[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl.
C11D 3/37 (2006.01)

[12] 发明专利说明书

专利号 ZL 03813447.0

[45] 授权公告日 2007 年 1 月 31 日

[11] 授权公告号 CN 1297647C

[22] 申请日 2003.6.4 [21] 申请号 03813447.0

[30] 优先权

[32] 2002.6.10 [33] DE [31] 10225794.9

[86] 国际申请 PCT/EP2003/005821 2003.6.4

[87] 国际公布 WO2003/104372 德 2003.12.18

[85] 进入国家阶段日期 2004.12.10

[73] 专利权人 巴斯福股份公司

地址 德国路德维希港

[72] 发明人 P·鲍姆 K·米歇尔
F·魏因加特 S·尼德
G·布罗特

[56] 参考文献

WO0204583A1 2002.1.17 C11D3/37

JP2000007734A 2000.1.11 C08F216/14

JP10158339A 1998.6.16 C08F246/00

US5760154A 1998.6.2 C06F251/00

EP0147745A2 1985.7.10 C11D3/37

审查员 郑红蕾

[74] 专利代理机构 北京市中咨律师事务所

代理人 林柏楠 刘金辉

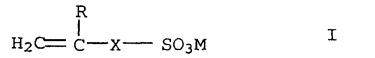
权利要求书 2 页 说明书 13 页

[54] 发明名称

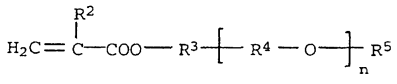
含磺酸基的共聚物用作洗涤剂和清洁剂添加剂的用途

[57] 摘要

含磺酸基的共聚物的用途，该共聚物含有(a)30 到 95mol%的至少一种单乙烯的不饱和羧酸，一种单乙烯类不饱合羧酸酯或一种单乙烯类不饱合羧酸的水溶性盐，(b)3 到 35mol%的至少一种式 I 的含磺酸基的单体，式中：R 是氢或甲基；X 是化学键或 $-COOR^1-$；R^1 是未分支的或支化的 C_1-C_4- 亚烷基；M 是氢，碱金属或铵，和(c)2 到 35mol%的至少一种式 II 的非离子单体，式中：R^2 是氢或甲基；R^3 是化学键或未分支的或支化的 C_1-C_6- 亚烷基；R^4 是相同的或不同的未分支的或支化的 C_2-C_4- 亚烷基；R^5 是未分支的或支化的 C_1-C_6- 亚烷基；C_5-C_8- 环烷基或者芳基；n 是 3 到 50，其形式是无规或嵌段共聚物，用作洗涤剂和清洁剂添加剂。



I

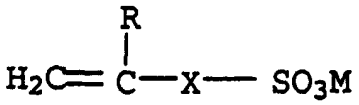


II

1、含磺酸基的共聚物的用途，该共聚物含有

(a) 30 到 95mol%的至少一种单乙烯的不饱和羧酸，一种单乙烯类不饱合羧酸酯或一种单乙烯类不饱合羧酸的水溶性盐，

(b) 3 到 35 mol%的至少一种式 I 的含磺酸基的单体



I

式中：

R 是氢或甲基；

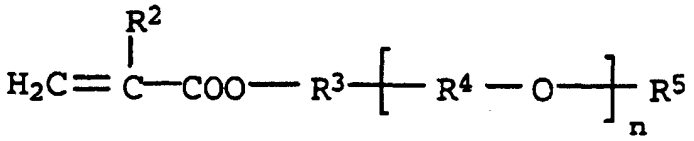
X 是化学键或-$COOR^1$-；

R^1 是未分支的或支化的 C_1-C_4-亚烷基；

M 是氢，碱金属或铵，

和

(c) 2 到 35mol%的至少一种式 II 的非离子单体



II

式中：

R^2 是氢或甲基；

R^3 是化学键或未分支的或支化的 C_1-C_6- 亚烷基；

R^4 是相同的或不同的未分支的或支化的 C_2-C_4- 亚烷基；

R^5 是未分支的或支化的 C_1-C_6- 亚烷基；

n 是 3 到 50，

其形式是无规或嵌段共聚物，用作洗涤剂和清洁剂添加剂。

2、权利要求 1 所述的用途，其中共聚物含有共聚形式的 50 到 90mol%的组分(a)，5 到 25mol%的组分(b)和 5 到 25mol%的组分(c)。

3、权利要求 1 或 2 所述的用途，其中单乙烯类不饱和羧酸(a)是丙烯酸、甲基丙烯酸和/或马来酸。

4、权利要求 1 所述的用途，其中单乙烯类不饱和羧酸(a)是丙烯酸或丙烯酸与甲基丙烯酸的混合物。

5、权利要求 1 所述的用途，其中共聚物含有，作为组分(b)，共聚形式的式 I 的含磺酸基的单体，式中 R 是甲基，X 是-COO-C_2H_4-，M 是钠或氢。

6、权利要求 1 所述的用途，其中共聚物含有，作为组分(c)，共聚形式的式 II 的非离子单体，式中 R^2 是甲基，R^3 是化学键，R^4 是亚乙基，R^5 是甲基，并且 n 是 10 到 30。

7、权利要求 1 所述的用途，其中共聚物含有-$SO_3^-Na^+$和/或-$SO_4^-Na^+$作为端基。

8、权利要求 1 所述的用途，其中共聚物被用作机器碗碟洗涤剂中的沉淀抑制添加剂。

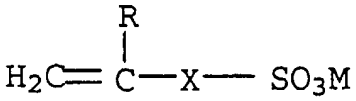
9、洗涤剂或清洁剂，其包含权利要求 1 到 7 中任意一项所述的共聚物作为沉淀抑制添加剂。

含磺酸基的共聚物用作洗涤剂和清洁剂添加剂的用途

本发明涉及含磺酸基的共聚物的用途，该共聚物含有

(a) 30 到 95mol%的至少一种单乙烯类不饱和羧酸，一种单乙烯类不饱和羧酸酯或一种单乙烯类不饱合羧酸的水溶性盐，

(b) 3 到 35 mol%的至少一种式 I 的含磺酸基的单体



I

式中：

R 是氢或甲基；

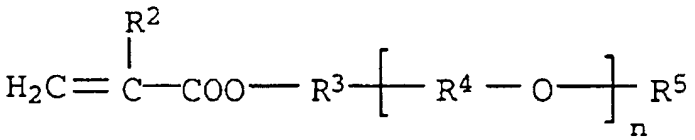
X 是化学键或-$COOR^1$-；

R^1 是未分支的或支化的 C_1-C_4-亚烷基；

M 是氢、碱金属或铵，

和

(c) 2 到 35mol%的至少一种式 II 非离子单体



II

式中：

R^2 是氢或甲基；

R^3 是一化学键或未分支的或支化的 C_1-C_6-亚烷基；

R^4是相同的或不同的未分支的或支化的C_2-C_4-亚烷基;

R^5是未分支的或支化的C_1-C_6-亚烷基、C_5-C_8-环烷基或者芳基;

n是3到50,

其形式是无规或嵌段共聚物，用作洗涤剂和清洁剂的添加剂。

此外，本发明还涉及到包含这些共聚物作为沉淀抑制添加剂的洗涤剂和清洁剂。

在机洗碗碟时，洗出的器皿上面应当无残留物，表面完美、闪微光，为达到此目的，通常必须使用洗涤剂、助漂洗剂和软化水用的再生盐（regenerating salt）。

市售“二合一”碗碟洗涤剂除了含有用于清除器皿上的污物的去垢剂之外，还加有漂洗表面活性剂，以保证在漂洗和干燥操作中器皿表面上的水均匀的流掉，从而防止石灰状物质和水印迹。使用这些产品时已不需要助漂洗剂。

现代机器碗碟洗涤剂，“三合一”洗涤剂旨在将洗涤剂、助漂洗剂和水软化剂的三种作用结合在一种洗涤剂配方中，这就意味着适用于硬度1-3的水的盐的加入对消费者而言成了多余的。为了结合形成硬度的钙和镁离子，一般往这些洗涤剂中加入了三聚磷酸钠。但是，这会造成磷酸钙和磷酸镁沉淀在器皿上。

WO-A-02/04583叙述的机器洗碟用洗涤剂含有不饱和羧酸、含磺酸基的单体以及任选加入（但最好是不加入）的基于乙烯类不饱和化合物的非离子单体的共聚物以作为沉淀抑制剂。有关非离子单体的更进一步信息没有给出。

EP-A-877002涉及将单乙烯类不饱合酸、不饱和磺酸和任选的单乙烯类不饱合二羧酸和单乙烯类不饱和共聚单体的共聚物作为机器碗碟洗涤剂中的（聚）磷酸盐沉淀的抑制剂。更确切的说，它公开了丙烯酸和2-丙烯酰胺基-2-丙磺酸或甲基烯丙基磺酸钠的共聚物，以及还含有共聚形式的特丁基丙烯酰胺的三元共聚物。没有提及式II的非离子单体。

根据 JP-A-2000/7734，具有含磺酸基、羧酸基团、聚氧化烯烃基团的结构单元且平均分子量 M_w>50000 到 3000000 的水溶性共聚物可以作为抵抗水垢、特别是基于硅酸盐的水垢的试剂用于水循环中，如在冷却系统中。所公开的具体共聚物的含磺酸结构单元是基于 2-甲基-1,3-丁二烯-1-磺酸盐的。

在 DE-A-4343993 中，单乙烯类不饱合羧酸、含磺酸基的单乙烯类不饱合单体和任选的含氧化烯烃单元的水溶性单体的接枝共聚物，以及另外的可自由基聚合单体的在多羟基化合物上的接枝共聚物，在洗涤剂和清洁剂中被用作水硬度抑制剂。具体的说，公开了丙烯酸、甲基烯丙基磺酸钠和甲基丙烯酸甲氧基聚乙二醇酯在聚乙烯醇、和淀粉糊精上的接枝共聚物。

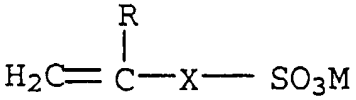
最后，EP-A-278,983 公开了单（甲基）丙烯酸聚亚烷基二醇酯、（甲基）丙烯酸磺基烷基酯和（甲基）丙烯酸的共聚物作水溶性分散剂或含碳固体。

本发明的一个目的是解决上述的问题并提供一种添加剂，其可以有利地用于多功能清洁剂中并同时表现出沉淀抑制作用。

我们发现，这个目的可以用含磺酸基的共聚物来达到。该共聚物含有

(a) 30 到 95mol%的至少一种单乙烯类不饱合羧酸，一种单乙烯类不饱合羧酸酯或一种水溶性单乙烯类不饱合羧酸盐，

(b) 3 到 35 mol%的至少一种式 I 的含磺酸基的单体



I

式中：

R 表示氢或甲基；

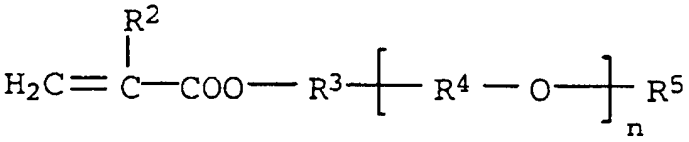
X 表示化学键或-$COOR^1$-；

R^1表示未分支的或支化的C_1-C_4-亚烷基；

M表示氢，碱金属或铵，

和

(c) 2到35mol%的至少一种式II的非离子单体



II

式中：

R^2表示氢或甲基；

R^3表示化学键或未分支的或支化的C_1-C_6-亚烷基；

R^4表示相同的或不同的未分支的或支化的C_2-C_4-亚烷基；

R^5表示未分支的或支化的C_1-C_6-亚烷基；C_5-C_8-环烷基或者芳基；

n表示3到50，

该共聚物是无规或嵌段共聚物形式的用作洗涤剂和清洁剂的添加剂。

我们也已经发现了作为沉淀抑制添加剂包含含有磺酸基的共聚物的洗涤剂和清洁剂。

含磺酸基的共聚物含有，作为共聚组份(a)，单乙烯类不饱合羧酸，其酯和/或水溶性盐，其中羧酸本身或其盐类优选作为组分(a)

适宜的组分(a)是例如α,β-不饱和单羧酸，其优选有3到6个碳原子，如丙烯酸、甲基丙烯酸、2-乙基丙酸、巴豆酸和乙烯基乙酸。

另外，如不饱和二羧酸，其优选有4到6个碳原子，例如衣康酸和马来酸，也是适宜的。

特别地，适宜的酯是这些酸与C_1-C_6-的醇，特别是甲醇、乙醇和丁醇的反应产物，其中二羟酸可以是单或双酯的形式。可提到的例子是：丙烯酸甲酯、甲基丙烯酸甲酯、丙烯酸乙酯、甲基丙烯酸乙酯、丙烯酸丁酯、

甲基丙烯酸丁酯、马来酸单甲酯和马来酸二甲酯。

盐优选碱金属盐，如钠或钾盐，或铵盐，优选钠盐。

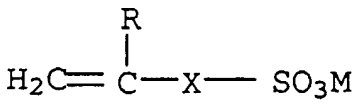
优选的羧酸(a)是丙烯酸，甲基丙烯酸和马来酸。

特别优选丙烯酸和甲基丙烯酸，它们也可以有利地共同存在于共聚物之中。

本发明所用的共聚物中的羧酸(a)的比例是 30 到 95mol%，优选 50 到 90 mol%，特别优选 60 到 90 mol%。

如果丙烯酸和甲基丙烯酸存在于共聚物中，那么，它们的摩尔比优选 15:1 到 0.05:1，特别是 10:1 到 1:1，尤其是 5:1 到 1:1。

作为共聚组份(b)，共聚物包含式 I 的含有磺酸基的单体



I

式中:

R 是氢或优选的甲基;

X 是化学键或优选的-$COOR^1$;

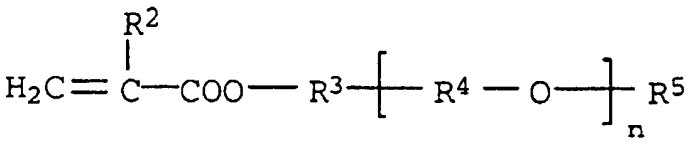
R^1 是未分支的或支化的 C_1-C_4-的亚烷基；优选 C_2-C_3-的亚烷基;

M 是氢、铵或优选的碱金属。

式 I 的单体的特别优选的例子是：乙烯磺酸、(甲基)丙烯酸 2-磺基乙酯、(甲基)丙烯酸 2-磺基丙酯、(甲基)丙烯酸 3-磺基丙酯和(甲基)丙烯酸 4-磺基丁酯，及盐，特别是钠盐，其中乙烯磺酸、甲基丙烯酸 2-磺基乙酯和甲基丙烯酸 2-磺丙基酯和钠盐是优选的，且甲基丙烯酸 2-磺基乙酯及其钠盐是特别优选的。

根据本发明使用的共聚物中含磺酸基的单体的比例是 3 到 35mol%，优选 5 到 25mol%，特别是 5 到 20mol%。

共聚物还含有式 II 的非离子单体作为组分(c)，



II

式中:

R^2是氢或优选的甲基;

R^3是未分支的或支化的C_1-C_6-亚烷基或者是优选的化学键;

R^4是相同的或不同的未分支的或支化的C_2-C_4-亚烷基;特别是C_2-C_3-的亚烷基,尤其是亚乙基;

R^5是芳基,特别是苯基或萘基,每一者都可以被烷基、C_5-C_8-环烷基,特别是环己基,优选未分支的或支化的C_1-C_6烷基,尤其是C_1-C_2-烷基取代;

n是3到50,优选5到40,特别优选10到30。

可提及的式II的单体的特别适宜的例子是:(甲基)丙烯酸甲氧基聚乙二醇酯、(甲基)丙烯酸甲氧基聚丙二醇酯、(甲基)丙烯酸甲氧基聚丁二醇酯、(甲基)丙烯酸甲氧基(环氧丙烷-共聚-环氧乙烷)酯、(甲基)丙烯酸乙氧基聚乙二醇酯、(甲基)丙烯酸乙氧基聚丙二醇酯、(甲基)丙烯酸乙氧基聚丁二醇酯、(甲基)丙烯酸乙氧基(环氧丙烷-共聚-环氧乙烷)酯、(甲基)丙烯酸苯氧基聚乙二醇酯、(甲基)丙烯酸-对-壬基苯氧基聚乙二醇酯、(甲基)丙烯酸萘氧基聚乙二醇酯、(甲基)丙烯酸苯氧基聚丙二醇酯、(甲基)丙烯酸萘氧基聚丙二醇酯、(甲基)丙烯酸-对-甲基苯氧基聚乙二醇酯和(甲基)丙烯酸环己氧基聚乙二醇酯,其中优选(甲基)丙烯酸甲氧基聚乙二醇酯和(甲基)丙烯酸甲氧基聚丙二醇酯,特别优选甲基丙烯酸甲氧基聚乙二醇酯。

聚亚烷基二醇含3到50,特别是10-30个氧化亚烷基单元。

根据本发明使用的共聚物中的非离子单体(c)的比例是2到35mol%,

优选 5 到 25mol%，特别是 5 到 20mol%。

根据本发明使用的共聚物的平均分子量 Mw 通常是 3000 到 40000，优选 10000 到 30000，特别优选 15000 到 25000。

共聚物的 K 值通常是 15 到 35，特别是 20 到 32，尤其是 27 到 30（根据 H. Fikentscher，《纤维素化学》（Cellulose-Chemie）第 13 卷第 58-64 和 71-74 页（1932）在 25℃的水溶液中在 1 重量%浓度下测定）

根据本发明使用的共聚物可以用单体的自由基聚合而制得。在这一点上，可以根据任何已知的自由基聚合方法来进行。除了本体聚合之外，还可特别提及的是溶液聚合和乳液聚合，优选溶液聚合。

聚合优选以水作溶剂来完成。但是，也可以在醇溶剂中，特别是在 C_1-C_4 的醇如甲醇、乙醇和异丙醇，或者在这些溶剂与水和混合物中进行。

适宜的聚合引发剂是那些可以热分解或光化学分解（光引发剂）而形成自由基的化合物。

在热活化聚合引发剂中，优选分解温度为 20 到 180℃，特别是 50 到 90℃的引发剂。适宜的引发剂的例子是无机过氧化物，例如过二硫酸盐（过二硫酸铵和优选的过二硫酸钠），过硫酸盐，过碳酸盐，过氧化氢；有机过氧化物，如：过氧化二乙酰、过氧化二叔丁酰、过氧化二戊酰、过氧化二辛酰、过氧化二癸酰、过氧化二月桂酰、过氧化二苯甲酰、过氧化二邻苯甲酰、过氧化二琥珀酰、过乙酸叔丁酯、过马来酸叔丁酯、过异丁酸叔丁酯、过新戊酸叔丁酯、过辛酸叔丁酯、过新癸酸叔丁酯、过苯甲酸叔丁酯、过氧化氢叔丁基、过氧化氢枯烯基、过氧化-2-乙基己酸叔丁酯和过氧化氨基甲酸二乙丙酯；偶氮化合物，如 2,2'-偶氮二异丁腈、2,2'-偶氮二（2-甲基丁腈）和偶氮二（2-酰胺丙烷）二盐酸盐。

这些引发剂可以与还原剂联合用作起始剂/调节剂系统，可提及的这种还原性化合物的例子是含磷化合物，如含磷酸（phosphorige Säure）、次磷酸盐和亚膦酸盐，含硫化合物，如亚硫酸氢钠，亚硫酸钠，甲醛合次硫酸氢钠，和肼。

适宜的光引发剂是二苯甲酮、苯乙酮、苯偶姻醚、苯偶姻二烷基酮及其衍生物。

优选使用热引发剂，优选无机过氧化物，特别是过二硫酸钠（过硫酸钠）。将过氧化物与含硫还原剂（特别是亚硫酸氢钠）联合用作氧化还原引发剂体系是特别有利的。如果使用了这种起始剂/调节剂体系，将得到含有作为端基的$-SO_4^-Na^+$和/或$-SO_3^-Na^+$并具有特别的清洁能力和沉淀抑制作用的共聚物。

另外，也可以使用含磷的起始剂/调节剂体系，例如用次磷酸盐/亚膦酸盐。

光引发剂和/或起始剂/调节剂体系的用量要和每种情况下所使用的物质相匹配。例如如果使用优选的过二硫酸盐/亚硫酸氢盐体系，那么通常使2到6重量%、优选3到5重量%的过二硫酸盐，并通常使用5到30重量%、优选5到10重量%的亚硫酸氢盐（均以单体(a)，(b)和(c)为基础计算）。

如果希望的话，也可以应用聚合调节剂。适宜的化合物是那些本领域的技术人员已知的化合物，例如硫化合物，如巯基乙醇，巯基乙醇酸2-乙基己酯，巯基乙酸及十二烷基硫醇。如果使用了聚合调节剂，其用量通常是0.1到15重量%，优选0.1到5重量%，特别优选0.1到2.5重量%，以单体(a)，(b)和(c)为基础计算。

聚合温度通常是30到200℃，优选50到150℃，特别优选80到120℃。

聚合可在大气压下进行，尽管优选在封闭体系中在所产生的自生压力下进行。

在根据本发明使用的共聚物的制备中，单体(a)，(b)和(c)可以用其本身的形式使用，尽管也可以使用例如单体(b)或(c)制备过程中所产生的反应混合物。因此，可以不使用甲基丙烯酸2-磺基乙基酯，而是使用在2-羟基乙磺酸与过量的甲基丙烯酸酯化的过程中形成的单体混合物。另外，可以不使用甲基丙烯酸甲氧基聚乙二醇酯，而是使用甲氧基聚乙二醇与过量甲基

丙烯酸的醚化过程中所产生的单体混合物。同样地，可以同时地或相继地将2-羟基乙磺酸和甲氧基聚乙二醇与过量甲基丙烯酸进行酯化而制备甲基丙烯酸2-磺基乙酯和甲基丙烯酸甲氧基聚乙二醇酯，并使用所产生的单体混合物来进行聚合。

如果其使用符合要求的话，根据本发明使用的含磺酸基的共聚物的制备过程中形成的水溶液中可以通过加入碱（特别是氢氧化钠溶液）使其中和或部分中和，如将 pH 调至 4-8，优选 4.5-7.5。

根据本发明使用的含磺酸基的共聚物非常适宜作为洗涤剂和清洁剂的添加剂。

它们可以特别有利地用于机器碗碟洗涤剂中。它们的主要特点在于其对无机和有机沉淀都具有抑制作用。特别是清洁剂中的其他组分引起的沉淀，如磷酸钙和磷酸镁、硅酸钙和硅酸镁、膦酸钙和膦酸镁的沉淀，以及源自洗涤液体中的污物组分的沉淀，如脂肪、蛋白质和淀粉的沉淀。因此，根据本发明而使用的共聚物还能增加碗碟洗涤剂的清洁能力。除此之外，即便是在低浓度时，它们也有利于水从器皿上流走，这就意味着碗碟洗涤剂中助漂洗表面活性剂可以减少。如果使用了含有磺酸基的共聚物，特别是当洗碟机在没有软化水用的再生盐的情况下运行时，可以得到特别透明的玻璃器皿和闪亮的金属餐具。因此，含磺酸基的共聚物不仅可以用在二合一洗涤剂中，也可以用在三合一洗涤剂中。

根据本发明使用的共聚物可以直接以制备过程产生的水溶液的形式使用，也可以以干燥后的（例如通过喷雾干燥、流态化喷雾干燥、鼓式干燥、冷冻干燥得到）的形式使用。根据本发明的洗涤剂和清洁剂可以相应的制成固体或液体形式，如，粉末、颗粒、挤出物、片、液体或凝胶。

实施例

A) 含磺酸基的共聚物的制备

下面给出的 K 值是在 1%重量浓度的水溶液中，在 25℃下，根据 H.

Fikentscher，《纤维素化学》（Cellulose-Chemie）第 13 卷第 58-64 和 71-74 页（1932）测得的。

实施例中所用缩写的意义如下：

AA：丙烯酸

MAA：甲基丙烯酸

MPEGMA：甲基丙烯酸甲氧基聚乙二醇酯

SEMA：甲基丙烯酸 2-磺基乙酯的钠盐

AMPA：2-丙烯酰胺-2-甲基丙基磺酸

实施例 1

在装有通氮导管、回流冷凝器和计量装置的反应器中，在通氮和搅拌的情况下，将 782.7g 蒸馏水和 1.98g 亚磷酸的混合物加热到内部温度 100℃。然后，在 5 小时期间连续加入 144.8g 丙烯酸，306.8g 浓度 50 重量%的甲基丙烯酸甲氧基多聚乙二醇酯（M_W = 1086）、241.3g 蒸馏水和 34.5g 2-磺基乙基甲基丙烯酸的钠盐（浓度 90 重量%）的混合物。与此平行地，将 16.5g 的过二硫酸钠和 148.1g 的蒸馏水的混合物在 5.25 小时期间连续计量加入，并在 5 小时其间连续加入 123.5g 浓度为 40 重量%的亚硫酸氢钠水溶液。接着在 100℃下进行后搅拌 2 小时，将反应混合物冷却到室温并通过加入 154.5g 浓度 50 重量%的氢氧化钠溶液将其 pH 调整到 7.2。

得到微黄色的透明的分子组成为 AA:SEM:MPEGMA = 14:1:1 的共聚物溶液，其固含量为 22.6 重量%，K 值为 22.6。

实施例 2

在实施例例 1 的反应器中，在通氮和搅拌下，将 300.0g 蒸馏水、1.09g 亚磷酸的混合物加热到内部温度 100℃。然后，将 61.2g 的丙烯酸、167.7g 的浓度 50 重量%的甲基丙烯酸甲氧基聚乙二醇酯（M_W = 1086）、116.7g 蒸馏水的混合物以及 58.6g85.5 重量%的甲基丙烯酸和 14.5 重量%的 2-磺

基乙基甲基丙烯酸的钠盐的混合物在5小时期间连续加入。与此平行地，将5.4g过二硫酸钠和94.6g蒸馏水的混合物在5.25小时期间连续计量加入，并将27g浓度40重量%的亚硫酸氢钠水溶液在5小时期间连续计量加入，在100℃下再搅拌2小时，将反应混合物冷却到室温，并加入92g浓度50重量%的氢氧化钠溶液将其pH调整到7.4。

得到微黄色的、略不透明的、分子组成为AA:MAA:SEMA:MPEGMA=11:3:1:1的共聚物溶液，其固含量为24.8重量%，K值为32.3。

实施例3

在例1的反应器中，在通氮和搅拌的情况下加入505.1g蒸馏水和1.18g亚磷酸的混合物，在不再通入氮的情况下，加热到内部温度100℃。然后，将42.9g丙烯酸、88.6g浓度50重量%的甲基丙烯酸甲氧基聚乙二醇酯(Mw=1100)、197.9g蒸馏水，17.6g 2-磺基乙基甲基丙烯酸的钠盐和47.0g的甲基丙烯酸在5小时期间连续加入，与此平行地，将5.9g过二硫酸钠和53.0g蒸馏水的混合物在5.25小时期间连续计量加入，并将39.2g浓度40重量%亚硫酸氢钠溶液在5小时期间连续加入。在100℃下连续搅拌2小时之后，将反应混合物冷却到室温，通过加入浓度50重量%的氢氧化钠溶液将pH调到7.2。

得到微黄的、透明的、分子组成为AA:MAA:SEMA:MPEGMA=7.3:6.7:1:1的共聚物溶液，固含量23.1重量%，K值为30.1。

比较例V

在实施例1的反应器中，在通氮和搅拌的情况下，将145.9g蒸馏水和4.44g亚磷酸的混合物加热到内部温度100℃。然后，在5小时期间内连续加入139.8g丙烯酸、100.5g 2-丙烯酰胺-2-甲基丙烷磺酸和402g蒸馏水的混合物。与此平行地，在5.25小时期间内连续计量加入12.0g过二硫酸钠和108.2g蒸馏水的混合物，并在5小时期间内连续计量加入45.1g浓度11.3

重量%的亚硫酸氢钠溶液。在 100℃下进行后搅拌 1 小时后，将反应混合物冷却到室温并用浓度 50 重量%的氢氧化钠溶液将其 pH 值调到 7.2。

得到微黄的、透明的、分子组成为 AA:AMPA = 1:4 的共聚物溶液，固含量为 30.5 重量%，K 值为 33.0。

B) 含磺酸基的共聚物在碗碟洗涤剂中的用途

为了检验所得到的含磺酸基的共聚物的沉淀抑制作用，将它们与具有下述组成的碗碟洗涤剂一起使用。

50 重量%	三聚磷酸钠（$Na_3P_3O_{10}\cdot 6H_2O$）
27 重量%	碳酸钠
3 重量%	二硅酸钠（$xNa_2O\cdot ySiO_2$; x/y=2.65; 浓度 80%）
6 重量%	过碳酸钠（$Na_2CO_3\cdot 1.5H_2O_2$）
2 重量%	四乙炔二胺（TAED）
2 重量%	基于脂肪醇烷氧化物的低泡沫非离子表面活性剂
3 重量%	氯化钠
5 重量%	硫酸钠
2 重量%	聚甲基丙烯酸钠盐（M_w 8000）

试验在下述洗涤条件下进行，不加配重污物，既不使用助漂洗剂也不使用再生盐。

洗涤条件:

洗碗机	Miele G686 SC
洗涤程序	2 洗涤程序，55℃正常（无预洗）
器皿	刀（WMF Tafemesser 柏林，整体）和 桶形玻璃杯（Madador, Ruhr Kristall）
碗碟洗涤剂:	21g
共聚物:	4.2g
漂洗温度:	65℃

水硬度: 25° 德国硬度

洗涤后 18 小时后，在漆成黑色的装有卤素聚光灯和小孔控光装置的灯箱中，用目视的方法，使用从 10（非常好）到 1（非常差）的评分标准，对器皿进行评价。最高级别 10 相当于表面没有沉淀和液滴，从级别<5 起，相当于在通常的室内光线下可见到沉淀和液滴，因此被认为是不好的。

所得检验结果列于下表中。

表

提供共聚物的实例号	评价（等级）	
	刀	玻璃
1	7.7	7.4
2	8.5	8.0
3	9.0	8.0
比较例	7.5	6.0
–	4.0	4.0