



(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 107406809 A

(43)申请公布日 2017. 11. 28

(21)申请号 201680014330.3

(22)申请日 2016.02.22

(30)优先权数据

15290079.1 2015.03.20 EP

(85)PCT国际申请进入国家阶段日

2017.09.07

(86)PCT国际申请的申请数据

PCT/US2016/018935 2016.02.22

(87)PCT国际申请的公布数据

W02016/153668 EN 2016.09.29

(71)申请人 罗门哈斯公司

地址 美国宾夕法尼亚州

(72)发明人 S·巴克尔 S·费里尤克斯

P·梅尔坎多

(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 3/60(2006.01)

C11D 3/39(2006.01)

C11D 3/395(2006.01)

C11D 3/04(2006.01)

C11D 3/33(2006.01)

C11D 3/08(2006.01)

C11D 3/386(2006.01)

C11D 3/37(2006.01)

权利要求书1页 说明书14页

(54)发明名称

自动餐具洗涤剂

(57)摘要

本发明提供了一种洗涤剂组合物和一种用于在自动餐具洗涤系统中降低成膜和去污的方法。所述组合物包含：天冬氨酸二乙酸或其盐；包含 M_w 为2000到100,000的(甲基)丙烯酸聚合物的分散剂聚合物；助洗剂；以及表面活性剂。

1. 一种自动餐具洗涤剂组合物,所述组合物包含:
天冬氨酸二乙酸或其盐;
分散剂聚合物,所述分散剂聚合物包含 M_w 为2000到100,000的(甲基)丙烯酸聚合物;
助洗剂;以及
表面活性剂。
2. 根据权利要求1所述的组合物,所述组合物进一步包含水溶性硅酸盐。
3. 根据权利要求1到2中任一项所述的组合物,其中所述分散剂包含(甲基)丙烯酸的均聚物、甲基丙烯酸和丙烯酸的共聚物、(甲基)丙烯酸与一种或多种其它烯系不饱和单体的共聚物、其盐或其混合物。
4. 根据权利要求3所述的组合物,其中所述一种或多种其它烯系不饱和单体选自以下各项中的一种或多种:丙烯酸酯或(甲基)丙烯酸酯(例如,丙烯酸乙酯、丙烯酸丁酯)、苯乙烯单体(例如,苯乙烯)、磺化单体(例如,2-丙烯酰胺基-2-甲基丙烷磺酸(AMPS)、2-(甲基)丙烯酰胺基-2-甲基丙烷磺酸、4-苯乙烯磺酸、乙烯基磺酸、3-烯丙氧基,2-羟基1-丙烷磺酸(HAPS)、2-磺基乙基(甲基)丙烯酸、2-磺基丙基(甲基)丙烯酸、3-磺基丙基(甲基)丙烯酸和4-磺基丁基(甲基)丙烯酸、其盐)、经取代的(甲基)丙烯酰胺(例如,叔丁基丙烯酰胺)及其盐。
5. 根据权利要求1到4中任一项所述的组合物,其中所述分散剂聚合物包含衍生自50重量%到95重量%丙烯酸和5重量%到50重量%2-丙烯酰胺基-2-甲基丙烷磺酸钠盐的聚合单元的共聚物。
6. 根据权利要求1到3中任一项所述的组合物,其中所述分散剂聚合物包含衍生自丙烯酸聚合单元的均聚物。
7. 根据权利要求1到6中任一项所述的组合物,所述组合物包含:
10重量%到40重量%的所述天冬氨酸二乙酸或其盐;
0.1重量%到10重量%的所述水溶性硅酸盐;
1重量%到10重量%的所述分散剂聚合物;
1重量%到60重量%的所述助洗剂;以及
1重量%到10重量%的所述表面活性剂,
每者均以所述组合物的总重量计。
8. 根据权利要求1到7中任一项所述的组合物,所述组合物进一步包含以下各项中的一种或多种:漂白剂和任选地漂白活化剂和/或漂白催化剂;酶;或氨基羧酸盐化合物。
9. 根据权利要求1到8中任一项所述的组合物,其中所述组合物含有小于0.2重量%磷。
10. 一种在自动餐具洗涤剂中清洁制品的方法,所述方法包含:向所述制品施用根据权利要求1到9中任一项所述的组合物。

自动餐具洗涤剂

[0001] 相关申请的交叉引用

[0002] 本申请案要求2015年3月20日提交的欧洲专利申请案第15290079.1号的优先权。

技术领域

[0003] 本发明一般涉及在自动餐具洗涤系统中表现出降低成膜和/或去污,以及降低对金属表面腐蚀的洗涤剂组合物。

背景技术

[0004] 自动餐具洗涤剂被公认为一类与用于织物洗涤或水处理的那些不同的洗涤剂组合物。在完整的清洁循环之后,用户期望自动餐具洗涤剂在洗涤过的物品上产生无污点和无膜外观。

[0005] 无磷酸盐组合物依赖非磷酸盐助洗剂,如柠檬酸盐、碳酸盐、硅酸盐、二硅酸盐、碳酸氢盐、氨基羧酸盐和其它助洗剂,以螯合来自硬水的钙和镁并且阻止其在干燥后的餐具上留下不溶可见的沉积物。

[0006] 现今的无磷酸盐自动餐具洗涤剂中最常使用的氨基羧酸盐助洗剂为甲基甘氨酸二乙酸(MGDA)。MGDA的负面影响在于,含有此材料的配制物对玻璃和金属具有腐蚀性,并通常在银器和/或餐具清洗机的金属组件上可导致凹痕或变色。

[0007] 谷氨酸-N,N-二乙酸(GLDA)为在无磷酸盐自动餐具洗涤剂中使用的另一种氨基羧酸盐助洗剂。GLDA还表现出包括提供清洁性能(如洗涤过的物品上无污点和无膜外观)的出各种缺点,也就是说不太理想。

[0008] 在自动餐具洗涤中表现出改善特性的组合物将成为工业的进步。

发明内容

[0009] 我们现在发现,如本文中所述的含有作为氨基羧酸盐助洗剂的天冬氨酸二乙酸(ASDA)或其盐的组合物表现出有利的清洁特性。这类组合物例如显示出优异的成膜和去污性能以及对金属表面不具有腐蚀性。相反地,含有MGDA或GLDA但不含ASDA的组合物表现出较差的清洁或成膜性能、金属表面的腐蚀增加或这类缺点的组合。

[0010] 因此,在一个方面,提供了一种自动餐具洗涤剂组合物。所述组合物包含:天冬氨酸二乙酸或其盐;包含Mw为2000到100,000的(甲基)丙烯酸聚合物的分散剂聚合物;助洗剂;以及表面活性剂。

[0011] 在另一方面,提供了一种在自动餐具洗涤机中清洁制品的方法。所述方法包含:对制品施用如本文中所述的组合物。

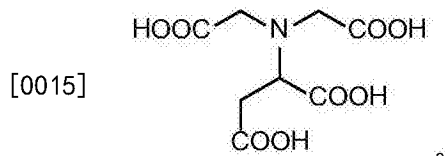
具体实施方式

[0012] 除非另外指示,否则数值范围(例如在“2到10”中)包括限定所述范围的数字(例如2和10)。除非另外指示,否则比率、百分比、份数等都是按重量计。如本文所使用,除非另外

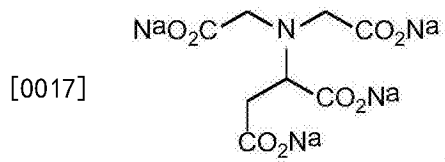
指示,否则术语“分子量”和“Mw”可互换地用于指如以常规方式用凝胶渗透色谱法 (GPC) 和聚丙烯酸标准样品所测量的重均分子量。GPC技术在《现代尺寸排阻色谱法 (Modern Size Exclusion Chromatography) 》,W.W.Yau,J.J.Kirkland,D.D.Bly;威利跨学科出版社 (Wiley-Interscience),1979和《材料表征和化学分析指南 (A Guide to Materials Characterization and Chemical Analysis) 》,J.P.Sibilia;VCH,1988,第81到84页中详细论述。本文所报告的分子量是以道尔顿为单位。术语“烯系不饱和”用于描述具有使其可聚合的一个或多个碳-碳双键的分子或部分。术语“烯系不饱和”包括单烯系不饱和 (具有一个碳-碳双键) 和多烯系不饱和 (具有两个或更多个碳-碳双键)。如本文所使用,术语“(甲基) 丙烯酸”是指丙烯酸或甲基丙烯酸。在组合物中的重量百分比 (或wt%) 为干重的百分比,即,排除可存在于组合物中的任何水。在聚合物中单体单元的百分比为固体重量的百分比,即,排除存在于聚合物乳液中的任何水。

[0013] 如上文所指示,在一个方面,本发明提供一种自动餐具洗涤剂组合物。所述组合物包含:天冬氨酸二乙酸或其盐;包含Mw为2000到100,000的(甲基) 丙烯酸聚合物的分散剂聚合物;助洗剂;以及表面活性剂。

[0014] 天冬氨酸二乙酸或ASDA是指由以下化学结构表示的分子:



[0016] ASDA涵盖D对映异构体、L对映异构体以及外消旋混合物。在一些实施例中,L对映异构体为优选的。本发明还涵盖ASDA的单盐、二盐、三盐和四盐,如单钠或钾盐、二钠或钾盐、三钠或钾盐和四钠或钾盐。在一些实施例中,ASDA的四钠盐为优选的:



[0018] 在一些实施例中,本发明的组合物含有以组合物的总重量计至少10重量%,可替代地至少15重量%的天冬氨酸二乙酸或其盐。在一些实施例中,组合物含有以组合物的总重量计至多40重量%,可替代地至多30重量%的天冬氨酸二乙酸或其盐。

[0019] 任选地,本发明的组合物含有水溶性硅酸盐。合适的水溶性硅酸盐的水溶解度优选地为在25℃下至少10g/100mL,更优选地为在25℃下至少15g/100mL。示例性水溶性硅酸盐包括碱金属硅酸盐,优选地硅酸钠、二硅酸钠、偏硅酸钠或其混合物。

[0020] 在一些实施例中,当存在水溶性硅酸盐时,本发明的组合物含有以组合物的总重量计至少0.1重量%,可替代地至少1重量%,可替代地至少3重量%或可替代地至少5重量%的水溶性硅酸盐。在一些实施例中,水溶性硅酸盐(当存在时)的量为以组合物的总重量计至多10重量%,可替代地至多8重量%,可替代地至多7重量%,可替代地至多6重量%或可替代地至多5重量%。在一些实施例中,水溶性硅酸盐的量为以组合物的总重量计4重量%到6重量%,可替代地水溶性硅酸盐的量为5重量%。

[0021] 本发明组合物的分散剂聚合物包含Mw在2000到100,000的(甲基) 丙烯酸聚合物。在一些实施例中,聚合物的Mw为至少3,000,优选地至少4,000;并且优选地不超过70,000,

优选地不超过50,000,优选地不超过30,000,优选地不超过25,000,优选地不超过20,000,优选地不超过10,000,并且优选地不超过6,000。在一些实施例中,分散剂聚合物的分子量在1,000到40,000的范围内。在一些实施例中,分散剂聚合物的分子量在14,000到18,000的范围内。

[0022] 在一些实施例中,分散剂聚合物包含(甲基)丙烯酸的均聚物、甲基丙烯酸和丙烯酸的共聚物、(甲基)丙烯酸与一种或多种其它烯系不饱和单体、其盐的共聚物或其混合物。

[0023] 在一些实施例中,用于包括在分散剂聚合物中的合适的其它烯系不饱和单体可包括以下各项中的一种或多种:丙烯酸酯或(甲基)丙烯酸酯(例如,丙烯酸乙酯、丙烯酸丁酯)、苯乙烯单体(例如,苯乙烯)、磺化单体(例如,2-丙烯酰胺基-2-甲基丙烷磺酸(AMPS)、2-(甲基)丙烯酰胺基-2-甲基丙烷磺酸、4-苯乙烯磺酸、乙烯基磺酸、3-烯丙氧基,2-羟基1-丙烷磺酸(HAPS)、2-磺基乙基(甲基)丙烯酸、2-磺基丙基(甲基)丙烯酸、3-磺基丙基(甲基)丙烯酸和4-磺基丁基(甲基)丙烯酸、其盐)、经取代的(甲基)丙烯酰胺(例如,叔丁基丙烯酰胺),或其盐。

[0024] 在一些实施例中,分散剂聚合物包含衍生自50重量%到95重量%(优选地70重量%到93重量%)丙烯酸和5重量%到50重量%(优选地7重量%到30重量%)2-丙烯酰胺基-2-甲基丙烷磺酸钠盐的聚合单元的共聚物,所述共聚物的Mw优选地为2,000到40,000,更优选地为10,000到20,000。

[0025] 在一些实施例中,分散剂聚合物包含丙烯酸的均聚物,所述均聚物的Mw优选地为2,000到40,000,更优选地为2,000到10,000。

[0026] 在一些实施例中,分散剂聚合物包含丙烯酸的均聚物和衍生自丙烯酸和2-丙烯酰胺基-2-甲基丙烷磺酸钠盐的聚合单元的共聚物的混合物。

[0027] 在一些实施例中,本发明的组合物含有以组合物的总重量计至少1重量%,可替代地至少2重量%,可替代地至少3重量%或可替代地至少5重量%的聚合物。在一些实施例中,聚合物的量为以组合物的总重量计至多10重量%,可替代地至多8重量%,可替代地至多6重量%或可替代地至多4重量%。

[0028] 在一些实施例中,当水溶性硅酸盐存在于组合物中时,天冬氨酸二乙酸或其盐与水溶性硅酸盐的重量比为5:1到1:5,可替代地,5:1到1:2,或可替代地,5:1到1:1。在一些实施例中,重量比为5:1。在一些实施例中,重量比为1:1。在一些实施例中,重量比1:1.2。

[0029] 用于本发明的分散剂聚合物可商购自各种来源,并且/或者它们可以使用文献技术制备。举例来说,可通过自由基聚合来制备低分子量分散剂聚合物。制备这些聚合物的优选方法是利用在溶剂中的均相聚合。溶剂可为水或醇溶剂,如2-丙醇或1,2-丙二醇。通过前体化合物如碱金属过硫酸盐或有机过酸和过酸酯的分解来引发自由基聚合。这些前体的活化可通过单独的升高反应温度的作用(热活化)或通过氧化还原活性剂的掺合物如硫酸铁(II)和抗坏血酸的组合(氧化还原活化)实现。在这些情况下,通常使用链转移剂调节聚合物分子量。溶液聚合中采用的一类优选的链转移剂为碱金属亚硫酸氢盐或亚硫酸氢铵。特定提及的是偏亚硫酸氢钠。

[0030] 分散剂聚合物可呈水溶性溶液聚合物、浆液、干燥粉末或颗粒的形式或其它固体形式。

[0031] 用于本发明的组合物的助洗剂优选地为一种或多种碳酸盐或柠檬酸盐。术语“一

种或多种碳酸盐”是指碳酸根、碳酸氢根、过碳酸根和/或倍半碳酸根的碱金属盐或铵盐。术语“一种或多种柠檬酸盐”是指碱金属柠檬酸盐。优选地，碳酸盐或柠檬酸盐为钠盐、钾盐或锂盐；优选地为钠盐或钾盐；优选地为钠盐。优选的助洗剂包括碳酸钠、碳酸氢钠、柠檬酸钠或其两种或更多种的混合物。

[0032] 在一些实施例中，组合物含有以组合物的总重量计至少1重量%，可替代地至少10重量%，可替代地至少20重量%，或可替代地至少25重量%的助洗剂。在一些实施例中，组合物含有以组合物的总重量计至多60重量%，可替代地至多50重量%，可替代地至多40重量%，或可替代地至多35重量%的助洗剂。碳酸盐或柠檬酸盐的重量百分比是基于包括金属离子的盐的实际重量。

[0033] 本发明的组合物含有一种或多种表面活性剂。表面活性剂可为阴离子、阳离子或非离子表面活性剂。非离子表面活性剂，更优选地低发泡非离子表面活性剂是优选的。示例性非离子表面活性剂包括但不限于烷氧基化表面活性剂，特别是基于环氧乙烷、环氧丙烷和/或环氧丁烷的那些表面活性剂。实例包括化学式为 $RO-(M)_x-(N)_n-OH$ 或 $R-O-(M)_x-(N)_y-O-R'$ 的化合物，其中M和N为衍生自环氧烷（其中一种为环氧乙烷）的单元，x和y为0到20的整数，其条件是x和y中的至少一个不为0，R表示C6-C22直链或支链烷基，并且R'表示衍生自乙醇前体与C6-C22直链或支链烷基卤化物、环氧烷烃或缩水甘油醚的反应的基团。其它合适的非离子表面活性剂包括但不限于聚醚多元醇。

[0034] 在一些实施例中，组合物可含有以组合物的总重量计至少0.5重量%，可替代地至少1重量%，可替代地至少2重量%的表面活性剂。在一些实施例中，组合物可以组合物的总重量计至多10重量%，可替代地至多6重量%或可替代地至多3重量%的表面活性剂。

[0035] 组合物可含有其它任选的组分，例如以下各项中的一种或多种：碱源，漂白剂（例如，过碳酸钠、过硼酸钠），和任选地漂白活化剂（例如，四乙酰乙二胺（TAED）），和/或漂白催化剂（例如，乙酸锰（II）或氯化钴（II））；酶（例如，蛋白酶、淀粉酶、脂肪酶或纤维素酶）；氨基酸盐化合物（例如MGDA）；消泡剂；颜料；芳香剂；附加助洗剂；抗菌剂和/或填充剂。呈片剂或粉末的填充剂为惰性的水溶性物质，通常为钠盐或钾盐，例如硫酸钠或硫酸钾和/或氯化钠或氯化钾，并且存在量通常在0wt%到75wt%范围内。凝胶配制物中的填充剂可包括上文所提及的那些填充剂以及水。芳香剂、染料、消泡剂、酶和抗菌剂通常总共不超过组合物的10wt%，可替代地不超过5wt%。

[0036] 如所指示，组合物可含有碱源。合适的碱源包括但不限于碱金属碳酸盐和碱金属氢氧化物，如碳酸钠或碳酸钾、碳酸氢钠或碳酸氢钾、倍半碳酸钠或倍半碳酸钾、氢氧化钠、氢氧化锂或氢氧化钾或以上的混合物。氢氧化钠是优选的。以组合物的总重量计，碱源（当存在时）的量的范围例如可为至少1重量%，可替代地至少20重量%，并且至多80重量%，或可替代地至多60重量%。

[0037] 如所指示，组合物可含有作为任选组分的漂白剂。当漂白剂存在时，以组合物的总重量计，漂白剂的浓度优选地为至少5重量%，并且至多25重量%。如果使用漂白活化剂，那么合适的浓度为以组合物的总重量计例如1重量%到10重量%。

[0038] 在一些实施例中，本发明的组合物包含：碳酸钠、漂白剂（优选地过碳酸钠）、漂白活化剂（优选地TAED）、非离子表面活性剂（优选地烷氧基化表面活性剂、聚醚多元醇或两者）、酶（优选地蛋白酶、淀粉酶或两者）、分散剂聚合物（优选地丙烯酸的均聚物、丙烯酸和

AMPS (或AMPS的盐) 的共聚物或聚合物的混合物) 和任选地水溶性硅酸盐 (优选地二硅酸钠)。

[0039] 在一些实施例中, 每个量以组合物的总重量计, 本发明的组合物包含: 15重量%到50重量%碳酸钠、5重量%到15重量%的漂白剂 (优选地过碳酸钠)、1重量%到5重量%的漂白活化剂 (优选地TAED)、0.5重量%到5重量%的非离子表面活性剂 (优选地烷氧基化表面活性剂、聚醚多元醇或两者)、1重量%到5重量%的酶 (优选地蛋白酶、淀粉酶或两者)、1重量%到10重量%的分散剂聚合物 (优选地丙烯酸的均聚物、丙烯酸和AMPS (或AMPS的盐) 的共聚物或聚合物的混合物) 以及1重量%到10重量%的水溶性硅酸盐 (优选地二硅酸钠)。

[0040] 优选地, 组合物的pH (在水中以1wt%) 为至少10, 优选地至少11.5; 在一些实施例中, pH不超过13。

[0041] 组合物可配制成任何典型形式, 例如, 作为片剂、粉末、块体、单剂量、小袋、糊状物、液体或凝胶。组合物适用于在自动餐具洗涤机中清洁器具, 如食用和烹调器皿、碗碟。它们还可用于清洁其它硬表面, 如淋浴器、水槽、马桶、浴缸、工作台面等。

[0042] 组合物可在典型操作条件下使用。举例来说, 当在自动餐具洗涤机中使用, 在洗涤过程期间, 典型的水温度优选地为20℃到85℃, 优选地30℃到70℃。组合物的典型浓度, 如餐具清洗机中总液体的百分比, 优选地为0.1wt%到1wt%, 优选地0.2wt%到0.7wt%。在选择适当的产品形式和添加时间的情况下, 组合物可存在于预洗、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。

[0043] 在一些实施例中, 本发明的组合物不含磷酸盐。术语“无磷”是指含有小于0.5wt%磷 (如元素磷), 优选地小于0.2wt%, 优选地小于0.1wt%, 优选地没有可检测的磷的组合物。

[0044] 现在在以下实例中详细地描述本发明的一些实施例。

[0045] 实例

[0046] 实例分散剂聚合物的合成.

[0047] 分散剂聚合物1. 一种基于72wt%丙烯酸和28wt%2-丙烯酰胺基-2-甲基丙烷磺酸钠盐的共聚物, 所述共聚物的Mw为14000到18000。可由本领域技术人员使用已知的方法制备所述聚合物。典型程序如下。

[0048] 向配备有机械搅拌器、加热套、热电偶、冷凝器和用于添加单体、引发剂和链调节剂的入口的两升圆底烧瓶装入253克去离子水。混合物经设定搅拌并加热到72℃ (+/-2℃)。同时, 将209.7克冰丙烯酸和180.5克的50%AMPS钠盐溶液的单体溶液添加到带刻度的量筒中, 充分地混合用于添加到烧瓶。将2.1克过硫酸钠的引发剂溶液溶解于20克去离子水中并且将其添加到注射器中, 用于添加到锅中。将溶解于27克去离子水中的6.7克偏亚硫酸氢钠的链调节剂溶液添加到注射器中, 用于添加到锅中。将0.6克的0.15%硫酸铁七水合物溶液的促进剂溶液添加到小瓶中并且搁置一旁。

[0049] 一旦锅内容物达到72℃的反应温度, 就添加促进剂溶液。开始亚硫酸氢钠溶液共进料, 历经105分钟添加到锅中。在3分钟之后, 开始单体和引发剂共进料。在72℃下历经110分钟添加单体进料, 并且历经112分钟添加引发剂共进料。

[0050] 在进料完成时, 将17克去离子水添加到单体进料器中, 作为冲洗液。使反应在72℃下保持5分钟。同时, 将0.5克过硫酸钠和10克去离子水的追加剂溶液混合并搁置一旁。

[0051] 在保持完成时,历经5分钟线性地添加以上溶液并且在72℃下保持15分钟。重复追加剂溶液制备并且历经5分钟将其添加到锅中,随后保持5分钟。

[0052] 在完成最终保持时,在冷却的情况下将24.5克的去离子水添加到锅中。在50℃或低于50℃下,将100克50%氢氧化钠溶液添加到加料漏斗并且缓慢地添加到锅中,控制放热以将温度保持在低于70℃。然后用10克去离子水冲洗漏斗。最后,将1.5克的35%过氧化氢的清除剂溶液添加到锅中。然后冷却并且封装反应物。

[0053] 分散剂聚合物2.一种丙烯酸的均聚物,所述均聚物的Mw大约为2000。可由本领域技术人员基本上按照以上所述利用适当的反应剂变体制备所述聚合物。

[0054] 聚合物分子量.可通过凝胶渗透色谱法(GPC)使用已知方法测量分子量,例如利用以下典型参数:

[0055] 分析参数:

[0056] 仪器:具有等度泵、真空脱气器、可变注射大小自动进样器和柱加热器的安捷伦1100HPLC系统(Agilent 1100 HPLC system),或等效物。

[0057] 检测器:安捷伦1100 HPLC G1362A折射率检测器(Agilent 1100 HPLC G1362A Refractive Index detector),或等效物。

[0058] 软件:安捷伦化学工作站B.04.03版(Agilent ChemStation,version B.04.03)以及安捷伦GPC-Addon B.01.01版(Agilent GPC-Addon version B.01.01)。

[0059] 柱组:东曹生物科技(TOSOH Bioscience)TSKgel G2500PWx1 7.8mm ID×30cm,7μm柱(P/N 08020)以及东曹生命科学TSKgel GMPWx1 7.8mm ID×30cm,13μm(P/N 08025)。

[0060] 方法参数:

流动相: MilliQ HPLC 水中 20 mM 磷酸缓冲液, pH~7.0.

流速: 1.0 ml/分钟.

[0061] 注射体积: 20 μL.

柱温度: 35℃.

运行时间: 30 分钟.

[0062] 标准样品和样品:

[0063] 标准样品:聚丙烯酸Na盐标准样品,Mp 216到Mp 1,100,000,Mp 900到Mp 1,100,000,来自美国聚合物标准样品公司(American Polymer Standards)。

[0064] 校准:使用安捷伦GPC-Addon(Agilent GPC-Addon)软件进行多项式拟合(使用多项式4)。

[0065] 注射浓度:1mg到2mg固体/mL 20mM GPC流动相稀释剂。用于标准样品和样品。

[0066] 样品浓度:通常,10mg样品加入到5mL 20mM AQGPC流动相溶液中。

[0067] 流动标记:30mM磷酸盐。

[0068] 溶液制备:

[0069] 流动相:流动相:称出14.52g磷酸二氢钠(NaH_2PO_4)和14.08g磷酸一氢钠(Na_2HPO_4)。溶解到11L MilliQ HPLC水中,搅拌至完全溶解所有固体。

[0070] 在它们溶解并混合之后,用0.5N氢氧化钠将溶液调节到pH 7。此溶液经由固定体积移液器(repipetor)用于流动相和样品/标准样品制备。

[0071] 流动标记:混合按重量计等量的固体 Na_2HPO_4 和 NaH_2PO_4 。使用重1.3克的经良好共混的混合物,并溶解到1升的20mM AQGPC流动相混合物中。

[0072] 实例1.清洁性能

[0073] 表1.

[0074]

配制物	1	2	3	4
	Wt. %	Wt. %	Wt. %	Wt. %
碳酸钠 (助洗剂)	30	30	30	30
过碳酸钠 (漂白剂)	10	10	10	10
TAED (漂白活化剂)	2.5	2.5	2.5	2.5
表面活性剂	2	2	2	2
酶	3	3	0	0
分散剂聚合物 1	2	2	2	2
分散剂聚合物 2	1	1	1	1
氨基酸盐 (选自 MGDA、	15	15	15	15

[0075]

ASDA、GLDA)				
二硅酸钠	5	1	5	1
硫酸钠	余量	余量	余量	余量

[0076] 餐具洗涤测试条件:

[0077]

机器: Kenmore SS-ADW, 型号 15693

洗涤程序: 正常洗涤循环, 利用加热洗涤, 使用模糊逻辑, 加热干燥

循环时间: 大约 2 h

水硬度: 以 CaCO_3 计 300 ppm (通过 EDTA 滴定确认)

Ca: Mg (摩尔): 2:1

贮槽水 T, °C: 54

ADW 盆初始 T, °C: 43

洗涤剂总重量, g 20

食物污物: STIWA (50 g/循环)

[0078] 实例1A.在没有食物污物情况下的洗涤剂测试

[0079] 在此实例中,在不存在食物污物的情况下测试洗涤剂配制物。因此所述实例检查无机污垢的沉积。在此实例中测试含有MDGA、ADSA或GLDA的配制物3和配制物4(表1)。因为不存在食物污物,所以配制物3和配制物4不含添加的酶。预混合粉末状组分,并与液体组分一起添加到餐具清洗机中以防止不相容材料的预反应。

[0080] 根据表2中的评级系统由两位经过训练的观测者对成膜性能评级(参见ASTM D3556-85)。

[0081] 表2.用于清洁的评级系统

[0082]

分值	成膜	去污
1	无膜	无污点
1.5	几乎不可察觉	少许
2	略微	随机
3	中等	1/4玻璃
4	适中	1/2玻璃
5	严重	完全

[0083] 表3中示出观测到的膜评级结果。

[0084] 表3

[0085]

在没有食物污物的情况下对玻璃的平均观测膜等级 (等级: 1-5):						
	配制物 3 (5 wt%硅酸盐)			配制物 4 (1 wt%硅酸盐)		
描述:	MGDA ¹	ASDA ²	GLDA ¹	MGDA ¹	ASDA ²	GLDA ¹

[0086]

已去除的 ³	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0
第 1 次循环	2.8	2.6	3.4	2.2	3.2	2.1
第 3 次循环	2.2	2.0	2.6	2.9	3.1	3.1
第 5 次循环	1.9	1.8	2.4	2.7	2.4	2.5
第 10 次循环	1.9	1.7	2.2	2.2	1.8	2.4
已去除的标准偏差	0	0	0	0	0	0
第 1 次循环的标准偏差	0.28	0.28	0.21	0.07	0.00	0.14
第 3 次循环的标准偏差	0.07	0.28	0.28	0.78	0.14	0.99
第 5 次循环的标准偏差	0.07	0.00	0.28	0.14	0.21	0.00
第 10 次循环的标准偏差	0.10	0.05	0.24	0.10	0.14	0.10

[0087] ¹比较实例; ²发明实例; ³餐具清洗机和餐具在配制物测试之前被充分清洁

[0088] 表3中的结果表明在使用5%二硅酸盐的试验中,ASDA比MGDA和GLDA表现出更好的成膜性能。

[0089] 实例1B.在有食物污物的情况下的测试

[0090] 食物污物.表4中示出本实例中使用的STIWA食物污物样品(“STIWA”为由测试组商品测试基金会(Stiftung Warentest)设定的标准样品食物污物)。

[0091] 表4

[0092]

食物污物	
名称	“STIWA”
来源	量
人造奶油	100 g
肉汁粉	25 g
马铃薯淀粉	5 g
苯甲酸	1 g
蛋黄	3 g
芥末	25 g
调味蕃茄酱	25 g
牛奶	50 g
自来水	700 g

[0093] 制备STIWA食物污物的方案:1.将水加热到沸腾;2.在16盎司纸杯中混合:即食肉汁、苯甲酸和淀粉;将此混合物添加到沸水中;3.添加牛奶和人造奶油;4.使混合物冷却到大约40℃;5.将混合物填充到厨房机(宝创(polytron))的碗中;6.在16盎司纸杯中使用勺子混合蛋黄、调味蕃茄酱和芥末;7.将冷却的混合物添加到碗中,连续地搅拌;8.使混合物搅拌5min;9.冷冻混合物;10.在以下指示的时间将冷冻的冰沙放置到餐具清洗机中。

[0094] 表1中示出用于在实例中测试的样品洗涤剂配制物(配制物1和配制物2)。预混合粉末状组分,并与液体组分一起添加到餐具清洗机中以防止不相容材料的预反应。

[0095] 当洗涤剂装入洗涤液体(20min标记)时装入食物污物。在露天干燥之后,根据以上关于积垢和去污的评级系统对两块玻璃评级。表5(膜等级)和表6(去污)中示出结果。

[0096] 表5

[0097]

在有 STIWA 食物污物的情况下对玻璃的平均观测膜等级 (等级: 1-5):						
描述:	配制物 1 (5 wt% 硅酸盐)			配制物 2 (1 wt% 硅酸盐)		
	MGDA ¹	ASDA ²	GLDA ¹	MGDA ¹	ASDA ²	GLDA ¹
已去除的 ³	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0
第 1 次循环	2.1	2.1	2.9	1.8	2.4	2.2
第 3 次循环	1.6	1.6	2.1	1.8	2.1	2.1
第 5 次循环	2.6	2.0	2.3	1.7	2.4	1.8
第 10 次循环	2.8	2.1	1.8	1.7	1.8	1.7
已去除的标准偏差	0	0	0	0	0	0
第 1 次循环的标准偏差	0.14	0.07	0.14	0.35	0.28	0.28
第 3 次循环的标准偏差	0.14	0.42	0.57	0.35	0.42	0.28
第 5 次循环的标准偏差	0.49	0.42	0.42	0.21	0.21	0.00
第 10 次循环的标准偏差	0.36	0.29	0.22	0.23	0.47	0.17

[0098] ¹比较实例;²发明实例。

[0099] 表6

[0100]

在有 STIWA 食物污物的情况下对玻璃的平均观测去污等级 (等级: 1-5):						
	配制物 1 (5 wt% 硅酸盐)			配制物 2 (1 wt% 硅酸盐)		
描述:	MGDA ¹	ASDA ²	GLDA ¹	MGDA ¹	ASDA ²	GLDA ¹
已去除的	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0
第 1 次循环	1.8	1.5	1.5	2.0	1.6	2.4
第 3 次循环	2.0	1.6	1.6	2.4	1.6	1.9
第 5 次循环	2.8	2.8	1.8	2.4	2.7	2.1
第 10 次循环	1.5	1.7	2.2	1.9	2.1	2.0
已去除的标准偏差	0	0	0	0	0	0
第 1 次循环的标准偏差	0.28	0.00	0.00	0.71	0.14	0.85
第 3 次循环的标准偏差	0.00	0.07	0.07	0.85	0.07	0.14
第 5 次循环的标准偏差	0.35	0.35	0.28	0.92	0.21	0.57
第 10 次循环的标准偏差	0.33	0.24	0.24	0.24	0.48	0.34

[0101] ¹比较实例;²发明实例

[0102] 观测在以上试验期间存在于餐具清洗机中的银器。在使用 5% 二硅酸盐的试验中, ASDA 和 GLDA 比 MGDA 表现出更好的成膜性能, 并且 ASDA 和 MGDA 比 GLDA 表现出更好的去污性能。在使用 1% 二硅酸盐的试验中, ASDA、MGDA 和 GLDA 是相对等效的。

[0103] 当相比于含 ASDA 的配制物时, 暴露于基于 MGDA 的配制物的刀上的若干污点显示出明显变棕色。在测试期间这被记录为目视观测结果。

[0104] 实例 2. 在苛刻条件下的清洁性能

[0105] 在此实例中, 关于水硬度, 在通常西欧使用的清洁条件下测试性能, 所述清洁条件通常比美国使用的条件更苛刻。另外, 通过在食物污物组合物中更多的使用蛋黄进一步增大了测试的挑战性 (蛋黄是高度去污的)。此实例的测试条件如下。

[0106] 餐具洗涤测试的条件

[0107]

机器: Miele G 1222 SCL

洗涤程序: 恢复测试: 在 65°C 下预洗涤、洗涤, 在 65°C 下保持时间 30 min

冲洗性能测试: 在 50°C 下洗涤, 在 50°C 下保持时间 8 min

水硬度: 37 fH (370 ppm)

Ca: Mg (摩尔): 3:1

洗涤剂总重量: 在主洗开始时每循环添加 20 g

食物污物: 在主洗开始时每循环添加 50 g

[0108] 食物污物制备[0109] 表 7

[0110]

成分	
水	700g
马铃薯淀粉	5g

速溶粉末	25g
苯甲酸	1g
人造奶油	100g
牛奶	50g
蛋黄	54g
调味蕃茄酱	25g
芥末	25g

[0111] 将水加热到70℃。将马铃薯淀粉、速溶粉末、苯甲酸、熔化的人造奶油和牛奶添加到水中并混合。当温度达到45℃时,添加蛋黄、调味蕃茄酱和芥末。良好地混合制备物,并将其储存于冰箱中。

[0112] 配制物

[0113] 表8中示出测试的配制物。对于每次循环,将所有粉末成分混合在一起,并且与液体组分同时添加到机器中。

[0114] 表8

[0115]

描述	配制物A	配制物B	配制物C	配制物D
氨基酸盐(选自MGDA、ASDA、GLDA)	30%	15%	30%	15%
柠檬酸钠	0%	15%	0%	15%
碳酸钠	20%	20%	20%	20%
碳酸氢钠	10%	10%	10%	10%
二硅酸盐(水溶性硅酸盐)	0%	0%	2%	2%
过碳酸盐	15%	15%	15%	15%
TAED	4%	4%	4%	4%
表面活性剂	5%	5%	5%	5%
分散剂聚合物1	2.5%	2.5%	2.5%	2.5%
分散剂聚合物2	2.5%	2.5%	2.5%	2.5%
蛋白酶	2%	2%	2%	2%
淀粉酶	1%	1%	1%	1%
HEDP	2%	2%	2%	2%
硫酸钠(填充剂)	6%	6%	6%	6%

[0116] HEDP=1-羟基亚乙基-1,1,-二膦酸(晶体生长抑制剂,有时用于欧洲ADW配制物)

[0117] 结果

[0118] 在露天干燥之后,由经过训练的观测者关于积垢和去污将玻璃评级为1(清洁)到5(严重积垢)(参见以上关于评级系统的更多细节)。结果示出下表中。含有ASDA的配制物是本发明配制物。含有MGDA或GLDA而没有ASDA的配制物是比较配制物。

[0119] 恢复测试

[0120] 表9

		配制物 A	配制物 A	配制物 B	配制物 B
		MGDA	ASDA	MGDA	ASDA
[0121]	膜循环 6 次	1.75	2	1.5	1.25
	膜循环 10 次	2.5	2.75	2	2.5
	膜循环 20 次	2.5	2.75	2.5	2.5
	膜循环 30 次	3	3.5	3	3.5

[0122] 表10

		配制物 A	配制物 A	配制物 B	配制物 B
		MGDA	ASDA	MGDA	ASDA
[0123]	污点循环 6 次	4	4	4	4.5
	污点循环 10 次	4	4	4	4
	污点循环 20 次	3	3	4	4
	污点循环 30 次	1	1	4	4

[0124] 表11

[0125]

	配制物 C	配制物 C	配制物 C	配制物 D	配制物 D	配制物 D
	MGDA	ASDA	GLDA	MGDA	ASDA	GLDA
膜循环 6 次	2	2	2	2	2	2
膜循环 10 次	2	2	2	2.5	2	2.5
膜循环 20 次	3	3	3	3.5	3.5	3.5
膜循环 30 次	3	3	3.5	3.5	3.5	3.5

[0126] 表12

[0127]

	配制物 C	配制物 C	配制物 C	配制物 D	配制物 D	配制物 D
	MGDA	ASDA	GLDA	MGDA	ASDA	GLDA
污点循环 6 次	1	1	1	1	1	1
污点循环 10 次	3.5	1	1	3.5	1	1
污点循环 20 次	1	1	1	1	1	1
污点循环 30 次	1	1	1	1	1	1

[0128] 冲洗性能测试

[0129] 表13

[0130]

	配制物 C	配制物 C	配制物 C	配制物 D	配制物 D	配制物 D
	MGDA	ASDA	GLDA	MGDA	ASDA	GLDA
膜循环 1 次	1	1	1	1	1	1
膜循环 3 次	1.25	1.25	1.5	2	1.75	1.5
膜循环 5 次	1.5	1.5	1.5	2	1.5	1.5

[0131] 表14

[0132]

	配制物 C MGDA	配制物 C ASDA	配制物 C GLDA	配制物 D MGDA	配制物 D ASDA	配制物 D GLDA
污点循环 1 次	5	5	4	4	4	4
污点循环 3 次	5	5	3.5	4	4	4
污点循环 5 次	4	4	4	5	5	5

[0133] 实例3.耐腐蚀性

[0134] 在此实例中,将不锈钢对含有ASDA的自动餐具洗涤剂(ADW)的耐腐蚀性与对配制物MGDA或GLDA(并且无ASDA)配制的耐腐蚀性相比较。

[0135] 在此实例中测试九个不同的样品。样品3-1到样品3-6(表15)为对应于表1中具有适当选择的氨基酸盐化合物的配制物1和配制物2的洗涤剂组合物。样品3-7到样品3-9为氨基酸盐与水(没有其它洗涤剂成分)的混合物。样品3-7到样品3-9中活性成分的量对应于样品3-1到样品3-6中使用的量。表15中示出关于样品的进一步的细节。

[0136] 表15. 测试材料

[0137]

测试材料ID编号	受测试的活性成分	水溶性硅酸盐浓度	接收时的样品状态
3-1	MGDA	5%硅酸盐	固体
3-2	ASDA	5%硅酸盐	固体
3-3	GLDA	5%硅酸盐	固体
3-4	MGDA	1%硅酸盐	固体
3-5	ASDA	1%硅酸盐	固体
3-6	GLDA	1%硅酸盐	固体
3-7	MGDA	无	液体
3-8	ASDA	无	液体
3-9	GLDA	无	液体

[0138] 对于固体样品,将20克的固体溶解于4升自来水中以模拟美国使用的稀释液。大约1500g的最终溶液用于每个测试。对于液体样品,制备在自来水中的1%溶液(以活性成分(氨基酸盐)计)。标称地,将15g的每个样品添加到1500g的自来水中。

[0139] 浸渍测试

[0140] 对不锈钢SS430试样和由代表性商业奥奈达(Oneida)牌不锈钢餐具制备的试样执行腐蚀测试。基本上根据ASTM标准编号:G 31-72(“用于对金属的实验室浸渍腐蚀测试的标准实践(Standard Practice for Laboratory Immersion Corrosion Testing of Metals)”)、ASTM标准编号:G 1-03(“用于制备、清洁和评估腐蚀测试样本的标准实践(Standard Practice for Preparing,Cleaning,and Evaluating Corrosion Test Specimens)”)和NACE标准TM-01-69(“测试方法-对用于加工工业的金属的实验室腐蚀测试(Test Method-Laboratory Corrosion Testing of Metals for the Process Industries)”)进行测试。

[0141] 总体而言,部分浸渍试样通过特氟龙带(Teflon tap)悬浮在填充有1500g的ADW溶液的2升玻璃树脂广口瓶内。所有合金测试三次。将磁性搅拌棒引入到每个烧瓶中,其中通过磁力搅拌器提供适中的搅动。使用加热套和温度控制器维持55℃溶液温度。所有树脂广

口瓶配备有水冷式的回流冷凝器以在整个一周测试期间维持溶液液面高度。以三轮执行测试,每轮由三个一周测试组成。

[0142] 在完成测试之后,将试样从测试溶液中取出、拍照、清洁并称重。使用可变立体变焦显微镜目视检查试样的局部腐蚀。观测结果概括在表16中。

[0143] 表16. 基于对不锈钢试样的目视观测的测试结果

[0144]

测试材料 ID 编号	受测试的活性 成分	目视观测结果
3-1	MGDA	在气/液界面处表面污染, 气相凹痕; 明显的锈沉积物

[0145]

3-2	ASDA	在气/液界面处表面污染, 无可见腐蚀迹象
3-3	GLDA	在气/液界面处表面污染, 无可见腐蚀迹象
3-4	MGDA	在气/液界面处表面污染, 无可见腐蚀迹象
3-5	ASDA	在气/液界面处表面污染, 无可见腐蚀迹象
3-6	GLDA	在气/液界面处表面污染, 无可见腐蚀迹象
3-7	MGDA	在气/液界面处表面污染, 无可见腐蚀迹象
3-8	ASDA	在气/液界面处表面污染, 无可见腐蚀迹象
3-9	GLDA	在气/液界面处表面污染, 无可见腐蚀迹象

[0146] 测试显示出在测试条件下暴露于MGDA配制物的合金SS430的局部凹痕腐蚀。由于凹痕在本质上是概率性的,所以意料之中的是:并非所有暴露于MGDA 5%硅酸盐配制物的试样将显示出局部的凹痕侵蚀。然而普遍接受的是,在腐蚀群体中,在实验室测试期间或在本领域中局部凹痕的任何迹象都会引起关注。

[0147] 暴露于ASDA和GLDA配制物的合金SS430未显示出局部凹痕腐蚀的可见迹象。暴露于所有测试配制物的由奥奈达牌刀制备的试样未显示出局部凹痕腐蚀的可见迹象。

[0148] 数据表明,在测试条件下,暴露于含有MGDA的ADW配制物的不锈钢比当暴露于含有ASDA的配制物时,对局部凹痕腐蚀具有更大的敏感性,特别是当MGDA被配制为洗涤剂(例如样品3-1)时。这表明MGDA的腐蚀效果不一定是材料中固有的,而是当其被配制时出现的。

[0149] 数据还指示在测试条件下,含有ASDA或GLDA的ADW配制物的腐蚀性能是相当的,并且小于含有MGDA的ADW配制物的腐蚀性能。

[0150] 尽管本发明的ASDA与比较的GLDA之间的耐腐蚀性类似,但是ASDA配制物比GLDA配制物表现出更好的清洁特性,如实例2中所示。这以及实例3的腐蚀数据显示出,在考虑清洁和耐腐蚀性两者时,尤其是用ASDA配制的洗涤剂将总体上显示出更好的性能。