



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 107429198 B

(45) 授权公告日 2021.03.09

(21) 申请号 201680017470.6

(73) 专利权人 罗门哈斯公司

(22) 申请日 2016.01.13

地址 美国宾夕法尼亚州

(65) 同一申请的已公布的文献号

(72) 发明人 J·E·舒尔曼 J·海耶斯  
S·巴克尔

申请公布号 CN 107429198 A

(43) 申请公布日 2017.12.01

(74) 专利代理机构 北京市金杜律师事务所  
11256

(30) 优先权数据

代理人 吴亦华

62/137344 2015.03.24 US

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

(51) Int.CI.

2017.09.21

C11D 1/66 (2006.01)

(86) PCT国际申请的申请数据

C11D 3/37 (2006.01)

PCT/US2016/013171 2016.01.13

C11D 3/36 (2006.01)

(87) PCT国际申请的公布数据

C11D 3/33 (2006.01)

W02016/153581 EN 2016.09.29

C11D 3/10 (2006.01)

C11D 3/04 (2006.01)

审查员 闫菡

权利要求书1页 说明书10页

(54) 发明名称

器皿洗涤应用中的水垢控制

(57) 摘要

提供适用于例如器皿洗涤的清洁的组合物。

所述组合物包括: (a) 聚合物, 其包括以下的聚合单元: (i) 烯键式不饱和羧酸单体或其盐, (ii) 烯键式不饱和磺酸单体或其盐, 和任选地 (iii) 一种或多种另外的单体或其盐, 所述聚合物具有 2000 到 100000 的 Mw; (b) 水溶性硅酸盐; (c) 碱性源; 以及 (d) 任选地, 表面活性剂。

## 1. 一种清洁组合物,包括:

0.5到12 wt%的聚合物,其包括以下的聚合单元:(i)50到95wt%的丙烯酸,(ii)5到50wt%的2-丙烯酰胺基-2-甲基丙烷磺酸钠盐,以及(iii)0到22wt%的一种或多种另外的烯键式不饱和单体或其盐,其中所述另外的烯键式不饱和单体选自丙烯酸乙酯、丙烯酸丁酯、叔丁基丙烯酰胺、顺丁烯二酸酐及其组合;

1到10 wt%的水溶性硅酸盐,其具有在25°C下的 $\geq 10$  g/100 mL的水溶性;

20到80 wt%的碱性源;以及

任选地,表面活性剂;

其中所述聚合物与所述水溶性硅酸盐的重量比是1.2:1到2:1。

2. 根据权利要求1所述的清洁组合物,其中所述水溶性硅酸盐包括碱金属硅酸盐。

3. 根据权利要求1或2所述的清洁组合物,其中所述水溶性硅酸盐包括硅酸钠、二硅酸钠、偏硅酸钠,或其混合物。

4. 根据权利要求1或2所述的清洁组合物,其中所述清洁组合物是硬表面清洁剂调配物。

5. 根据权利要求1或2所述的清洁组合物,其中所述清洁组合物是器皿洗涤调配物。

6. 根据权利要求1或2所述的清洁组合物,其中所述聚合物具有10000到20000的重量平均分子量。

7. 根据权利要求1或2所述的清洁组合物,其中所述碱性源是氢氧化钠。

8. 根据权利要求1或2所述的清洁组合物,其中所述聚合物包括70到93wt%的丙烯酸。

9. 根据权利要求1或2所述的清洁组合物,其中所述聚合物包括7到30wt%的2-丙烯酰胺基-2-甲基丙烷磺酸钠盐。

10. 根据权利要求1或2所述的清洁组合物,其中所述聚合物包括55到82wt%的丙烯酸。

11. 根据权利要求1或2所述的清洁组合物,其中所述聚合物包括18到45wt%的2-丙烯酰胺基-2-甲基丙烷磺酸钠盐。

12. 一种在器皿洗涤机中清洁物品的方法,所述方法包括:向所述物品施加根据权利要求1-11中任一项所述的清洁组合物。

## 器皿洗涤应用中的水垢控制

### 技术领域

[0001] 本发明大体上涉及清洁组合物。更具体来说，本发明涉及例如在器皿洗涤应用中展现减少的结垢的清洁组合物。

### 背景技术

[0002] 器皿洗涤调配物通常利用高含量的苛性碱或灰以在碱性区的最高位处缓冲洗液的pH。这些系统还可使用低浓度的表面活性剂(用以乳化食物污垢并防止水渍)、膦酸酯(如阈值抑制剂以防止形成碳酸钙水垢)、漂白剂(用以给器皿消毒并控制玻璃器皿上的成斑)和聚丙烯酸酯分散剂(用以阻止无机水垢形成和沉积)。在升高的洗涤温度下形成不溶水垢是个问题，且最终结果是例如玻璃杯、盘子和餐具的餐具严重结垢有无机水垢。

[0003] 常规聚丙烯酸酯通常用于缓解此薄膜形成，但在器皿洗涤时所见的格外恶劣的环境并未提供完全令人满意的解决方案。

[0004] 已知在餐具洗涤过程期间提供各种衬底的腐蚀抑制的可溶硅酸盐。其也是镁离子的有效螯合剂。然而，与在器皿洗涤中利用硅酸盐相关联的负面影响是形成硅酸镁水垢，硅酸镁水垢在沉积在餐具上后通常极难去除/清洁。

[0005] 在工业中需要在器皿洗涤应用中抑制水垢/成斑方面有效的组合物。

### 发明内容

[0006] 我们现在已经发现，如本文中所描述的含有磺酸盐聚合物和水溶性硅酸盐的组合物展现有利的清洁性质。有利的是，在如下文所描述的一些实施例中，已经发现，当聚合物和水溶性硅酸盐以某些重量比存在于组合物中时，所述组合物特别是在恶劣的器皿洗涤条件下使用时克服了常规聚丙烯酸酯聚合物和可溶硅酸盐先前所经历的缺点，例如不能令人满意的清洁和增加的镁垢。

[0007] 因此，在一个方面中，提供一种适用于清洁的组合物。所述组合物包括：聚合物，其包括以下的聚合单元：(i) 烯键式不饱和羧酸单体或其盐，(ii) 烯键式不饱和磺酸单体或其盐，和任选地 (iii) 一种或多种另外的烯键式不饱和单体或其盐，所述聚合物具有2000到100000的Mw；水溶性硅酸盐；碱性源；以及任选地，表面活性剂。

[0008] 在另一方面中，提供一种在器皿洗涤机中清洁物品的方法。所述方法包括：向物品施加如本文中所描述的组合物。

### 具体实施方式

[0009] 除非另外指明，否则数值范围(例如在“2到10”中)包含界定所述范围的数字(例如2和10)。除非另外指明，否则比率、百分比、份数等都是按重量计。如本文中所使用，除非另外指明否则短语“分子量”或Mw指代如以使用凝胶渗透色谱法(GPC)和聚丙烯酸标准品的常规方式测量的重量平均分子量。GPC的技术在《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页中得以详细论述。本文中所报告的分子量是以道尔顿 (dalton) 为单位。术语“烯键式不饱和”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“烯键式不饱和”包含单烯键式不饱和 (具有一个碳-碳双键) 和多烯键式不饱和 (具有两个或多于两个碳-碳双键)。如本文中所使用, 术语“(甲基)丙烯酸”指代丙烯酸或甲基丙烯酸。组合物的重量百分比 (或wt%) 是干重的百分比, 即, 排除可存在于组合物中的任何水。在聚合物中的单体单元的百分比是固体重量的百分比, 即, 排除存在于聚合物乳液的任何水。

[0010] 如上文所指示, 在一个方面中, 本发明提供一种组合物, 其包括: 聚合物, 其包括以下的聚合单元: (i) 烯键式不饱和羧酸单体或其盐, (ii) 烯键式不饱和磺酸单体或其盐, 和任选地 (iii) 一种或多种另外的单体或其盐, 所述聚合物具有2000到100000的Mw; 水溶性硅酸盐; 碱性源; 以及任选地, 表面活性剂。

[0011] 在一些实施例中, 聚合物的烯键式不饱和羧酸单体或其盐是丙烯酸、甲基丙烯酸、其盐, 或其混合物。优选的烯键式不饱和羧酸单体是丙烯酸。

[0012] 在一些实施例中, 烯键式不饱和羧酸单体或其盐包括至少50重量百分比, 优选地至少70重量百分比; 且不超过95重量百分比, 优选地不超过93重量百分比的聚合物。在一些实施例中, 烯键式不饱和羧酸单体或其盐的量是50到95重量百分比, 替代地70到93重量百分比的聚合物。

[0013] 在一些实施例中, 聚合物的烯键式不饱和磺酸单体或其盐是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)丙烯酸和4-磺酸基丁基(甲基)丙烯酸、其盐, 或其两种或多于两种的混合物。优选的烯键式不饱和磺酸单体或其盐是2-丙烯酰胺基-2-甲基丙烷磺酸钠盐。

[0014] 在一些实施例中, 烯键式不饱和磺酸单体或其盐包括至少5重量百分比, 优选地至少7重量百分比; 且不超过50重量百分比, 优选地不超过30重量百分比的聚合物。在一些实施例中, 烯键式不饱和磺酸单体或其盐的量是5到50重量百分比, 替代地7到30重量百分比的聚合物。

[0015] 任选地, 可在聚合物的合成中采用一种或多种另外的烯键式不饱和单体或其盐。此类任选单体的实例包含(但不限于)丙烯酸酯(例如, C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>丙烯酸烷酯)和(经取代的)酰胺(例如, C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>烷基丙烯基酰胺)。优选的任选单体包含丙烯酸乙酯、丙烯酸丁酯、叔丁基丙烯酰胺和顺丁烯二酸酐。在使用时, 任选的单体优选地可包括2与22重量百分比之间的聚合物。

[0016] 在一些实施例中, 聚合物具有至少8000, 优选地至少9000, 优选地至少10000, 优选地至少11000, 优选地至少12000; 且优选地不超过70000, 优选地不超过50000, 优选地不超过30000, 优选地不超过25000的Mw。在一些实施例中, Mw在2000到50000范围内。

[0017] 在一些实施例中, 用于本发明的组合物的聚合物衍生自50到95重量百分比(优选地70到93重量百分比)的丙烯酸和5到50重量百分比(优选地7到30重量百分比)的2-丙烯酰胺基-2-甲基丙烷磺酸钠盐的聚合单元。优选地, 聚合物具有10000到20000, 更佳14000到18000的Mw。

[0018] 在一些实施例中,聚合物衍生自50到95重量百分比(优选地55到82重量百分比)的丙烯酸和5到50重量百分比(优选地18到45重量百分比)的2-丙烯酰胺基-2-甲基丙烷磺酸钠盐的聚合单元。优选地,聚合物具有10000到20000,更佳11000到18000的M<sub>w</sub>。

[0019] 在一些实施例中,聚合物衍生自60到90重量百分比(优选地66到80重量百分比)的丙烯酸和5到20重量百分比(优选地10到17重量百分比)的2-丙烯酰胺基-2-甲基丙烷磺酸钠盐以及5到20重量百分比(优选地10到17重量百分比)的丙烯酸乙酯的聚合单元。优选地,聚合物具有25000到45000,更佳30000到40000的M<sub>w</sub>。

[0020] 在一些实施例中,聚合物衍生自50到90重量百分比(优选地55到82重量百分比)的丙烯酸和5到40重量百分比(优选地10到35重量百分比)的2-丙烯酰胺基-2-甲基丙烷磺酸钠盐以及5到20重量百分比(优选地8到17重量百分比)的叔丁基丙烯酰胺的聚合单元。优选地,聚合物具有2000到10000,更佳4000到8000的M<sub>w</sub>。

[0021] 在一些实施例中,聚合物衍生自50到95重量百分比(优选地70到93重量百分比)的丙烯酸和5到50重量百分比(优选地7到30重量百分比)的2-羟基1-丙烷磺酸钠盐的聚合单元。优选地,聚合物具有15000到25000,更佳19000到22000的M<sub>w</sub>。

[0022] 在一些实施例中,聚合物衍生自50到95重量百分比(优选地85到95重量百分比)的丙烯酸和5到50重量百分比(优选地5到15重量百分比)的4-苯乙烯磺酸钠盐的聚合单元。优选地,聚合物具有2000到10000,更佳5000到8000的M<sub>w</sub>。

[0023] 在一些实施例中,聚合物衍生自50到90重量百分比(优选地60到82重量百分比)的丙烯酸,5到25重量百分比(优选地8到20重量百分比)的2-丙烯酰胺基-2-甲基丙烷磺酸钠盐和10到30重量百分比(优选地10到22重量百分比)的顺丁烯二酸酐的聚合单元。优选地,聚合物具有10000到20000,更佳12000到16000的M<sub>w</sub>。

[0024] 在一些实施例中,本发明的组合物含有按组合物的总重量计至少0.5重量百分比,替代地至少3重量百分比,或替代地至少5重量百分比的聚合物。在一些实施例中,聚合物的量为按组合物的总重量计至多12重量百分比,替代地至多10重量百分比,或替代地至多8重量百分比。

[0025] 聚合物可与其它聚合物组合使用,所述其它聚合物适用于控制器皿洗涤机中的不溶沉积物,包含例如包括以下的组合的聚合物:丙烯酸、甲基丙烯酸、顺丁烯二酸或其它二酸单体的残基,丙烯酸或甲基丙烯酸的酯(包含聚乙二醇酯)、苯乙烯单体、AMPS和其它磺化单体,以及经取代的丙烯酰胺或甲基丙烯酰胺。可通过用于聚合丙烯酸单体的已知技术中的任一个来产生本发明的聚合物,或本发明的聚合物可以商购。

[0026] 用于本发明的分散剂聚合物可从各种来源商购,和/或可以使用文献技术制备它们。举例来说,可以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通过在溶剂中进行均匀聚合来实现。溶剂可以是水或醇类溶剂,例如2-丙醇或1,2-丙二醇。通过分解例如碱金属过硫酸盐或有机过酸和过酸酯的前体化合物来引发自由基聚合。这些前体的活化可以通过单独作用升高的反应温度(热活化)或通过掺合氧化还原活性剂(例如将硫酸铁(II)与抗坏血酸组合)(氧化还原活化)实现。在这些情况下,通常使用链转移剂来调节聚合物分子量。溶液聚合中所采用的一类优选链转移剂是碱金属亚硫酸氢盐或亚硫酸氢铵。特别提及偏亚硫酸氢钠。

[0027] 聚合物可以采用水溶性溶液聚合物、浆液、干燥粉末或颗粒的形式或其它固体形

式。

[0028] 本发明的组合物含有水溶性硅酸盐。合适的硅酸盐通常具有在25°C下至少10g/100mL, 优选地在25°C下至少15g/100mL的水溶解度。用于在本发明的示范性水溶性硅酸盐包含碱金属硅酸盐, 优选地硅酸钠、二硅酸钠、偏硅酸钠或其混合物。特别合适的水溶性硅酸盐是含水硅酸钠, 其可作为BRITESIL®H20从PQ公司(PQ Corporation)购得。

[0029] 在一些实施例中, 本发明的组合物含有按组合物的总重量计至少1重量百分比, 替代地至少3重量百分比, 或替代地至少5重量百分比的水溶性硅酸盐。在一些实施例中, 水溶性硅酸盐的量为按组合物的总重量计至多10重量百分比, 替代地至多8重量百分比, 替代地至多7重量百分比, 或替代地至多5重量百分比。

[0030] 本发明的组合物还含有碱性源。合适的碱性源包含碱金属碳酸盐和碱金属氢氧化物, 例如碳酸钠或碳酸钾、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, 或前述的混合物。氢氧化钠是优选的。

[0031] 在一些实施例中, 组合物含有按组合物的总重量计至少20重量百分比, 替代地至少40重量百分比, 或替代地至少60重量百分比的碱性源。在一些实施例中, 碱性源的量为按组合物的总重量计至多80重量百分比, 替代地至多70重量百分比, 或替代地至多65重量百分比。

[0032] 在一些实施例中, 本发明的组合物含有按组合物的总重量计0.5到12重量百分比的聚合物, 1到10重量百分比的水溶性硅酸盐, 和20到80重量百分比的碱性源。

[0033] 如上文所指示, 已经发现, 在本发明的一些实施例中, 以某些重量比包含聚合物和水溶性硅酸盐所述组合物具有例如在恶劣的器皿洗涤条件下使用时克服常规聚丙烯酸酯聚合物和水溶性硅酸盐先前所经历的缺点的效果, 所述缺点例如不能令人满意的清洁和增加的镁垢。优选地, 因此, 组合物以6:1到1:3, 替代地4:1到1:3, 替代地3:1到1:3, 替代地2:1到1:2, 或替代地1:1的重量比含有聚合物和水溶性硅酸盐。在一些实施例中, 聚合物对水溶性硅酸盐的重量比是2:1到1:1, 替代地2:1到1.2:1。

[0034] 任选地, 本发明的组合物可含有一种或多种表面活性剂。典型的表面活性剂含量取决于所使用的特定表面活性剂; 优选地, 表面活性剂的总量是0.5wt%到15wt%, 优选地至少0.7wt%, 优选地至少0.9wt%; 优选地不超过10wt%, 优选地不超过7wt%, 优选地不超过4wt%, 优选地不超过2wt%。

[0035] 表面活性剂可以是阴离子、阳离子或非离子的。优选的是非离子表面活性剂。示例性非离子表面活性剂包含(但不限于)烷氧基化物表面活性剂, 特别是基于环氧乙烷、环氧丙烷和/或环氧丁烷的表面活性剂。实例包含化学式为R0-(M)x-(N)n-OH或R-O-(M)x-(N)y-O-R'的化合物, 其中M和N是衍生自环氧烷(其中一种为环氧乙烷)的单元, x和y是0到20的整数, 其条件是x和y中的至少一个不为零, 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。在一些实施例中, M衍生自环氧乙烷, 且N衍生自环氧丁烷。

[0036] 组合物可含有其它任选的组分, 例如氧和/或氯漂白剂、漂白活化剂、酶、消泡剂、颜料、芳香剂、助洗剂、抗细菌剂及填充剂。片剂或粉末中的填充剂是惰性、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, 且存在的量通常在0wt%到75wt%范围内。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。芳香剂、

染料、消泡剂、酶和抗菌剂通常总计不超过组合物的5wt%。

[0037] 组合物可以任何典型形式进行调配,例如,调配为片剂、粉末、块体、单剂、小袋、糊状物、液体或凝胶。组合物适用于在自动器皿洗涤机中清洁器皿,例如食用和烹调用具、餐具。其还可以用于清洁其它硬表面,例如淋浴头、水槽、抽水马桶、浴缸、厨房台面等。

[0038] 组合物可在典型操作条件下使用。举例来说,当在自动器皿洗涤机中使用时,在洗涤过程期间的典型水温优选地是60°C到75°C,且在冲洗过程期间的典型冲洗水温优选地是75°C到88°C。组合物在洗液中的典型浓度是500到2000ppm。在选择适当的产品形态和添加时间的情况下,聚合物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。

[0039] 现在将在以下实例中详细地描述本发明的一些实施例。

[0040] 实例

[0041] 聚合物的合成

[0042] 可由所属领域的技术人员使用已知方法来制备丙烯酸/AMPS钠盐共聚物(以下实例中的聚合物B)。典型程序如下。

[0043] 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。混合物设置成搅拌且加热到72°C (+/-2°C)。同时,将209.7克冰丙烯酸的单体溶液和180.5克50%钠AMPS溶液添加到量筒中,彻底混合以用于添加到烧瓶中。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,以用于添加到锅中。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,以用于添加到锅中。将0.6克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。

[0044] 在锅内容物达到72°C的反应温度时,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°C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。

[0045] 在进料完成时,将17克去离子水作为冲洗液添加到单体进料器中。使反应在72°C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。

[0046] 在所述保持完成时,历经5分钟线性添加以上溶液并且在72°C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。

[0047] 在完成最终保持时,在冷却的情况下将24.5克去离子水添加到锅中。在50°C或更低温度下,将100克50%氢氧化钠溶液添加到加料漏斗并且缓慢添加到锅中,从而控制放热以将温度保持在70°C以下。接着用10克去离子水冲洗漏斗。最后,将1.5克35%过氧化氢的清除剂溶液添加到锅中。随后冷却反应物并且封装。

[0048] 聚合物分子量。可使用已知方法通过凝胶渗透色谱法(GPC)例如用以下典型参数来测量分子量:

[0049] 分析参数:

[0050] 仪器:具有等度泵、真空除气器、可变注射大小自动进样器和柱加热器的安捷伦1100HPLC系统(Agilent 1100HPLC system),或等效物。

[0051] 检测器:安捷伦1100HPLC G1362A折射率检测器(Agilent 1100HPLC G1362A Refractive Index detector),或等效物。

[0052] 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)。

[0053] 柱组:东曹生命科学(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)。

[0054] 方法参数:

[0055] 流动相:MilliQ HPLC水中的20mM磷酸缓冲液,pH~7.0。

[0056] 流速:1.0mL/分钟

[0057] 注射体积:20μL

[0058] 柱温度:35°C

[0059] 运行时间:30分钟

[0060] 标准品和样品:

[0061] 标准品:来自美国聚合物标准品公司(American Polymer Standards)的聚丙烯酸Na盐,M<sub>w</sub> 216到M<sub>w</sub> 1100000,M<sub>n</sub> 900到M<sub>n</sub> 1100000标准品。

[0062] 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)。

[0063] 注射浓度:1-2mg固体/mL 20mM GPC流动相稀释剂。用于标准品和样品两者。

[0064] 样品浓度:通常,10mg样品加入到5mL 20mM AQGPC流动相溶液中。

[0065] 流动标记:30mM磷酸酯

[0066] 溶液制备:

[0067] 流动相:流动相:称出14.52g磷酸二氢钠(NaH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>)和14.08g磷酸氢二钠(Na<sub>2</sub>HP0<sub>4</sub>)。溶解到11L MilliQ HPLC水中,搅拌至完全溶解所有固体。

[0068] 在它们溶解并混合之后,用0.5N氢氧化钠将溶液调整到pH 7。此溶液经由固定体积移液管(repipetor)用于流动相和样品/标准品制备。

[0069] 流动标记:混合按重量计等量的固体Na<sub>2</sub>HP0<sub>4</sub>和NaH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>。使用良好掺混的混合物,称出1.3克并溶解到1升20mM AQGPC流动相混合物中。

[0070] 如以下实例中所描述的其它聚合物可由大体上如上文所描述的所属领域的技术人员通过对反应剂和条件进行适当修改来制备。举例来说,在含有除丙烯酸和AMPS以外的单体的聚合物(例如,聚合物D和聚合物E)中,额外单体(例如,丙烯酸乙酯或丁基丙烯酰胺)可连同丙烯酸和AMPS单体一起共进料到反应中。对于其中用另一磺酸单体替换AMPS的聚合物(例如,聚合物F和聚合物G),可仅针对以上合成中的AMPS交换适当的单体。对于聚合物H,在开始进料之前,可将顺丁烯二酸酐添加到锅中。

[0071] 在以下实例中,在器皿洗涤条件下针对各种组合物的清洁有效性而评估所述组合物。表1大体上展示用于制备所测试的调配物的成分。通常,通过以物理方式干掺混成分来制备调配物。

[0072] 表1. 调配物变量-基于苛性碱的场景

<u>组分</u>		<u>%</u>		
		<u>I</u>	<u>II</u>	<u>III</u>
[0073]	苛性碱珠	0-50	20-40	50-60
	苛性碱 (50%)	0-25	5-15	15-25
	苏打灰	0-60	20-40	0
	螯合剂/助洗剂	0	0	0
	水溶性硅酸盐 <sup>1</sup>	0-10	1-5	0-10
	PBTC <sup>2</sup> (50%)	0-6	4-8	4-8
	EDTA	0-5	0-4	0
[0074]	漂白剂	1-3	1-3	1-3
	聚合物	0-10	4-8	4-8
	表面活性剂 <sup>3</sup>	1-5	2-4	2-4
	填充剂 (硫酸盐)	0-20	10-20	5-10
[0075]	水分	0-5	0-5	0-5

[0075] <sup>1</sup>Britesil H20

[0076] <sup>2</sup>PBTC=2-膦酸丁烷-1,2,4-三羧酸。

[0077] <sup>3</sup>非离子烷氧基化物表面活性剂

[0078] 使用Hobart AM-15高温洗碗机来评定无机水垢对通常在使用各种本发明和比较清洁调配物的餐馆环境中所见的Libbey-Collin玻璃器皿和塑料杯的影响。将玻璃杯装载到被设计成易于放入器皿洗涤机中的预先成形的支架中。清洁循环包括在高温(66到71℃)下极短的(35到45秒)洗涤循环,紧接着是在大于82℃的温度下的短暂(7到9秒)冲洗。在所测试的清洁调配物存在的情况下多次重复此程序。在硬水(300ppm,2/1Ca/Mg)中洗涤玻璃杯和塑料杯,接着分别在3次、7次和10次循环之后将其拿走,接着利用ASTM标准化测试(3556-85,2009重新批准))和1到5的评级系统在灯箱中针对成膜和成斑进行评估,如在表2中详述。

[0079] 表2. 清洁评级系统

	<u>分数</u>	<u>成膜</u>	<u>成斑</u>
	1	无膜	无斑
[0080]	1.5	几乎不可察觉	少许
	2	略微	随机
	3	中等	1/4 玻璃
	4	中度	1/2 玻璃
	5	严重	完全

[0081] 制备并测试如表1中所描述的调配物。使用表2的评级系统针对用于餐具的每个物品分析无机水垢累积,且结果概述在下表3中。在表3中,所测试的调配物均含有2重量百分比的基于环氧乙烷/环氧丁烷的非离子表面活性剂。调配物还含有聚合物A或聚合物B。聚合物A是分子量为4500的丙烯酸的均聚物。聚合物A不属于本发明中所要求的聚合物的范围内。聚合物A是用于器皿洗涤应用的常规分散剂聚合物,其可作为ACUSOL<sup>TM</sup>445ND从陶氏化学公司(The Dow Chemical Company)购得。聚合物B是基于72wt%丙烯酸和28wt%2-丙烯酰胺基-2-甲基丙烷磺酸钠盐,且具有14000到18000的分子量。聚合物B属于本发明中所要求的聚合物的范围内。所测试的调配物还含有或不含有水溶性硅酸盐(Britesil H20)。聚合

物A或聚合物B(如果存在)在表3调配物中的浓度是6重量百分比。水溶性硅酸盐(如果存在)的浓度是5重量百分比。

[0082] 表3.

实例 x	聚合物 A	聚合物 B	硅酸盐	成膜分数		
					3 次循环	7 次循环
[0083]	1	是 <sup>1</sup>	否 <sup>1</sup>	否	玻璃杯	3.7
					St 杯 <sup>2</sup>	3.4
					St 丙烯腈 <sup>3</sup>	4.7
	2	否	是	否	玻璃杯	4.1
					St 杯	4.2
					St 丙烯腈	4.2
	3	是	否	是	玻璃杯	4.1
					St 杯	3.5
					St 丙烯腈	3.9
	4	否	是	是	玻璃杯	2.9
					St 杯	2.9
					St 丙烯腈	4.0

[0084] <sup>1</sup>“是”指示材料存在于调配物中,而“否”指示材料不存在。

[0085] <sup>2</sup>St 杯是苯乙烯杯。

[0086] <sup>3</sup>St 丙烯腈是苯乙烯丙烯腈杯。

[0087] 表3中的实例1表明含有的常规聚丙烯酸酯均聚物(聚合物A)但在富苛性碱调配物中不含有水溶性硅酸盐的调配物分别导致在餐具中在三次循环之后玻璃结垢显而易见且在7次和10次循环之后持续变得越来越糟。塑料杯还展示高程度的水垢沉积。

[0088] 实例2表明用丙烯酸/磺化共聚物(聚合物B)来替换实例1的丙烯酸均聚物导致与对无机水垢的略微更差表现分布具有可比性。

[0089] 实例3展示使用具有常规聚合物A以及水溶性硅酸盐导致持续总体较差的玻璃器皿成膜分数。

[0090] 另一方面,实例4展示根据本发明的聚合物B与水溶性硅酸盐的组合导致明显改进的玻璃外观以及少得多的无机膜沉积。苯乙烯丙烯腈塑料杯的结垢也少得多,甚至在10次完整的器皿洗涤循环之后也是如此。

[0091] 表4.

实例	聚合物	硅酸盐	成膜分数		
				3 次循环	7 次循环
[0092]	5	A	是 <sup>1</sup>	玻璃杯	4.1
				St 杯 <sup>2</sup>	3.7
				St 丙烯腈 <sup>3</sup>	3.6
[0092]	6	B	是	玻璃杯	3.1
				St 杯	3.6
				St 丙烯腈	3.6
[0092]	7	C	是	玻璃杯	3.4
					3.7
					3.9

[0093]	8	D	是	St 杯	3.7	3.6	3.9
				St 丙烯腈	3.9	4.4	3.8
				玻璃杯	3.6	3.8	4.0
	9	E	是	St 杯	3.5	3.7	3.7
				St 丙烯腈	3.9	3.6	4.5
				玻璃杯	3.6	3.8	3.8
	10	F	是	St 杯	3.6	3.5	3.7
				St 丙烯腈	3.4	3.7	3.5
				玻璃杯	3.7	3.9	4.0
	11	G	是	St 杯	3.8	3.9	3.7
				St 丙烯腈	3.5	3.7	3.6
				玻璃杯	3.7	3.9	4.3
	12	H	是	St 杯	4.0	3.6	3.9
				St 丙烯腈	3.5	3.7	3.6
				玻璃杯	3.9	3.7	3.7
				St 杯	3.7	3.9	3.7
				St 丙烯腈	3.5	3.5	3.7

[0094] <sup>1</sup>“是”指示材料存在于调配物中。

[0095] <sup>2</sup>St 杯是苯乙烯杯。

[0096] <sup>3</sup>St 丙烯腈是苯乙烯丙烯腈杯。

[0097] 表4中的实例5到12检查聚合物组成对清洁调配物的有效性的影响。比较实例5(此调配物与表3中的实例3的调配物相同)展示在硅酸盐存在的情况下,常规均聚物持续表明对无机水垢的较差总体表现。相比之下,本发明的实例6到12展示,磺化共聚物的存在导致明显改进的玻璃外观以及少得多的无机膜沉积。在每个实例中,聚合物的量是6wt%,且硅酸盐的量是5wt%。

[0098] 因此,实例6(此调配物与表3中的实例4的调配物相同)展示基于72wt%丙烯酸和28wt%2-丙烯酰胺基-2-甲基丙烷磺酸钠盐的聚合物导致明显改进的玻璃外观以及少得多的无机膜沉积。实例5中的调配物是同一调配物。

[0099] 实例7到12含有硅酸盐以及丙烯酸/磺酸盐共聚物。

[0100] 聚合物C是基于60wt%丙烯酸和40wt%2-丙烯酰胺基-2-甲基丙烷磺酸钠盐,聚合物C具有11K到18K的分子量。

[0101] 聚合物D是基于70wt%丙烯酸、15wt%2-丙烯酰胺基-2-甲基丙烷磺酸钠盐和15%丙烯酸乙酯,聚合物D具有30K到40K的分子量。

[0102] 聚合物E是基于62wt%丙烯酸、23wt%2-丙烯酰胺基-2-甲基丙烷磺酸钠盐和15wt%叔丁基丙烯酰胺,聚合物E具有4K到8K的分子量。

[0103] 聚合物F是基于72wt%丙烯酸和28wt%2-羟基1-丙烷磺酸钠盐,聚合物F具有19K到22K的分子量。

[0104] 聚合物G是基于90wt%丙烯酸和10wt%4-苯乙烯磺酸钠盐,聚合物G具有5K到8K的分子量。

[0105] 聚合物H是基于70wt%丙烯酸、10wt%2-丙烯酰胺基-2-甲基丙烷磺酸钠盐和20wt%顺丁烯二酸酐,聚合物H具有12K到16K的分子量。

[0106] 实例13到14(表5)检查聚合物B与水溶性硅酸盐之间的比率对清洁调配物的有效性的影响。在表5中,所测试的调配物均含有2重量百分比的基于环氧乙烷/环氧丁烷的非离子表面活性剂。调配物还含有所指示的聚合物B和水溶性硅酸盐的量。

[0107] 表5.

实例	聚合物 B	硅酸盐	比率	成膜分数				
					3 次循环	7 次循环	10 次循环	
[0108]	13	6 wt%	5 wt%	1.2:1	玻璃杯	2.9	3.3	3.8
					St 杯	2.9	3.7	4.2
					St 丙烯腈	4.0	3.8	3.9
	14	6 wt%	1 wt%	6:1	玻璃杯	3.9	4.5	4.8
					St 杯	3.8	4.1	4.4
					St 丙烯腈	4.5	4.7	4.8
	15	6 wt%	10 wt%	1:1.7	玻璃杯	3.5	5.0	4.9
					St 杯	3.5	4.0	4.4
					St 丙烯腈	4.3	4.8	4.7
	16	6 wt%	3 wt%	2:1	玻璃杯	3.7	4.2	4.8
					St 杯	3.8	4.0	4.4
					St 丙烯腈	3.6	3.8	4.3

[0109] 表5中以1.2:1的重量比含有聚合物B和水溶性硅酸盐的实例13表明玻璃和塑料餐具两者的良好清洁结果(此调配物与表3中的实例4的调配物相同)。降低水溶性硅酸盐的含量使得比率是6:1(实例14)对玻璃和塑料防成膜具有明显不利的影响。提高水溶性硅酸盐的含量使得比率是1:1.7(实例15)也对玻璃和塑料防成膜具有明显不利的影响。聚合物对水溶性硅酸盐的比率为2:1的实例16表明比实例14和15更好的总体成膜结果(成膜减少)。因此,实例13和16建议聚合物对水溶性硅酸盐的有利重量比为2:1到1:1,或2:1到1.2:1。