

[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 03804438.2

[45] 授权公告日 2007 年 2 月 7 日

[11] 授权公告号 CN 1298830C

[22] 申请日 2003.2.21 [21] 申请号 03804438.2

[30] 优先权

[32] 2002. 2. 22 [33] JP [31] 46122/2002

[86] 国际申请 PCT/JP2003/001940 2003. 2. 21

[87] 国际公布 WO2003/070867 英 2003. 8. 28

[85] 进入国家阶段日期 2004. 8. 23

[73] 专利权人 花王株式会社

地址 日本东京都

[72] 发明人 相原伸 小松洋介 佃一训

宫永清一 芝健一

[56] 参考文献

EP0467472A2 1992. 1. 22

JP2000096049A 2000. 4. 4

JP2001181601A 2001. 7. 3

JP2001271094A 2001. 10. 2

US6251849B1 2001. 6. 26

EP0342997A2 1989. 11. 23

审查员 郑红蕾

[74] 专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司

代理人 郭广迅 庞立志

权利要求书 1 页 说明书 22 页

[54] 发明名称

用于硬表面的防污洗涤剂

[57] 摘要

本发明提供一种用于硬表面的防污洗涤剂，其在防污效果上优异且不存在腐蚀金属材料的问题。该用于硬表面的防污洗涤剂包括聚合物，该聚合物在分子内含有特定比例的具备至少一个选自氨基和季铵基团的基团的单体单元 A 和由 $-SO_2-$ 表示的单体单元 B。

用于硬表面的防污洗涤剂

技术领域

本发明涉及一种对于硬表面具有防污效果的洗涤剂（此后称为“防污洗涤剂”），其具有能够防止污垢且易于除去硬表面上污垢的防污性能，特别是涉及用于硬表面的防污洗涤剂，它可以广泛用于居室，特别是墙壁、地板、厨房中的器具和设备、浴室、卫生间和盥洗盆，尤其是抽水马桶的内侧以防污和易于除垢。

现有技术

许多生活物品的表面可很容易地受到污垢的有害污染，例如被污垢、沉积物、灰尘等。为了除去污垢，已经开发了许多洗涤剂并尝试提高其去垢力。

然而，此类洗涤剂不一定能够节省去污的时间和劳力，例如减少清洗的次数，因此需要开发具有防污作用的洗涤剂。

JP-A 2001-181353, JP-A 2001-271094和JP-A 2001-181601公开了利用由阴离子乙烯基单体和（甲基）丙烯酸二烷基氨基烷基酯或二烷基氨基烷基（甲基）丙烯酰胺制备且分子量为1000-1,000,000的两性聚合物的防污洗涤剂。JP-A 9-169995公开了一种降低抽水马桶内侧表面张力且具有防污效果的抽水马桶防污洗涤剂，其通过用阴离子表面活性剂与阳离子聚合化合物或阳离子表面活性剂作为防污基本物质，其中的阳离子表面活性剂例如分子量为100,000-1,000,000的二甲基二烯丙基氯化铵均聚物，分子量为1,000,000-10,000,000的二甲基二烯丙基氯化铵/丙烯酰胺共聚物或分子量为1,700,000的二甲基二烯丙基氯化铵/丙烯酸共聚物。

另外，JP-A 7-102299公开了一种发泡类型的抽水马桶洗涤剂，其含有分子量为500,000的二甲基二烯丙基氯化铵/丙烯酰胺共聚物，以及无机酸，一烷基季铵盐和非离子表面活性剂。

另外，EP-A 342997公开了一种多用途洗涤剂组合物，其含有非离子表面活性剂，杀菌阳离子表面活性剂和能够吸附在硬表面的非阴离子聚合物，并且所述的非阴离子聚合物聚（二甲基二烯丙基氯化铵）（商品名：Merquat 100（来自Merck））和其它聚合物被公开了。EP-A

467472公开了一种用于硬表面的液体洗涤剂组合物，并且提及一种阳离子季化聚甲基丙烯酸酯，例如，提及一种具有甲基丙烯酸 β -（三烷基铵）烷基酯单元并且分子量为5,000-50,000的聚合物。

在这些技术中，可以获得某种程度的防污效果，但是仍然不能达到满意的水平，并且在用于金属例如铁和不锈钢的表面时，出现生锈的问题，因此需要一种解决这些问题的方法。

本发明人在2002年2月28日公开的WO-A 2002/16536中早已发现，同时使用阳离子表面活性剂和含有具有季铵基团的单体单元的聚合物的灭菌洗涤剂可以在硬表面上具有改进的防污效果且不降低其灭菌作用。然而，为了显示防污作用，需要所述聚合物附着在硬表面上但阳离子表面活性剂也会附着在硬表面上，由此两种化合物处于竞争状态，这造成必须加入大量的所述聚合物。

另一方面，JP-B 51-18280公开了一种在分子中具有 $-SO_2-$ 的作为单体单元的聚合物化合物适合作为涂层和粘合剂。另外，JP-B 53-10539公开了具有 $-SO_2-$ 的作为单体单元的聚合物化合物适合作为金属的防腐剂。然而，这些文献没有提示任何防污作用，并且利用文献中实施例所述的聚合物化合物无法获得满意的防污作用。

发明概述

所以，本发明的目的在于提供一种用于硬表面的防污洗涤剂，其在防污作用上优异且不存在任何腐蚀金属材料的问题。另外，本发明提供用于硬表面的防污洗涤剂，它可以通过使用更加出色地吸附在硬表面上的聚合物来以更少的量达到所述效果，并且甚至当与阳离子表面活性剂合用时，具有满意的防污效果且对于阳离子表面活性剂没有任何影响。

本发明提供一种用于硬表面的防污洗涤剂，含有一种聚合物[此后称作组分(a)]，在其分子内含有具备至少一个选自氨基和季铵基团的基团的单体单元A和由 $-SO_2-$ 表示的单体单元B，其中，单体单元A在全部单体单元中的含量为10-99 mol-%并且单体单元B/单体单元A的摩尔比为0.01-1。

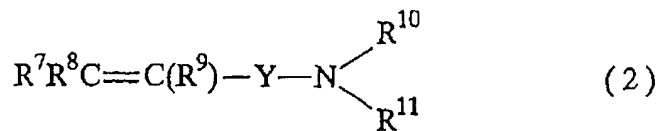
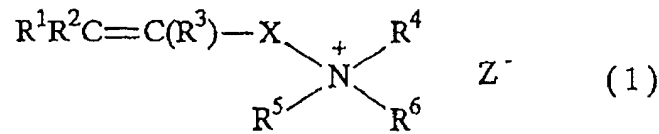
另外，本发明提供用于硬表面的防污洗涤剂组合物，该组合物包括上述聚合物(a)和表面活性剂(b)例如阳离子表面活性剂。此外，本发明提供一种防污和清洁硬表面的方法，它包括用上述聚合物或组

合物处理硬表面或上述聚合物或组合物作为硬表面的防污洗涤剂的用途。硬表面特别是指抽水马桶的内表面和瓷砖。

发明详述

在组分(a)中, 单体单元B/单体单元A的摩尔比为0.01-1, 优选0.03-0.75, 和更优选0.05 - 0.5。

构成单体单元A的单体优选是选自通式(1)的化合物和通式(2)的化合物的一员。



其中R¹, R², R³, R⁷, R⁸和R⁹分别代表氢原子、羟基或C₁₋₃烷基; X和Y各自是选自C₁₋₁₂亚烷基、-COOR¹²-、-CONHR¹²-、-OCOR¹²-和-R¹³-OCO-R¹²-的基团, 其中R¹²和R¹³分别代表C₁₋₅亚烷基; R⁴代表C₁₋₃烷基、C₁₋₃羟基烷基或R¹R²C=C(R³)-X-; R⁵代表C₁₋₃烷基、C₁₋₃羟基烷基或苄基; R⁶代表可以被羟基、羧基、磺酸基或硫酸基取代的C₁₋₁₀烷基, 或苄基, 条件是当R⁶是烷基、羟基烷基或苄基时, Z⁻代表阴离子, 而当R⁶含有羧基、磺酸基和硫酸基时, Z⁻不存在, 但这些R⁶基团为阴离子; 由Z⁻表示的阴离子包括, 例如, 卤素离子、硫酸离子、C₁₋₃烷基硫酸离子、可以被C₁₋₃烷基取代的芳香族磺酸离子, 和羟基离子; R¹⁰代表氢原子、C₁₋₃烷基、C₁₋₃羟基烷基或R⁷R⁸C=C(R⁹)-Y-; 和R¹¹代表氢原子、C₁₋₃烷基或C₁₋₃羟基烷基。

具体地, 式(1)的化合物优选为(ω-丙烯酰基氨基(或甲基丙烯酰基氨基)烷基(C₁-C₅))三烷基(C₁-C₃)铵盐, 丙烯酰氧基(或甲基丙烯酰氧基)烷基(C₁-C₅)三烷基(C₁-C₃)铵盐, (ω-烯基(C₂-C₁₀))三烷基(C₁-C₃)铵盐, 二(ω-烯基(C₂-C₁₀))二烷基(C₁-C₃)铵盐, 更优选二烯丙基二甲基铵盐。

具体地, 式(2)的化合物优选为二烷基(C₁-C₃)氨基烷基(C₁-

C₅) 丙烯酰胺 (或甲基丙烯酰胺), 二烷基 (C₁-C₃) 氨基烷基 (C₁-C₅) 丙烯酸酯 (或甲基丙烯酸酯), N-(ω -烯基 (C₂-C₁₀))-N,N-二烷基 (C₁-C₃) 胺, N,N-二(ω -烯基 (C₂-C₁₀))-N-烷基 (C₁-C₃) 胺, N,N-二(ω -烯基 (C₂-C₁₀)) 胺, 烯丙基胺, 二烯丙基甲基胺或二烯丙基胺。更优选烯丙基胺, 二烯丙基甲基胺, 二烯丙基胺, 二甲基氨基丙基丙烯酰胺 (或甲基丙烯酰胺) 或丙烯酸二甲基氨基乙基酯 (或甲基丙烯酸二甲基氨基乙基酯)。所述的单体单元A占全部单体的比例为10-99mol-%。该比例优选为20-99 mol-%, 和更优选30-90 mol-%。

聚合物中作为组分(a)的单体单元B为-SO₂-, 并且含有这种单体单元的聚合物可以通过将预定量的SO₂气引入到含有通式(1)的化合物和/或通式(2)的化合物的溶液内, 此后用选自过氧苯甲酰, 叔丁基过氧化氢, 过氧化异丙苯, 过氧化月桂酰, 2,2'-偶氮二(异丁基腈), 2,2'-偶氮二(异戊腈), 2,2'-偶氮二(2,4-二甲基戊腈), 2,2'-偶氮二(2-脒基丙烷)二盐酸化物, 甲基乙基酮过氧化物, 环己酮过氧化物, 过乙酸, 过苯甲酸, 过硫酸盐, 和过氧化氢的引发剂进行聚合。在聚合中, 可以使用溶剂, 具体地可以使用水, 选自甲醇、乙醇和丙醇的醇化合物, 选自丙酮和甲基乙基酮的酮, 和二甲基亚砷, 二甲基甲酰胺, 二甲基乙酰胺, N-甲基咪唑啉酮, 乙腈, 丙腈, 甲苯, 二甲苯和己烷。聚合温度的变化依赖于溶剂或与引发剂的联合, 优选-20至200℃, 更优选-10至100℃。另外, 本发明中, 聚合反应还可以通过光照或放射来引发, 并且在前一情况中, 聚合反应可以通过波长300-450nm光照更有效地进行。

通过包括单体单元B, 该聚合物可以获得在低浓度下对硬表面的高附着性能以及防锈性能, 并且变得对合用的阳离子表面活性剂无关联。

为了进一步改进防污作用的目的, 优选本发明中组分(a)含有衍生自下列单体(i)-(iv)的单体单元C:

(i) 含有阴离子基团的化合物, 选自丙烯酸或其盐, 甲基丙烯酸或其盐, 马来酸或其盐, 马来酸酐, 苯乙烯磺酸盐, 2-丙烯酰氨基-2-甲基丙烷磺酸盐, 烯丙基磺酸盐, 乙烯基磺酸盐, 甲基烯丙基磺酸盐, 甲基丙烯酸磺基丙基酯, 和-- ω -甲基丙烯酰氧基烷基 (C₁-₁₂) 磷酸盐。

(ii) 含酰胺基化合物, 选自丙烯(或甲基丙烯)酰胺, N,N-二甲基氨基丙基丙烯(或甲基丙烯)酰胺, N,N-二甲基丙烯(或甲基丙烯)酰胺, N,N-二甲基氨基乙基丙烯(或甲基丙烯)酰胺, N,N-二甲基氨基甲基丙烯(或甲基丙烯)酰胺, N-乙烯基-2-己内酰胺, 和N-乙烯基-2-吡咯烷酮。

(iii) 含酯基化合物, 选自丙烯酸烷基(C_1-C_5)酯(或甲基丙烯酸烷基(C_1-C_5)酯), 丙烯酸2-羟乙基酯(或甲基丙烯酸2-羟乙基酯), 丙烯酸N,N-二甲基氨基烷基(C_{1-5})酯(或甲基丙烯酸N,N-二甲基氨基烷基(C_{1-5})酯)和乙酸乙烯酯。

(iv) 烯烃化合物, 选自乙烯, 丙烯, 正丁烯, 异丁烯, 正戊烯, 异戊二烯, 2-甲基-1-丁烯, 正己烯, 2-甲基-1-戊烯, 3-甲基-1-戊烯, 4-甲基-1-戊烯, 2-乙基-1-丁烯, 苯乙烯, 乙烯基甲苯和 α -甲基苯乙烯。

其中, 从防污作用的角度考虑特别优选衍生自单体(i)或(ii)的单体单元, 其中最优选衍生自单体(i)的单体单元, 并且特别优选丙烯酸或其钠或钾盐, 甲基丙烯酸或其钠或钾盐, 和马来酸或其钠或钾盐。衍生自单体(i)的单体单元的反离子可以是含反离子的聚合物的阳离子部分。

从防污效果的角度看, 当组分(a)具有单体单元C时, 单体单元C/单体单元A的摩尔比优选0.05-1, 更优选0.1-0.75, 特别优选0.2-0.5。

本发明的聚合物的重均分子量优选1,000-6,000,000, 更优选1,000-500,000, 并更优选1,000-100,000, 特别更优选5,000-60,000, 并且该重均分子量是通过凝胶渗透色谱, 以聚乙二醇作为标准, 用乙腈和水(磷酸盐缓冲剂)的混和溶剂作为洗脱剂进行测定的。

在本发明中用作组分(a)的聚合物中, 所述的单体单元A, 单体单元B和优选的单体单元C可以存在于该聚合物的主链或侧链。这些可以是以无规、嵌段或接枝聚合物的形式聚合。本发明中, 最优选使用只由单体单元A, B和C组成的聚合物。

在本发明的硬表面防污洗涤剂中组分(a)的含量优选为0.01-35质量%, 更优选0.02-25质量%, 并且当硬表面用喷雾装置例如触发器或按钮式喷雾器的喷雾方法或者通过涂擦方法洗涤时, 组分(a)的

浓度为0.01-10质量%，更优选0.02-5质量%，仍更优选0.05-2质量%。另一方面，在用水洗涤马桶水箱的方法中使用可以通过安装在水箱内的装置或随意进水管将适量洗涤剂加入到水箱的水中的自动抽水马桶清洁器，组分(a)的含量为2-35质量%，更优选3-25质量%，仍更优选4-15质量%。组分(a)在水箱中的浓度优选0.05-15 ppm(质量比；下文也适用)，更优选0.1-10 ppm。

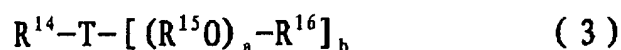
另外，本发明的聚合物即使在与阳离子表面活性剂合用时也难以受到阳离子表面活性剂的影响，并且可以在较小量时具有满意的防污作用。

从防污洗涤剂效果的角度考虑，本发明的防污洗涤剂的pH值在20℃下优选2-12，更优选3-11，特别优选5-8。作为pH调节剂，酸性试剂，例如，无机酸如盐酸和硫酸，有机酸如柠檬酸，琥珀酸，苹果酸，富马酸，酒石酸，丙二酸和马来酸，和碱性试剂，例如，氢氧化钠，氢氧化钾，氨或其衍生物，胺化合物如一乙醇胺，二乙醇胺和三乙醇胺，和碳酸钠和碳酸钾，可以单独使用或作为混合物使用。另外，这些酸试剂和碱试剂可以作为缓冲体系组合使用。

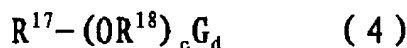
从改进防污洗涤剂效果和赋予发泡性能来改进使用过程中洗涤效果的附着作用和感觉的角度考虑，表面活性剂(此后称作组分(b))优选含在本发明的用于硬表面的防污洗涤剂中。作为表面活性剂，优选至少一种选自选自阴离子表面活性剂，非离子表面活性剂，阳离子表面活性剂和两性表面活性剂。

阴离子表面活性剂的优选实例包括烷基苯磺酸盐，链烷磺酸盐， α -烯烃磺酸盐，烷基硫酸盐，聚氧化乙烯(加入的分子的平均数：1-10)烷基醚硫酸盐和聚氧化乙烯(加入的分子的平均数：1-10)烷基醚乙酸盐，其全部具有 C_{8-18} 烷基，其中优选烷基苯磺酸盐具有 C_{10-15} 的烷基，烷基磺酸盐具有 C_{8-14} 的烷基，和聚氧化乙烯(加入的分子的平均数：1-5)烷基醚硫酸盐具有 C_{10-14} 的烷基。其盐优选钠或钾盐。

作为非离子表面活性剂，在考虑到防污洗涤效果的方面时优选下式(3)的化合物和/或下式(4)的化合物。

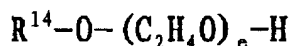


其中 R^{14} 表示 C_{8-20} ，优选 C_{10-18} 烷基或烯基； R^{15} 表示 C_2 或 C_3 亚烷基，优选亚乙基； R^{16} 表示 C_{1-3} 烷基或氢原子； a 是平均为1-100的数，优选3-80，更优选5-40，仍更优选5-20； T 是 $-O-$ ， $-COO-$ ， $-CON-$ 或 $-N-$ ，而且当 T 是 $-O-$ 或 $-COO-$ 时， b 是1，当 T 是 $-CON-$ 或 $-N-$ 时， b 是1或2。

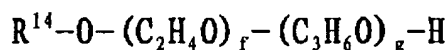


其中 R^{17} 表示直链 C_{8-16} ，优选 C_{10-16} ，特别优选 C_{10-14} 烷基； R^{18} 表示 C_{2-4} 亚烷基，优选亚乙基或亚丙基，特别优选亚乙基； G 是衍生自还原糖的残基； c 是平均为0-6的数；和 d 是平均为1-10的数，优选1-5，特别优选1-2。

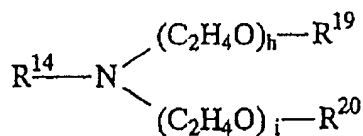
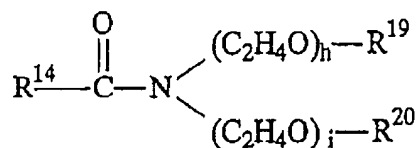
式(3)的化合物的实例包括下列化合物：



其中 R^{14} 具有如上的相同含义，并且 e 是平均为1-100的数，优选5-20。



其中 R^{14} 具有与上面相同的含义； f 和 g 分别表示平均为1-20数，优选1-10；和氧化乙烯（此后EO）和氧化丙烯（此后为PO）可以是无规或嵌段加成产物。

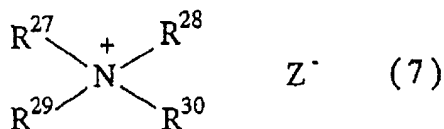
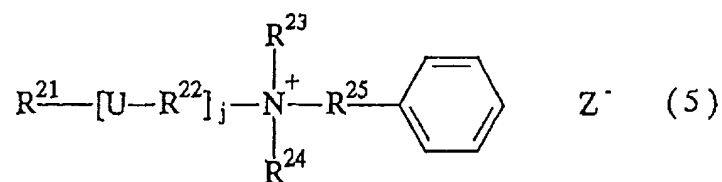


其中 R^{14} 具有与上面相同的含义； h 和 i 分别代表平均为0-40的数，优选0-20； $h + i$ 是平均为1-20的数，优选1-15； R^{19} 和 R^{20} 分别代表氢原子

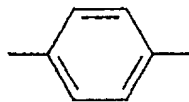
或C₁₋₃烷基。

在式(4)的化合物中，G为衍生自还原糖的残基，并且起始还原糖可以是醛糖或酮糖，并且包括C₃₋₆糖，例如丙糖，丁糖，戊糖和己糖。醛糖的实例包括芹菜糖，阿拉伯糖，半乳糖，葡萄糖，来苏糖，甘露糖，醛糖，艾杜糖，塔罗糖和木糖，和酮糖包括果糖。在本发明中，其中特别优选C₅₋₆戊醛糖或己醛糖，并且最优选葡萄糖。

在防污洗涤效果方面，所述的阳离子表面活性剂优选式(5)-(7)的化合物：



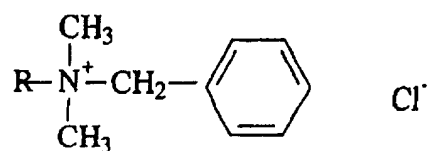
其中R²¹表示C₅₋₁₈，优选C₆₋₁₄，特别优选C₈₋₁₂烷基或烯基，优选烷基；R²³和R²⁴表示C₁₋₃烷基，或C₁₋₃羟基烷基；U表示-COO-，-OCO-，-CONH-，-NHCO-或



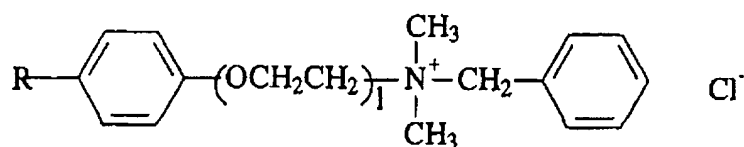
j是0或1的整数；R²²表示C₁₋₆亚烷基或-(O-R³¹)_k-，其中R³¹表示亚乙基或亚丙基，优选亚乙基，k是平均为1-10的数，优选1-5；R²⁵表示C₁₋₅亚烷基，优选C₁₋₃亚烷基；R²⁶表示C₈₋₁₆烷基；R²⁷，R²⁸，R²⁹和R³⁰中的两个或多个（优选两个）表示C₈₋₁₈烷基，优选C₈₋₁₂烷基，而其余的表示C₁₋₃烷基或C₁₋₃羟基烷基；和Z⁻表示阴离子基团，优选卤素离子或C₁₋₃烷基

硫酸盐离子。

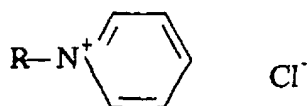
在上式的表面活性剂中，本发明中最优选的阳离子表面活性剂包括：



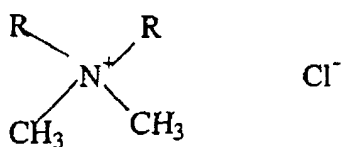
其中R是C₈₋₁₈烷基，优选C₈₋₁₄烷基。



其中R是任选支化的C₆₋₁₀烷基，和1是平均为1-5的数。

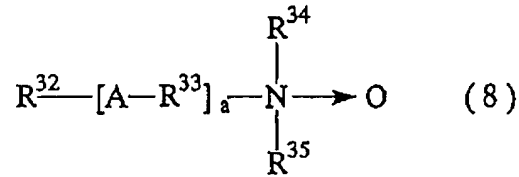


其中R是C₈₋₁₂烷基。

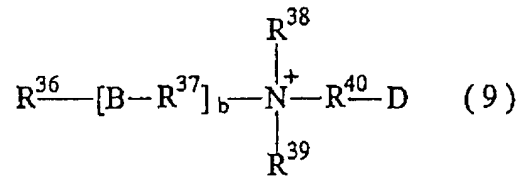


其中基团R分别代表C₈₋₁₂烷基。

两性表面活性剂优选是下式(8)和(9)的化合物：



其中 R^{32} 表示 C_{8-16} ，优选 C_{10-16} ，特别优选 C_{10-14} 直链烷基或烯基； R^{34} 和 R^{35} 代表 C_{1-3} 烷基或 C_{1-3} 羟基烷基； R^{33} 代表 C_{1-5} ，优选 C_2 或 C_3 亚烷基；A是选自 $-COO-$ ， $-CONH-$ ， $-OCO-$ ， $-NHCO-$ 和 $-O-$ 的基团；和a是0或1的整数，优选1。



其中 R^{36} 表示 C_{9-23} ，优选 C_{9-17} ，特别优选 C_{10-16} 烷基或烯基； R^{37} 表示 C_{1-6} ，优选 C_{1-4} ，特别优选 C_2 或 C_3 亚烷基；B是选自 $-COO-$ ， $-CONH-$ ， $-OCO-$ ， $-NHCO-$ 和 $-O-$ 的基团；b是0或1的整数，优选0； R^{38} 和 R^{39} 分别表示 C_{1-3} 烷基或 C_{1-3} 羟基烷基，优选甲基，乙基或羟基乙基； R^{40} 表示 C_{1-5} ，优选 C_{1-3} 亚烷基，其可以被羟基取代；D是选自 $-COO^-$ ， $-SO_3^-$ ，和 $-OSO_3^-$ 的基团，其中根据需要调节粘度时优选 $-OSO_3^-$ 或在发泡性能方面优选 $-COO^-$ 。

从防污效果的角度看，本发明中表面活性剂优选非离子表面活性剂和/或阳离子表面活性剂，特别优选选自通式(3)的化合物和通式(4)的化合物的非离子表面活性剂和/或选自通式(5)的化合物的阳离子表面活性剂，最优选选自通式(5)的化合物的阳离子表面活性剂，并且尤其是选自式(5)的化合物的阳离子表面活性剂适宜作为基本组分掺入。

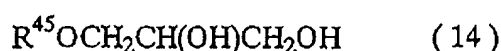
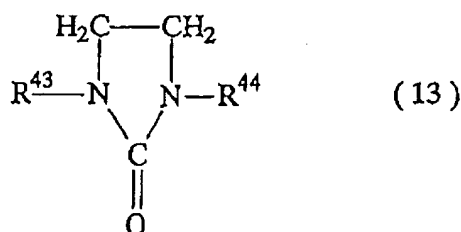
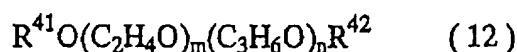
为了赋予泡沫性能来改进在使用中的附着作用和洗涤效果的感觉，该表面活性剂优选非离子表面活性剂和两性表面活性剂，更优选选自式(3)的化合物和式(4)的化合物的非离子表面活性剂和选自式(8)的化合物和式(9)的化合物的两性表面活性剂，仍更优选选

自式(4)的化合物的非离子表面活性剂和选自式(9)的化合物的两性表面活性剂。

组分(b)在本发明的用于硬表面的防污洗涤剂中的含量优选为0.001-50质量%，更优选0.005-30质量%，仍更优选0.01-25质量%，并且当实物的硬表面通过喷雾方法利用喷雾装置例如触发器或按钮式喷雾器清洗或通过涂擦方法清洗时，组分(b)的含量为0.001-10质量%，更优选0.005-5质量%，仍更优选0.01-3质量%，而如果在用马桶水箱中的水洗涤的方法中使用通过安装在水箱中的装置或随意进水管中可将适量的洗涤剂进料到马桶水箱的水内的自动抽水马桶清洁剂时，组分(b)的含量为0.1-50质量%，更优选1-30质量%，仍更优选5-25质量%。组分(b)在马桶水箱中的浓度优选0.01-20 ppm，更优选0.1-10 ppm。

由于当用阴离子表面活性剂作为本发明中的组分(b)时可能降低防污效果，防污效果所优选的该阴离子表面活性剂的含量为75质量%或更少，优选50质量%或更少，更优选30质量%或更少，相对于组分(b)的总量而言。具体地，当同时使用式(5)-(7)的阳离子表面活性剂和阴离子表面活性剂时，阴离子表面活性剂与阳离子表面活性剂的质量比小于1，特别优选小于0.75。

在本发明中，出于提高对有机污物去垢力和储存稳定性的目的优选作为任选组分掺入水溶性溶剂[此后称作组分(c)]，并且组分(c)优选至少一种选自[1]C₁₋₅单价醇，[2]C₄₋₁₂多价醇，[3]下式(12)表示的化合物，[4]下式(13)表示的化合物，和[5]下式(14)表示的化合物。



其中 R^{41} 和 R^{42} 分别表示氢原子， C_{1-8} 烷基，苯基或苄基，条件是 R^{41} 和 R^{42} 不同时为氢原子； m 是平均0-10的数，而 n 是平均为0-10的数，条件是 m 和 n 不同时为0； R^{43} 和 R^{44} 表示 C_{1-3} 烷基；和 R^{45} 表示 C_{1-8} 烷基。

通常， C_{2-5} 单价醇[1]包括乙醇，丙醇和异丙醇等。混入这些低级醇可以进一步提高体系在低温下的稳定性。

C_{4-12} 多价醇[2]包括异戊二烯二醇，2,2,4-三甲基-1,3-戊二醇，1,4-丁二醇，1,5-戊二醇，1,8-辛二醇，1,9-壬二醇，乙二醇，丙二醇，二甘醇，一缩二丙二醇和甘油，以及带有 C_{3-8} 烷基的一烷基甘油基醚等。

通式(12)所示的化合物[3]中在 R^{41} 和 R^{42} 分别表示烷基的情况中碳原子的数目特别优选1-4。在通式(12)中，加成的EO和PO分子的平均数(m 和 n)分别平均为0-10的数，并且EO和PO的加成次序没有特别限定，并且这些单元可以无规加成。化合物[3]的实例包括乙二醇一丁醚，一缩二丙二醇二甲基醚，二甘醇一乙醚，二甘醇一丁醚，丙二醇一甲基醚，丙二醇一丙醚，丙二醇一丁醚，丙二醇一乙醚，丙二醇二甲基醚，聚氧化乙烯(加成的分子的平均数=2-3)聚氧化丙烯(加成的分子的平均数=2-3)二醇二甲基醚，聚氧化乙烯(加成的分子的平均数=1-4)二醇苯基醚，苯基卡必醇，苯基溶纤剂，苄基卡必醇等。其中，从去污力和可利用性的角度考虑优选丙二醇一甲基醚，二甘醇一丁醚和聚氧化乙烯(加成的分子的平均数=1-4)二醇苯基醚。

化合物[4]的优选实例包括1,3-二甲基-2-咪唑啉酮和1,3-二乙基-2-咪唑啉酮,并且化合物[5]包括3-甲氧基-3-甲基丁醇,3-乙氧基-3-甲基丁醇等。

在上述中,从对基质原料例如塑料和橡胶无害的角度考虑优选选自化合物[1]、[2]和[3]的水溶性溶剂,并且这种溶剂优选选自乙醇,异丙醇,乙二醇,丙二醇,1,4-丁二醇,1,5-戊二醇,二甘醇,一缩二丙二醇,甘油,异戊二烯二醇,丙二醇一甲基醚,丙二醇一乙醚,丙二醇一丙醚,丙二醇一丁醚,和带有C₃₋₈烷基的一烷基甘油基醚的水溶性溶剂,更优选选自乙醇,乙二醇,丙二醇,二甘醇,一缩二丙二醇,甘油,1,4-丁二醇,1,5-戊二醇,异戊二烯二醇,丙二醇一甲基醚,戊基甘油基醚,和辛基甘油基醚的水溶性溶剂。

组分(c)在本发明的用于硬表面的防污洗涤剂中的含量优选0.1-50质量%,更优选0.5-30质量%,并且当实物的硬表面是通过喷雾方法利用喷雾装置(例如触发器或按钮式喷雾器)或通过涂刷方法清洗时,组分(c)的浓度为0.1-20质量%,更优选0.5-10质量%,特别优选0.5-7质量%,而如果在用马桶水箱中的水洗涤的方法中使用通过安装在水箱的装置或随意进水管中可将适量的洗涤剂进料到马桶水箱的水内的自动抽水马桶清洁器时,组分(c)的含量为1-50质量%,更优选3-40质量%,仍更优选5-30质量%。组分(c)在马桶水箱中的浓度优选0.01-20 ppm,更优选0.1-10 ppm。

出于溶解无机污物和提高去污力和进一步改进本发明的防污效果的目的,优选加入螯合剂作为组分(d)。螯合剂包括(d1)三聚磷酸,焦磷酸,正磷酸,六甲磷酸,和其碱金属盐,(d2)乙二胺四乙酸,羟基亚氨基二乙酸,二羟乙基甘氨酸,次氨基三乙酸,羟基乙二胺三乙酸,二亚乙基三胺五乙酸,三亚乙基四胺六乙酸,和其碱金属盐或碱土金属盐,(d3)氨基三亚甲基膦酸,1-羟基亚乙基-1,1-二膦酸,乙二胺四亚甲基膦酸,二亚乙基三胺五亚甲基膦酸,氨基三亚甲基膦酸,和其碱金属盐或碱土金属盐,(d4)选自丙烯酸和甲基丙烯酸的单体的均聚物或共聚物,丙烯酸-马来酸共聚物,聚- α -羟基丙烯酸,和其碱金属盐,(d5)一种或多种多价羧酸,选自柠檬酸,琥珀酸,苹果酸,富马酸,酒石酸,丙二酸和马来酸,和其碱金属盐,(d6)烷基甘氨酸-N,N-二乙酸,天冬氨酸-N,N-二乙酸,丝氨酸-N,N-

二乙酸，谷氨酸二乙酸，乙二胺二琥珀酸或其盐，并且特别优选化合物(d2)、(d3)和(d5)。

组分(d)在本发明的用于硬表面的防污洗涤剂中的含量优选0.1-20质量%，并且当实物的硬表面过喷雾方法利用喷雾装置(例如触发器或按钮式喷雾器)或通过涂刷方法清洗时，组分(d)的浓度优选0.1-10质量%，更优选0.3-7质量%，而如果在用马桶水箱中的水洗涤的方法中使用通过安装在水箱的装置或随意进水管中可将适量的洗涤剂进料到马桶水箱的水内的自动抽水马桶清洁器时，组分(d)的含量优选0.1-20质量%，更优选0.1-10质量%。组分(d)在马桶水箱中的浓度优选0.01-20 ppm。

出于提高储存稳定性和使用中发泡性能的目的，水溶助长剂可以包含在本发明中用于硬表面的防污洗涤剂中。优选的化合物包括苯磺酸，其 C_{1-3} 烷基被1-3个基团取代，和其盐。水溶助长剂的更优选实例包括对甲苯磺酸，间二甲苯磺酸，对枯烯磺酸和乙苯磺酸，并且当使用其盐时，优选钠盐，钾盐和镁盐。这些化合物在本发明的用于硬表面的防污洗涤剂中的含量优选0.1-10质量%，更优选0.1-5质量%，特别优选0.1-3质量%。

出于通过赋予使用过程中的附着性来改进可用性的目的，本发明中可以加入一种或多种水溶性聚合物。水溶性聚合物没有特别限定，但优选一种或多种选自JP-A 8-209194中第6页第10栏至第7页第11栏中所述的水溶性聚合物。

除了上述组分，洗涤剂中常用的添加剂，例如，香料，抗菌剂，粘度调节剂，颜料，染料和助悬剂，可以以不损害本发明效果的量加入到本发明的用于硬表面的防污洗涤剂内。

当使用本发明的洗涤剂时，作为组分(a)形式为一种试剂或随意分开的与任选组分合用的试剂的聚合物可以被溶解或分散在溶剂中。通过与任选组分合用，本发明的洗涤剂可以是一种或多种试剂例如粉末或片剂的形式，其可以即时溶解在溶剂例如水中或具有延迟的释放能力。另外，本发明的洗涤剂可以以这样的形式使用，即组分(a)和任选组分之一为液体，而另一者为固体例如粉末。

本发明的用于硬表面的防污洗涤剂优选为液体防污洗涤剂，其含有组分(a)和任选组分，余量为水，并且当用作自动抽水马桶清洁

剂时，所述的洗涤剂可以利用例如聚乙二醇，聚乙二醇脂肪酯，聚乙二醇脂肪二酯，脂肪酸或盐的凝结剂进行固化或胶凝。液体防污洗涤剂或胶凝防污洗涤剂中水的含量优选10-99.99质量%，更优选20-98质量%。固体防污洗涤剂中水的含量优选30质量%或更少，更优选20质量%或更少。

当使用本发明的用于硬表面的防污洗涤剂时，其形式没有特别限制，但优选采用：< 1 >用防污洗涤剂通过喷雾器例如触发器或按钮式喷雾器在物体上直接喷雾的方法，< 2 >用浸渍有所述防污洗涤剂的吸水弹性材料擦拭实物的方法，和< 3 >一种将实物浸渍在其中溶解有防污洗涤剂的溶液的方法。

在方法< 1 >中，优选触发器喷雾，并且特别是没有垂挂且喷雾均匀性良好的蓄压触发器，优选采用如日本实用新型待公开申请（JP-U）No. 4-37554图1所示的装置，并且所述的防污洗涤剂适宜以将0.2-10g喷雾至至100-800cm²实物表面的比例使用。为了喷雾，溶液的粘度为1-200mPa·s，优选2-100mPa·s。

在方法< 2 >，布、无纺布或海绵可以用作吸水弹性材料，并且特别是从除去污物的效果方面优选使用海绵。

在方法< 3 >中，优选将该实物浸渍在通过稀释浓缩液体防污洗涤剂或溶解固体防污洗涤剂制备的溶液中。在这样的浸渍中，实物完全浸渍在该溶液中并且选择性地适当搅拌的条件下。浸渍时间为0.5-300分钟，优选2-150分钟。

本发明的洗涤剂最优选用在抽水马桶的洗涤剂，所述的洗涤剂包括自动抽水马桶清洁剂类和喷雾或涂擦类的洗涤剂。优选实例如下：

用作本发明的用于硬表面的防污洗涤剂的聚合物是重均分子量为5,000-60,000的共聚物，其包括通式（1）的单体单元A，单体单元B，和至少一种选自上述（i）和（ii）的单体单元C，其中单体单元B/单体单元A的摩尔比为0.05-0.5，并且单体单元C/单体单元A的摩尔比为0.2-0.5。

<自动抽水马桶清洁剂>

其优选为胶凝或液体形式，包括：

（A）上述聚合物，4-5质量%，

（B）表面活性剂（条件是通式（5）的阳离子表面活性剂作为主要成

分混入，并且混入的阴离子表面活性剂的量不超过全部表面活性剂的30质量%)，2-25质量%，

(C) 水溶性溶剂(通式(12)的化合物，通式(14)的化合物，乙醇，乙二醇，甘油，丙二醇，等)，5-30质量%，

(D) 螯合剂(柠檬酸，乙二胺四乙酸(此后称EDTA)，等)，0.1-10质量%，

(E) 水，它是余量。

(F) 任选组分(水溶助长剂，凝固剂，和其他添加剂)。

< 卫生间喷雾或涂擦洗涤剂 >

其优选是液体洗涤剂，含有：

(A') 上述聚合物，0.05-2质量%，

(B') 表面活性剂(条件是通式(5)的阳离子表面活性剂作为基本组分混入，并且混入的阴离子表面活性剂的量不超过全部表面活性剂的30质量%)，0.01-3质量%，

(C') 水溶性溶剂(通式(12)的化合物，通式(14)的化合物，乙醇，乙二醇，甘油，丙二醇，等)，0.5-30质量%，

(D') 螯合剂(柠檬酸，EDTA，等)，0.1-10质量%，

(E') 水，它为余量，

(F') 任选组分(水溶助长剂，凝结剂，和其他添加剂)。

实施例

实施例1 <防锈的评估>

50 ml的20质量%聚合物A的溶液(二烯丙基二甲基氯化铵：马来酸： $SO_2 = 50:25:25$ (摩尔比)，重均分子量30,000)置于专业瓶PS-NO.11K中，并且铁样品的一半(长50 mm × 宽25 mm × 厚3 mm)浸渍在其中，并且将该瓶封盖，在40℃下放置1个月。此后，当用肉眼测定铁表面的状态时，没有发现生锈。

对比实施例1

除使用聚合物D [二烯丙基二甲基氯化铵：丙烯酸 = 64:36(摩尔比)，重均分子量1,700,000，Merquat280(Calgon)]之外按照与实施例1相同的方式进行评估，结果是，在铁表面观察到腐蚀。

实施例2

制备具有表1所示组成的用于硬表面的防污洗涤剂，并用以下列方法评估其防污性能。结果如表1所示。

<防污性能的评估>

(1) 清洁的容易性

将1 ml的防污洗涤剂涂擦在表面积为 10cm^2 的瓷片表面上且保留5分钟。随后，使200ml水以 45° 的角度和25 mL/秒的流速流经其上并干燥；重复5次该过程，将0.5g的模型污渍（油酸和油菜籽油以质量比为1: 1的混合物）涂擦在瓷片的表面上。将其上已经涂有模型污渍（油酸和油菜籽油以重量比为1: 1的混合物）的瓷片放置在水箱底部使该模型污渍（油酸和油菜籽油以重量比为1: 1的混合物）不会被冲掉，随后水箱缓慢填满水使陶瓷片不直接被水喷溅，在此过程中判断从陶瓷片表面上除去模型污渍（油酸和油菜籽油以重量比为1: 1的混合物）所在区域的比例且按照下列5个阶段评估。除去污渍的百分比是10个模型污染片的平均百分比。

5: 除去80%或更多的污渍。

4: 除去60%-小于80%的污渍。

3: 除去40%-小于60%的污渍

2: 除去20%-小于40%的污渍

1: 除去小于20%的污渍

(2) 防止污垢的附着

利用市售的抽水马桶（C730B, Toto Ltd. 制造），评估污垢形成的困难性。也就是，该抽水马桶用防污洗涤剂洗涤，静置1周，在下列标准的基础上用肉眼评估形成污垢的难易。

（评估标准）：

○：无污垢

0：轻微污垢

△：少许污垢

×：大量污垢。

表1

	本发明产品										对比产品		
	2-1	2-2	2-3	2-4	2-5	2-6	2-7	2-8	2-9	2-10	2-1	2-2	2-3
聚合物 A	0.5	-	-	-	0.05	0.2	1.0	-	-	-	-	-	-
聚合物 B	-	0.5	0.5	0.5	-	-	-	-	0.5	-	-	-	-
聚合物 C	-	-	-	-	-	-	-	0.5	-	0.5	-	-	-
聚合物 D	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0.5	-
聚合物 E	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0.5
表面活性剂A	-	0.02	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
表面活性剂B	-	-	0.02	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
表面活性剂C	-	-	-	0.02	0.1	0.1	0.1	-	-	-	-	-	-
表面活性剂D	-	-	-	-	-	-	-	0.5	-	-	-	-	-
表面活性剂E	-	-	-	3.0	-	-	-	0.5	-	2.0	-	-	-
表面活性剂F	-	-	-	-	-	-	-	-	5.0	-	-	-	-
表面活性剂G	-	-	3.0	-	-	-	-	3.0	-	3.0	-	-	-
乙醇	-	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	-	-	-
EDTA-4Na	-	-	-	-	-	-	-	5.0	-	2.0	-	-	-
柠檬酸	-	-	-	-	-	-	-	-	5.0	3.0	-	-	-
水	余量	余量	余量	余量	余量	余量	余量	余量	余量	余量	余量	余量	余量
总量	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100
pH(20°C)	6	8	8	8	7	7	7	6	5	6	7	7	7
去垢的难易	4.4	4.2	4.0	4.4	4.0	4.6	4.8	4.8	4.4	4.6	1.0	3.6	3.2
污垢附着的防止	○	○	○	◎	○	◎	◎	◎	○	○	×	○	△

(实施例) 实施例

表1中的配合组分如下:

- 聚合物A: 二烯丙基二甲基氯化铵/马来酸/SO₂ (摩尔比 50/25/25) 共聚物, 重均分子量为30,000. 与上面实施例1相同的聚合物。
- 聚合物B: 二烯丙基二甲基氯化铵/SO₂ (摩尔比 50/50) 共聚物, 重均分子量为30,000.
- 聚合物C: 二烯丙基二甲基氯化铵/马来酸/SO₂ (摩尔比 70/25/5) 共聚物, 重均分子量为20,000.
- 聚合物D: Calgon制造的Merquat 280, 也就是, 二烯丙基二甲基氯化铵/丙烯酸 (摩尔比64/36) 共聚物, 重均分子量为1,700,000. 与对比实施例1相同的聚合物。
- 聚合物E: Calgon 制造的Merquat 100, 也就是, 二烯丙基二甲基氯化铵聚合物, 重均分子量为500,000.
- 表面活性剂 A: 苜索氯铵.
- 表面活性剂 B: 二癸基二甲基氯化铵.
- 表面活性剂 C: 椰油烷基二甲基苜基氯化铵
- 表面活性剂 D: 辛基二甲基苜基氯化铵
- 表面活性剂E: 烷基糖苷 (其直链烷基含有12或14个碳原子, 糖 (葡萄糖) 的平均缩合度为= 1. 2 [糖 (葡萄糖) 的缩合度 = 1或2]).
- 表面活性剂 F: 十二烷基二甲基氧化胺
- 表面活性剂 G: N-十二烷酰氨基丙基-N,N-二甲基-N-羧甲基铵甜菜碱
- EDTA-4Na: 乙二胺四乙酸四钠
- pH调节剂: 盐酸和/或氢氧化钠 (其分别以水溶液的形式使用)。

实施例3

将含有表2所示组分的浓缩物加入到抽水马桶水箱中, 使用具有表2所示组合物的溶液进行冲洗, 并且该抽水马桶是西方家庭卫生间中常用的。在下列标准下用肉眼评估1周后的污垢状态。结果如表2所示。表2中的配合组分与表1相同。

(评估标准)

- : 无污垢
- 0: 轻微污垢

△: 少许污垢
×: 大量污垢.

表2

		本发明产品								对比产品	
		3-1	3-2	3-3	3-4	3-5	3-6	3-7	3-8	3-1	3-2
冲洗液的	聚合物 A	1.0	1.0	1.0	—	—	—	—	—	—	—
	聚合物 B	—	—	—	0.2	1.0	—	—	—	—	—
	聚合物 C	—	—	—	—	—	0.5	1.0	5.0	—	—
	聚合物 D	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
	聚合物 E	—	—	—	—	—	—	—	—	—	1.0
浓度 (ppm)	表面活性剂 A	—	1.0	—	—	—	—	—	—	—	—
	表面活性剂 B	—	—	—	—	1.0	—	—	—	—	—
	表面活性剂 C	—	—	1.0	0.5	—	0.5	1.0	3.0	—	—
	表面活性剂 E	—	—	5.0	—	—	—	5.0	10	—	—
	乙二醇	3.0	3.0	3.0	3.0	3.0	3.0	3.0	3.0	3.0	3.0
污垢状态		○	◎	◎	○	○	◎	◎	◎	×	△

实施例4

制备具有如表3所述的配方的硬表面防污洗涤剂组合物（本发明产品4-1和4-2和对比产品4-1和4-2），其用途是作为涂擦液体洗涤剂。按照与实施例2相同的方式评估各组合物的“清洗的难易（污垢形成的困难性）”。结果也列在表3中。

表3

		本发明产品		对比产品	
		4-1	4-2	4-1	4-2
配合组分 (质量%)	聚合物 1	0.2	0.2	—	—
	聚合物 2	—	—	0.2	0.2
	阳离子表面活性剂	0.2	0.8	0.2	0.8
	水	余量	余量	余量	余量
总计 (质量%)		100	100	100	100
去垢的难易		4.6	4.2	4.2	2.6

表中的组合物用盐酸或氢氧化钠调至pH 5 (20℃下)。表中的材料如下所述:

- 聚合物1: 二烯丙基二甲基氯化铵/马来酸/SO₂ (摩尔比 50/45/5) 共聚物, 重均分子量为20,000。
- 聚合物2: 二烯丙基二甲基氯化铵/马来酸 (摩尔比 50/50) 共聚物, 重均分子量为20,000。
- 阳离子表面活性剂: 椰油烷基二甲基苄基氯化铵。

实施例5

制备浓度如表4所示的含水组合物 (本发明产品5-1和5-2和对比产品5-1和5-2), 其用途是作为自动抽水马桶清洁剂。按照如下所述的方式评估各组合物的“清洗的难易 (污垢形成的困难性)”。结果也列在表4中。

<清洁难易 (防污性能) 的测定 >

在烧杯内制备100 ml的含水组合物, 并且将面积为10cm²的载片浸渍其中20秒且随后将该载片放置载室温下15分钟完全干燥。重复该过程10次。将0.5 g的模型污渍 (油酸和油菜籽油以重量比为1:1的混合物) 以斑点形式涂擦在由此处理的载片玻璃的表面上。将已经涂擦有模型污渍的载片玻璃缓慢置于水箱的底部使该模型污渍不会被

冲掉，并且随后水箱缓慢填满水使载片玻璃不直接被水喷溅，在此过程中判断从陶瓷片表面上除去模型污渍（油酸和油菜籽油以重量比为1:1的混合物）所在区域的比例且按照下列5个阶段评估。除去污渍的百分比是5个模型污染片的平均百分比。

- 5: 除去80%或更多的污渍。
- 4: 除去60%-小于80%的污渍。
- 3: 除去40%-小于60%的污渍
- 2: 除去20%-小于40%的污渍
- 1: 除去少于20%的污渍

表4

		本发明产品		对比产品	
		5-1	5-2	5-1	5-2
配合组分 (质量%)	聚合物 1	1.0	1.0	—	—
	聚合物 2	—	—	1.0	1.0
	阳离子表面活性剂	1.0	4.0	1.0	4.0
	水	余量	余量	余量	余量
总计(质量%)		100	100	100	100
去垢的难易		4.8	4.0	4.4	1.0

对于表中的各含水组合物，制备其1000倍浓缩的浓缩物（用于硬表面的防污洗涤剂）且通过用水稀释来调整达到表4的浓度。不调整pH值但与水的pH值相同（pH 5.8在20℃下）。

从实施例 1-5的结果看，显然本发明的用于硬表面的防污洗涤剂在防锈、清洗的容易度和防污方面特别优异，尤其是实施例4和5中，这些防污洗涤剂通过与阳离子表面活性剂合用清洗特别容易。