10g 异丙醇中的另外 2.7g 过氧新戊酸叔丁酯。然后将如此得到的反应混合物在 80℃ 下搅拌 1 小时。通过蒸汽蒸馏而除去异丙醇。将如此得到的含水混合物的 pH 值用氢氧化钠水溶液调整至 7.0 以得到具有 23.2 重量%的固体含量的清澈聚合物水溶液。 M_w :5180g/mol。

[0191] 共聚物 (C. 2) 的重均分子量 (M_w) 在 23℃ 下通过 GPC (凝胶渗透色谱法) 使用 PSS Suprema 柱 (PSS, Mainz, 德国) 测定。所用洗提液为包含 0.2M 氯化钠的含水三 (羟甲基) 氨基甲烷 (TRIS) 缓冲溶液 (0.02M)。差示折射计用于检测。标定使用右旋糖苷 / 普鲁兰糖标准进行。

[0192] (D. 3) :聚丙烯酸 M_w 4000g/mol, 作为钠盐, 完全中和

[0193] 使用以下基础洗涤剂组合物：

[0194] 表 1 :用于用本发明配制剂和对比配制剂的实验的基础混合物

[0195]

进料	Base-1
蛋白酶	2.5
淀粉酶	1

[0196]

(B.1)	4
(B.2)	1
过碳酸钠(D.1)	10.5
TAED	4
$\text{Na}_2\text{Si}_2\text{O}_5$, 商品(Britesil®)	2
Na_2CO_3	19.5
(A.1)	10
脱水柠檬酸钠(A.2)	35
HEDP	0.5

[0197] 所有数据以 g 计。

[0198] 首先由根据表 1 的进料制备基础混合物，除最后以熔融形式加入的 (B. 1) 和 (B. 2) 外，将进料以及共聚物 (C. 1)、共聚物 (C. 2) 和 / 或聚合物 (D. 3) 以干状态混合。

[0199] 关于器皿洗涤方法的一般注释：

[0200] 冲洗实验：

[0201] 所有器皿洗涤实验在型号 G1222 SCL 的 Miele 自动器皿洗涤机中进行。选择 50℃ (“R-time 2”, 用于洗涤) 和 65° 冲洗程序。不加入单独的冲洗试剂, 不使用再生盐。器皿洗涤实验用水 21° dH (德国硬度)、Ca/Mg:HCO₃ (3:1):1.35 进行。在各个实验中, 将三个刀子 (不锈钢)、三个蓝色三聚氰胺树脂盘、三个饮用玻璃杯和三个瓷器盘放入器皿洗涤机中。在各个循环以前, 加入 100g 的包含人造黄油、蛋黄和淀粉形式的脂肪、蛋白质和淀粉的污垢。在各个循环中, 加入 18g 根据表 1 和 2 的配制剂。

[0202] 在两个循环之间, 保持 1 小时的等待时间, 其中 10 分钟关闭器皿洗涤机的门, 且 50 分钟打开门。在 6 个循环以后通过在暗室中在光下在孔径光阑后目测评估而检查器皿, 使用 1 (非常差) 至 10 (非常好) 的评级判断。另外, 通过目测评估检查机器的筛并使用 1 (高量的油脂残余物) 至 5 (干净的筛) 评定。

[0203] 根据表 2 将根据表 1 的基础混合物、(D.3) 和共聚物 (C.1) 混合并测试。结果汇总于表 2 中。

[0204] 表 2 : 冲洗试验

[0205]

配制剂	基础混合物[g]	(C.1) [g]	(D.3) [g]	斑点, 刀	斑点, 玻璃杯	斑点, 瓷器	成膜, 刀	成膜, 玻璃杯	成膜, 瓷器	筛(评级)
C-TF.1	16.2	-	1.8	10	2	9	7	5	7.7	3
TF.2	16.2	0.45	1.35	10	5.3	9.3	8.3	5.7	9	5

[0206] “筛 (评级)”指平均评级。当使用 TF.2 时, 筛和过滤器仅包含非常少的脂肪和洗涤剂。当使用 C-TF.1 时, 在第 6 个循环以后可观察到筛的脏污。残余物取出实验

[0207] 所有器皿洗涤实验在型号 G1222 SCL 的 Miele 自动器皿洗涤机中进行。选择 65℃ 洗涤和冲洗程序。不加入单独的冲洗试剂, 不使用再生盐。器皿洗涤实验用水 21° dH (德国硬度)、Ca/Mg:HCO₃ (3:1):1.35 进行。在各个实验中, 将三个刀子 (不锈钢)、三个蓝色三聚氰胺树脂盘、三个饮用玻璃杯和三个瓷器盘放入器皿洗涤机中。与洗涤剂一起, 将 50g 的根据表 4 的渣土加入器皿洗涤机中。在各个循环中, 加入 18g 的根据表 1 和 3 的配制剂。

[0208] 在两个循环之间, 保持 1 小时的等待时间, 其中 10 分钟关闭器皿洗涤机的门, 且 50 分钟打开门。在 30 个循环以后通过在暗室中在光下在孔径光阑后目测评估而检查器皿, 使用 1 (非常差) 至 10 (非常好) 的评级判断。另外, 通过目测评估检查机器的筛并使用 1 (高量的油脂残余物) 至 5 (干净的筛) 评定。

[0209] 表 3 : 残余物实验

[0210]

配制剂	基础混合物[g]	(C.1) [g]	(D.3) [g]	成膜, 刀	成膜, 玻 璃杯	成膜, 三 聚氰胺	成膜, 瓷器	筛(等 级)
C-TF.3	16.2	-	1.8	5	3	3	6.3	1
TF.4	16.2	0.23	1.57	6.7	3	6.7	6.3	4
TF.5	16.2	0.45	1.35	5	3	9	6.7	5

[0211] “筛 (评级)”指平均评级。当使用 TF.4 或 TF.5 时, 筛和过滤器仅包含非常少的脂肪和洗涤剂。当使用 C-TF.3 时, 在第 30 个循环以后可观察到筛的强脏污。

[0212] 当使用共聚物 (C.2) 代替共聚物 (C.1) 时, 观察到相同的倾向。表 4 : 用于冲洗实

验的污垢的组成
[0213]

污垢组分		重量%
淀粉	马铃薯淀粉	0.5
	肉汤	2.5
油/油脂 蛋白质	人造黄油	10.2
	蛋黄	5.1
	低脂奶	5.1
其他	蕃茄酱	2.5
	芥末	2.5
	苯甲酸	
	软化水	
合计		100