

[19]中华人民共和国国家知识产权局

[51]Int. Cl⁷

C11D 1/65

C11D 3/00

[12] 发 明 专 利 说 明 书

[21] ZL 专利号 96197359.5

[45]授权公告日 2002 年 7 月 17 日

[11]授权公告号 CN 1087770C

[22]申请日 1996.8.1

[21]申请号 96197359.5

[30]优先权

[32]1995.8.4 [33]GB [31]9516081.8

[32]1995.8.4 [33]GB [31]9516072.7

[86]国际申请 PCT/US96/12613 1996.8.1

[87]国际公布 WO97/06230 英 1997.2.20

[85]进入国家阶段日期 1998.4.1

[73]专利权人 雷基特-科尔曼公司

地址 美国新泽西州

[72]发明人 艾伦·弗朗西斯·里克特

弗雷德里克·阿尔伯特·塔拉斯基

[56]参考文献

EP0268873A 1988.6.1 C11D1/66

EP0288689A 1988.11.2 C11D1/83

EP0651048A 1995.5.3 C11D3/18

审查员 赵小凌

[74]专利代理机构 北京三友知识产权代理有限公司

代理人 黄健 王志强

权利要求书 2 页 说明书 25 页 附图页数 0 页

[54]发明名称 起霜型的硬表面清洁和/或消毒组合物

[57]摘要

一种起霜型硬表面清洁浓缩组合物,其特征在于松油含量的大大减少,或者不含松油。该清洁浓缩物在与大量水混合时表现出起霜特性,而作为浓缩物时是基本上透明的,而且储存稳定。

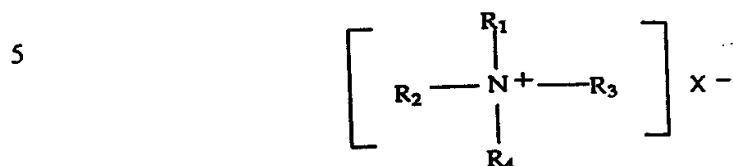
I S S N 1 0 0 8 - 4 2 7 4

知识产权出版社出版

权利要求书

1、一种含水的起霜型硬表面清洁组合物浓缩物，其包含一种起霜体系，该起霜体系包括以下组分：

具有以下结构的阳离子季铵化合物：

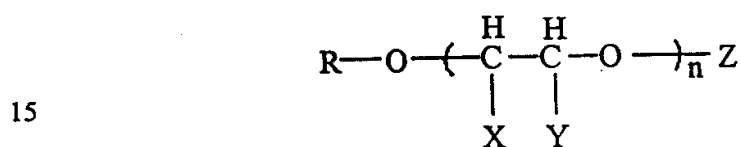


其中：

至少一个 R_1 、 R_2 、 R_3 和 R_4 为具有 6 至 26 个碳原子的疏水性脂基、芳基脂基或脂基芳基，其它全部的 R_1 、 R_2 、 R_3 和 R_4 为 1-12 个碳原子的烃，其中基团 R_1 、 R_2 、 R_3 和 R_4 中任一个可为直链的或支链的，且可包含一个或多个酰胺或醚键；和，

X 为成盐阴离子基团；

具有下列通式的羧基化醇烷氧化物表面活性剂：



其中： R 为疏水性 $C_6 - C_{18}$ 烷基，

n 为 1-24，

X 和 Y 相互独立，选自氢、甲基、琥珀酸基、羧基琥珀酸基、柠檬酸基、及其混合物，其中至少 X 或 Y 为琥珀酸基、羧基琥珀酸基或柠檬酸基，且

Z 为 H 或 $-CH_2COOH$ 。

表面活性剂相容剂，其选自一价碱土金属盐、多价碱土金属盐、铵盐、和两性甜菜碱表面活性剂；和，

水。

2、权利要求 1 所述的组合物，其还包括：

含量为 0.01-3wt % 的松油；

至少一种松油增溶剂，其包括非离子烷基氧化直链醇表面活性剂或 C_1-C_8 醇，含量不高于 15wt %。

5 3、权利要求 2 所述的组合物，其包含：

含量为 0.01-2.5wt % 的松油；

至少一种松油增溶剂，含量为 0.01-10wt %。

4、权利要求 2 所述的组合物，其包含：

含量为 0.75-1.5wt % 的松油；

10 至少一种松油增溶剂，含量为 0.1-5wt %。

5、一种如权利要求 1 的组合物，其具有杀菌功能。

6、一种清洁组合物，其包含以 1:1-500 的组合物:水的比例用水稀释的前述任意权利要求的含水的起霜型的硬表面清洁组合物浓缩物。

7、一种处理需清洁的硬表面的方法，其包括以下步骤：

15 把硬表面与有效量的用于提供清洗处理的前述任意权利要求中的含水的起霜型硬表面清洁组合物相接触。

8、一种处理需清洁的硬表面的方法，其包括以下步骤：

用水以 1:1-500 的组合物:水的比例形成权利要求 1 所述组合物的水稀释液，接着，

20 以用于清洗处理有效量的上述水稀释液使用。

说明书

起霜型的硬表面清洁和 / 或消毒组合物

本发明涉及改进的硬表面清洁组合物及其浓缩物，其特征在于将浓缩物加到较大体积水中时会出现起霜。

5 清洁组合物是一类重要的商品并在参与从表面上清除污物和污垢的方面具有广泛的用途，特别是那些优选适用于“硬表面”的。有一类特殊的清洁组合物被分类为松油型清洁组合，其典型地含有显著量的，如 5 Wt % 的天然和 / 或合成松油。当用水稀释时，这类组合物在用于清洁操作的稀
10 释液中产生乳状或云状的外观，而且通常这类组合物以浓缩物形式提供，由最终用户 / 消费者用水稀释将其形成清洁组合物。虽然这些松油型清洁组合物是常见商品并且应用广泛，但其应用也不是没有缺陷的。例如，已经知道清洁组合物中高浓度的松油会在清洁表面，特别是硬表面上留下不期望的残余物。而且，这些松油还需加入可增溶和稳定松油的表面活性剂。另外，松油本身常常被列为不被期望的挥发性有机化合物（“VOC”）。但是
15 除去松油本身不仅是不希望的而且在多数情况下也是不容易的，因为油松的存在与浓缩物加到较大体积水中出现的起霜效应有关。这种起霜效应（在英国和其他一些国家也称为“变浑”）是消费者接受某些通常由松油提供起霜效果的产品，以及虽然不含松油但当加入较大量水形成清洁和 / 或消毒组合物时仍能产生理想起霜行为的其它产品的一项重要指标。

20 因此，在本领域中仍希望生产出起霜型硬表面清洁组合物，包括松油型清洁剂，使它们能表现出为消费者所希望的理想的起霜特性，但其中只含有少量或不含松油。与已知组合物相比该组合物应不含，或含明显减量的松油。在本领域中还希望产生对所处理之表面具有清洁及杀菌作用的起霜型硬表面清洁组合物。

25 根据本发明的第一方面，已经令人吃惊地发现可成功地生产出不含松

油，但仍能表现出与松油清洁剂相关联的非常理想的起霜性能的起霜型硬表面清洁剂。该惊人发现使得可生产出外观上透明或相对清亮的浓缩组合物，但当加入较大体积水形成清洁和 / 或消毒组合物时表现出起霜行为。

该发现也使得可生产出不含松油，但能表现出松油型清洁组合物重要识别特征的清洁和 / 或消毒组合物及其浓缩物。该发现也使得可生产出一种水基清洁和 / 或消毒组合物，当加入较大体积水时它能起霜，但通过加入合理选择的、可加到浓缩组合物中的染料、香料或其他色素构成所需颜色和所需香味选择性地赋予多种不同的外观和香味。这样的组合物是商业可接受的、贮存稳定的浓缩清洁和 / 或消毒组合物，当用水稀释时会表现出起霜。根据本发明的该第一方面，当用水稀释时，由于组合物不依赖于松油或松油馏分表现其起霜特性，虽然组合物中不含或含少量，如用作香料成分的少量松油或松油馏分（如萜品醇馏分），它也能表现起霜行为。因此，本发明提供水基起霜型的硬表面清洁和 / 或消毒组合物，其中包含下列配入这些组合物中提供“起霜体系”的基本组分：

- 15 阳离子季铵盐表面活性剂；
 阴离子羧基化醇烷氧基化物表面活性剂；
 表面活性剂相容剂；和
 水。

根据本发明的第一方面，该浓缩组合物可包含其它任选的、不明显减少或破坏此处描述的起霜体系功能的组分，特别是一种或多种其它表面活性剂，包括阴离子、阳离子、非离子、两性离子和 / 或两性表面活性剂及其混合物，一种或多种有机溶剂如低级烷醇、低级烷二醇和乙二醇醚，以及一种或多种香精，着色剂，螯合剂，包括基于酚类化合物的杀菌组合物，以及其它常规添加剂。

25 本发明第一方面的组合物显示了松油型清洁剂的所需的起霜特性，但不需利用松油获得该起霜效应。另外，该起霜体系中可包含有所选择的本



领域已知染料或其他着色剂，并配有少量一种或多种香料，特别是能赋予松型香味的香精，以及包括为组合物提供清洗能力的其它任选的表面活性剂和或有机溶剂。这样，不添加松油也可获得具有常规松油型清洁组合物之物理外观和起霜特性的清洁组合物。类似地，例如通过加入不同香精，即具有柠檬、百花香型的香料，并复配所需的色素，即可加入绿、黄、琥珀色、红色等，也可生产出其它类型的起霜型清洁和/或消毒组合物。每一种组合即可产生一种起霜型清洁和/或消毒组合物。“起霜”是指水的外观从基本上无色和透明变成乳白或奶黄白色的、云状。而且，由于本发明的浓缩组合物中减少了现有技术中典型松油型清洁浓缩物所需的松油量，以及用于增容该现有技术清洁浓缩物中松油的必须相溶剂，其优点在于降低了浓缩物或清洁组合物中挥发性有机物的含量，并降低了组合物在清洁表面上形成不期望残留物，特别是松油残留物的倾向。

本发明的第二个方面是提供一种起霜的、松油型硬表面清洁组合物，与公知的含有松油的组合物相比降低了松油的含量，其包含以下基本成分：

该浓缩组合物为 100wt%，以百分重量为计，根据本发明第二方面的组合物包含下列组分：

松油，用量为 0.01 - 3 wt%，优选为 0.01 - 2.5 wt%，但最优选为 0.75 - 1.5wt%；

至少一种松油增容剂，用量为 15wt% 或更少，优选为 0.01 - 10 wt%，最优选为 0.1 - 5wt%；

和本发明第一方面描述的起霜体系，该起霜体系包含：

阳离子季铵盐表面活性剂；

阴离子羧基化醇烷氧基化物表面活性剂；

表面活性剂增容剂；和

水。

根据本发明的该第二方面，浓缩组合物可包含其它任选的、不明显减

少或破坏此处所描述之起霜体系功能的组分，特别是一种或多种其它表面活性剂，包括阴离子、阳离子、非离子、两性离子和/或两性表面活性剂及其混合物，一种或多种有机溶剂如低级烷基醇、低级烷基二醇和乙二醇醚，以及一种或多种香精，着色剂，螯合剂，包括基于酚类化合物的杀菌组合物，以及其它常规添加剂。根据本发明第二方面的浓缩组合物显示了所需的松油型清洁剂的“起霜”特性，但不需松油的存在而主要依靠上述起霜体系提供起霜效应。该浓缩组合物为松油型清洁组合物，与已知组合物相比降低了松油含量，并且在优选实施方案中浓缩组合物和清洁组合物稀释液均具有杀菌能力。

本发明的第三个方面提供的松油含量降低了的起霜的松油型硬表面清洁组合物。以百分重量计，基于 100wt% 浓缩组合物，根据本发明第二方面的组合物包含下列组分：

松油，用量为 0.1 - 5wt%，优选为 0.1 - 4wt%，但最优选为 2 - 4wt%；

至少一种有效增加松油组分在水中混溶性的松油增溶剂，可采用其任意有效用量，但理想用量为高至的 15wt%，优选为 0.1 - 15wt%，但最优选为 5 - 15wt%。

浊点为 20℃ 或更低的非离子表面活性剂；

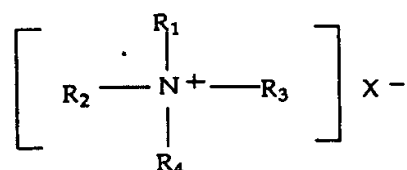
和水。

本发明第三方面的浓缩组合物也可包含与上述本发明第二方面中相同的一些任选的组分。类似地，本发明第三方面的浓缩组合物提供了如上所述的降低了松油用量的松油型清洁组合物，在优选实施方案中还具有杀菌性能。

本发明的另一方面是提供对需清洁和/或消毒硬表面施用有效量的如本发明说明书中所述，清洁组合物对硬表面清洁和/或消毒的方法。

根据本发明的第一和第二方面，用于形成起霜体系、并且也可在第二方面中用作任选的杀菌组分的至少一种阳离子季铵表面活性剂可为那些任

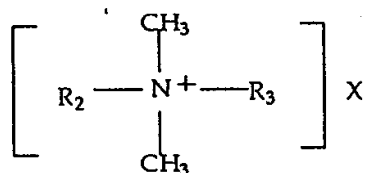
何现有技术已知的，但优选为季铵化合物及其盐。它们包括可用以下通用结构式表示的季铵杀菌剂：



其中至少一个 R_1 、 R_2 、 R_3 和 R_4 为具有 6 至 26 个碳原子的疏水性脂基、芳基脂基或脂基芳基，分子中整个阳离子部分分子量至少为 165。疏水基可为长链烷基、长链烷氧芳基、长链烷芳基、卤代长链烷芳基、长链烷基酚氧烷基、芳烷基等。除疏水基外氮原子上的其它基团为通常含总共不大于 12 个碳原子的烃结构取代基。基团 R_1 、 R_2 、 R_3 和 R_4 可为直链的或也可为支链的，但优选为直链的，并且也可包含一个或多个酰胺或醚键。基团 X 可为任意成盐阴离子。

属于上述范围内的示例性季铵盐包括卤化烷基铵如溴化十六烷基三甲基铵，卤化烷基芳基铵如溴化十八烷基二甲基苄基铵，卤化 N-烷基吡啶鎓如溴化 N-十六烷基吡啶鎓，等等。其它适用类型的季铵盐包括分子中含有酰胺或醚键的，如氯化辛基酚乙氧乙基二甲基苄基铵、氯化 N-(月桂基可胺甲酰基甲基)-吡啶鎓等。其他用作杀菌剂的非常有效类型的季铵化合物包括那些疏水基特征在于有取代的芳核的，如氯化月桂氧苯基三甲基铵、十六胺苯基三甲基铵甲基硫酸盐、十二烷苯基三甲基铵甲基硫酸盐、氯化十二烷苄基三甲基铵、氯化氯代十二烷苄基三甲基铵等。

优选的用作杀菌剂、同时发现也适用于本发明的季铵化合物包括那些具有以下结构式的：



其中 R_2 和 R_3 为相同或不同的 C_8-C_{12} 烷基，或者 R_2 为 $C_{12}-C_{16}$ 烷基、 C_8-C_{18} 烷基乙氧基、 C_8-C_{18} 烷基酚基乙氧基，并且 R_3 为苄基，X 为卤素离子，如氯离子、溴离子或碘离子，或甲基硫酸根。 R_2 和 R_3 中的烷基可为直链的或支链的，但优选为基本线性的。

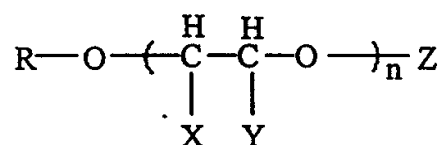
该类季铵杀菌剂通常以二种或更多种不同季铵盐的混合物出售，如 BARDC®205M，（现可从 Lonza, Inc., Fairlawn, NJ 购得），确信其含 20wt % 氯化烷基二甲基苄基铵（50 % C14, 40 % C16 烷基）；15wt % 氯化辛基癸基二甲基铵；7.5wt % 氯化二辛基二甲基铵；和 7.5 wt % 氯化二癸基二甲基铵的 50 % 水溶液。另一有用的季铵杀菌剂为 CYNICAL® 80 %（可从 Hilton Davis Chemical Co., Cincinnati, OH 购得），它被确认包含 80wt % 氯化烷基二甲基苄基铵（50 % C14, 40 % C12 和 10 % C16 烷基），10 % 水和 10 % 乙醇。其它的有用季铵杀菌剂包括 BTC-8358®, 一种氯化烷基苄基二甲基铵（活性物含量 80 %），BTC-835®, 一种氯化烷基苄基二甲基铵（活性物含量 53 %），和 BTC-818®, 一种氯化二烷基二甲基铵（可从 Stenac Chemical Co., Chicago, IL 购得）。另外的含与 CYNICAL® 相同氯化烷基二甲基苄基铵混合物的氯化烷基二甲基苄基铵型的、常被称为季铵盐的适用商售季铵杀菌剂包括 BARQUAT®MB-80，（现可从 Lonza, Inc., Fairlawn, NJ 购得），它被认为是季铵盐的 80wt % 溶液（含 20 % 乙醇），HYAMINE®1622，它被认为是氯化苄乙氧铵的水溶液，和 HYAMINE®3500，它被认为是该季铵盐的 50 % 水溶液（二者现均可从 Lonza, Inc., Fairlawn, NJ 购得）。

阳离子季铵表面活性剂的用量可为任意的能表现出本发明各个方面所需特性的量；在第一或第二方面中，表面活性剂构成起霜体系，其用量应在浓缩液中使浓缩组合物具有相对清亮的外观，但当另加入水稀释形成清洁组合物时会起霜。根据本发明的第三个方面，在优选实施方案中配有具有杀菌能力的优选阳离子季铵表面活性剂，以期使组合物具有杀菌性能。在各组合物中的用量已在前面提及，要注意的是优选用量一部分是出于毒

理学考虑作出的，因为过量的阳离子组分会增加消费者眼睛、皮肤和粘膜组织受刺激的危险。优选用量也部分出于经济角度考虑作出，因为过量的阳离子组分通常需要相应地增加上述起霜体系中阴离子组分的用量。

根据上述本发明的第一和第二方面，还包含至少一种阴离子羧基化醇烷氧化物表面活性剂。当与上述季铵化合物混合时，发现该阴离子表面活性剂可有效形成水不溶或难溶复合物，由于上述所形成复合物的不溶性或难溶性，使得含阴离子羧基化醇烷氧化物表面活性剂与季铵化合物的含水混合物变成膨胀的、乳状或云状水混合物。

有利于配入本发明组合物中的特别有用的羧基化醇烷氧化物包括具有下列通式的羧基化醇烷氧化物表面活性剂：



其中 R 为疏水基，更优选为 C₆-C₁₈ 烷基，n 为 1 至 24 之间的数，X 和 Y 相互独立，选自氢、琥珀酸基、羟基琥珀酸基、柠檬酸基、及其混合物，其中至少一个 X 或 Y 为琥珀酸基、羟基琥珀酸基、或柠檬酸基，Z 为 H 或 -CH₂COOH。某些前述通式的阴离子表面活性剂现可按 Poly Tergent® C 系列阴离子表面活性剂从 Olin Chem. Co. (Stamford, CT) 购得。其中特别优选的为 Poly Tergent™CS-1 化合物，按照上述通式被认为其中 R 为 C₆-C₁₈ 烷基，X 和 Y 为相互独立的 H、CH₃ 或琥珀酸基，其中至少存在一个琥珀酸基，而且 Z 为 H。Poly Tergent™C9-62P 也有用，它是可从 Olin Chemical. Co. 处获得的另一羧基化醇烷氧化物表面活性剂。

其他已知阴离子表面活性剂，以及一种或多种阴离子表面活性剂的混合物虽然此处没有特别列举，也可能适用于本发明组合物。

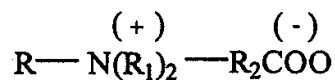
根据本发明的第一和第二方面，羧基化醇烷氧化物基物的用量为任意使组合物显示本发明所需特性的量，当存在有效量的上述季铵化合物和有效

根据本发明的第一和第二方面，起霜体系包含的增容至少一种阳离子季铵表面活性剂和至少一种阴离子羧基化醇烷氧基化物表面活性剂的表面活性剂相溶剂可为任意已知的具有上述性质的材料。通过常规实验，如制备一定体积的含一定量阳离子季铵表面活性剂化合物和阴离子羧基化醇烷氧基化表面活性剂化合物的水溶液获得一定体积的不透明、特别是有膨胀

或乳状外观的水溶液，并向其中加入一定量可用于增容阴离子和阳离子表面活性剂化合物的化合物或组合物，接着，室温下（约 20℃）将一定量混合物加到较大体积水中，如混合物：水稀释率为 1:64，以确定混合物是否表现浊化性能，可确定很多表面活性剂相容剂。

一类有用的表面活性剂相容剂为水溶性盐，其包括但不限于一价碱和/或多价碱土金属盐和铵盐。这类有用的盐的非限制性例子包括：NaCl、MgCl₂、NaHCO₃、Na₂CO₃、NH₄Cl。

另一类有用的表面活性剂相容剂包括两性表面活性剂。有用的两性表面活性剂包括具有下列通式的甜菜碱化合物：



其中 R 疏水基，为选自含约 10 至 22 个碳原子的，优选为约 12 至 18 个碳原子的烷基，把苯环算为等价于约 2 个碳原子时含相似碳原子数的烷芳基和芳烷基，和插有酰胺或醚键的类似结构；每个 R₁ 为含约 1 至约 3 个碳原子的烷基，R₂ 为含约 1 至 6 个碳原子的亚烷基。

优选的甜菜碱的例子包括月桂酰胺丙基甜菜碱，它是一种可按商标 Mirataine®BB（来自 Rhone-Poulenc, Cherry Hill, NJ）获得的商品制剂，和可按商标 Mackam™DZ（来自 McIntyre Group Ltd., University Park, IL）获得的古柯酰胺丙基甜菜碱。

如上所述，表面活性剂相容剂的有效量可为包括在本发明第一和第二方面的起霜体系中任何在浓缩组合物中增溶至少一种阳离子季铵表面活性剂和至少一种阴离子羧基化醇烷氧化基物表面活性剂，但当加入水时不使浓缩组合物的起霜性能消失的量。表面活性剂相容剂可按任意有效量使用，以重量百分比为计，表面活性剂相容剂用量为 10wt % 或更少可观察到好的配伍性能，优选量为 0.01 - 6wt %。虽然从经济角度考虑用量优选小于 6%，但是由于所选的阳离子表面活性剂、和阴离子表面活性剂、它们的相对用

量、以及它们在水中的混溶性，需要其他用量，包括大于 6wt % 的用量也是可以理解的。

根据本发明的第三个方面，在本发明第一和第二方面中的起霜体系用一种或多种特征在于具有浊点为 20℃ 或更低的非离子表面活性剂替代。适用的非离子表面活性剂包括一种或多种亚烷基氧基与有机疏水性化合物如脂族或烷基芳香化合物的缩合产物。适用的非离子表面活性剂包括基于聚乙氧基化、聚丙氧基化、或聚甘油化的醇或烷基酚或脂肪酸的表面活性剂组合物。预期特征在于具有浊点为 20℃ 或更低的一种或多种非离子表面活性剂也可单独作为水基硬表面清洁和 / 或消毒组合物中的起霜剂，即删除
10 此处讨论的松油。

一类有用的示例性非离子表面活性剂为烷氧基化醇，特别是烷氧基化脂肪醇。它们包括乙氧基化和丙氧基化脂肪醇，以及乙氧基化和丙氧基化烷基酚，其中烷基链长度约为 7-16、更优选为约 8-13 个碳原子。

示例性烷氧基化醇包括现可按通用商品名 Neodol® 从 Shell Chemical
15 ComPany (Houston, TX) 购得的某些乙氧基化醇组合物，其为直链醇的乙氧基化物。其中可采用浊点为 20℃ 或更低的。具体的组合物包括：Neodol®91-2.5，其为乙氧基化醇，其中每分子平均乙氧基 / 醇基摩尔比为 2.7:1，分子量为 281，在水中浊点为 20℃ 或更低；Neodol®23-3，其为乙氧基化醇，其中每分子平均乙氧基 / 醇基摩尔比为 2.9:11，分子量为 322，
20 在水中浊点为 20℃ 或更低。

示例性烷氧基化醇也包括可按通用商品名 Tergitol® 从 Union Carbide Co. (Danbury, CT) 购得的某些组合物，其为仲醇的乙氧基化物。同样，可采用那些浊点为 20℃ 或更低的。具体组合物包括：Tergitol®15-S-3，其为乙氧基化仲醇，其中每分子乙氧基 / 醇基摩尔比平均为 3.2:1，在水
25 中浊点低于 20℃；Tergitol®15-S-5，其为乙氧基化仲醇，其中每分子乙氧基 / 醇基摩尔比平均为 5:1，在水中浊点低于 20℃。

示例性烷氧基化烷基酚包括可按通用商品名 Igepal® 从 Rhone - Poulenc Co. (Cranbury NJ) 购得的某些组合物, 其为辛基和壬基酚。同样, 可采用那些浊点为 20℃ 或更低的。具体组合物包括: Igepal® CA-210, 其为每分子平均有 1.5 个乙氧基的乙氧基化辛基酚, 在水中浊点低于 20℃; IgePal® CA-420, 其为每分子平均有 3 个乙氧基的乙氧基化辛基酚, 在水中浊点低于 20℃。

当然, 浊点为 20℃ 或更低的两种或多种非离子表面活性剂化合物的混合物也可用于本发明组合物中, 也可采用其他未被特别列举的已知非离子表面活性剂。

可按已知方法, 如 ASTM D2024 (1986 重新批准) “非离子表面活性剂之浊点的标准测试方法(Standard Test method for Cloud Point of Nonionic Surfactant)” 测定非离子表面活性剂的浊点。该测试方法特别适用于在水中浊点温度在 30 - 95℃ 之间的, 浊点特征为在水中较高温度比较低温度下溶解度要小的清洁剂体系的非离子表面活性剂。根据试验规程, 在温度低于 30℃ 时把 1 克表面活性剂加到加有 100ml 蒸馏去离子水的 150ml 烧杯中, 制得百分之一测试溶液。搅拌样品直至溶解, 接着将 50ml 该溶液加到一个试管中。用温度计慢慢搅动样品溶液, 试管用本生灯加热直至样品溶液完全变成云状, 此时把试管从热源中撤走。继续用温度计搅拌, 使试管和样品溶液缓慢冷却直至样品溶液变清, 记下此时的温度。该测试法是一种简便并且可靠的测定表面活性剂在水中浊点的方法。

下列是一种更简便的用于有效测定可用于本发明组合物中的非离子表面活性剂的方法: 向一个清洁的烧杯或其他玻璃容器中加入 99 重量份 20℃ ± 0.5℃ 的去离子水, 和 1 重量份 (以活性物重量为计) 的待测试表面活性剂组合物。搅拌测试样品并使温度降至 20℃; 如果当测试样品温度达到 20℃ 并低于 20℃ 时, 发现测试样品仍为雾状或云状, 则认为其具有可用于本发明该方面之浓缩组合物中的适用的 20℃ 或更小的浊点。

根据本发明的第三个方面，所用非离子表面活性剂为任意有效量的，但在浓缩组合物中理想的用量为高至约 10wt%，优选为 0.1 至 6wt%，最优选为 4 至 6wt%。

向浓缩组合物中加入水并达到浓缩组合物的 100wt%，水可为自来水，但优选为蒸馏和/或去离子水。如果水是自来水，优选地应适当过滤以除去有害杂质如有机物或无机物，特别是存在于硬水中的矿物质盐，它会干扰起霜体系中的一种或多种组分，以及本发明液体浓缩物中的另一些任选组分的作用。以本发明浓缩组合物重量为计，通常浓缩组合物中含有大于约 50wt% 的水，优选为大于 70wt%，但最优选为大于 80wt%。

根据本发明的第二和第三方面，组合物中也包含一定量作为基本成分的松油组分，而在本发明的第一方面中松油组分仅被考虑用作任选成分。

松油为油、醇、酸、酯、醛和其他有机物构成的复杂的混合物，有时被用作某些类型污垢的溶剂。松油的一种主要成分是萜烯醇，特别是 α -萜品醇。当被采用时，松油通常含至少约 60% 的萜烯醇，特别是 α -萜品醇。现可购得的特别有效的松油有 Gildoc®Pine oil™60 (来自 Glidco Organics Corp., Jacksonville, FL, 含约 60% 萜烯醇), Gildoc®Pine Oil 60 (来自 Glidco Organics Corp., Jacksonville, FL, 含约 60% 萜烯醇); Gildoc®Pine Oil 140 (来自 Glidco Organics Corp., Jacksonville, FL, 含约 70% 萜烯醇); Gildoc®Pine Oil 80 (来自 Glidco Organics Corp., Jacksonville, FL, 含约 80% 萜烯醇); Gildoc®Pine Oil 150 (来自 Glidco Organics Corp., Jacksonville, FL, 含约 85% 萜烯醇); Gildoc®Terpene SW (来自 Glidco Organics Corp., Jacksonville, FL, 含约 75% 萜烯醇), 以及 Gildoc®Terpineol 350 (来自 Glidco Organics Corp., Jacksonville, FL, 含约 100% 萜烯醇)。其他含高达 100% 纯 α -萜品醇的产品也可用于本发明。

当被采用时，因为不依靠松油来产生本发明组合物的起霜效果，所以

松油组分的需要量仅为少量的。通常在任何浓缩组合物中其均为降低用量的，即用量高至约 3 wt%，如果含有，松油的用量优选为 0.01 - 2.5 wt%，但最优选为 0.75 - 1.5wt%。对于所有上述重量百分比，重量百分比是指制剂的某一组分的活性物的重量百分比。

5 另外根据本发明的第二和第三方面，除松油组分外还需有效量的至少一种松油增容剂。

示例性松油增容剂包括某些有利于松油溶在浓缩组合物的水中的非离子烷氧基化直链醇表面活性剂。这些有用的非离子烷氧基化直链醇表面活性剂是已知的，可按产品系列名“Poly Tergent®”从 Olin Chemical
10 Co. (Stamford, CT) 购得。已发现这类产品系列有用的品种包括：Poly Tergent® SL-42 和 Poly Tergent® SL-62。其他有用的非离子表面活性剂包括烷氧基化直链仲醇，以及烷氧基化烷基酚非离子表面活性剂。这些表面活性剂也可赋予组合物清洁能力。

其它示例性松油增容剂包括 $C_1 - C_8$ 醇，特别是 $C_1 - C_3$ 醇，其中优选为
15 异丙醇。

松油增容剂为有效量的，通常为少量的，其特别优选的重量比例前面已提到。

多数情况下本发明第一、第二或第三方面的组合物还包含多种其他不
对此处所述起霜体系的作用造成不期望的降低或破坏的任选组分，特别是一种或多种其他表面活性剂，包括阴离子、阳离子、非离子、两性离子和
20 /或两性表面活性剂及其混合物，一种或多种有机溶剂如低级烷醇、低级烷基二醇和二醇醚，以及一种或多种香精，色素，整合剂，抗氧剂，包括基于酚类化合物的杀菌组合物，以及其他常用添加剂。这些其他任选组分的用量基本上不影响或降低本发明的起霜特性。这些材料为技术人员所熟
25 知，在 McCutcheon's Emulsifiers and Detergents (第 1 卷), McCutcheon's Functional Materials (第 2 卷), 北美版, 1991; Kirk-Othmer, 化

学技术百科全书 (Encyclopedia of Chemical Technology), 第 3 版, 22 卷中有描述, 其中的用量在此可作为参考。

可添加的已知用于增加浓缩组合物、特别是由其构成的清洁组合物的清洁能力的表面活性剂为基本上不影响或损害本发明起霜特性的, 并且理想的也不破坏本发明起霜体系中优选阳离子季铵化合物的杀菌性能的, 包括阴离子、阳离子、非离子、两性离子和 / 或两性表面活性剂及其混合物。

有用的阴离子表面活性剂包括分子结构中含约 10 至 20 个碳原子和磺酸或硫酸酯基的有机硫酸反应产物的水溶性盐, 特别是碱金属、铵和羟烷基铵 (如单乙醇铵或三乙醇铵) 盐。(术语“烷基”包括芳基的烷基部分)。这类合成表面活性剂的例子有烷基硫酸盐, 特别是硫酸化高级醇 ($C_8 - C_{18}$ 碳原子) 如牛脂或椰子油之甘油三酯还原产物所得的产物; 烷基苯基磺酸盐, 其中烷基含约 9 至 15 个碳原子, 为直链或支链形式。特别重要的是烷基平均碳原子数为 11 至 14 的线性直链烷基苯磺酸盐。

其他阴离子表面活性剂有以下水溶性盐: 含约 8 至 24 (优选为约 12 至 18) 个碳原子的石蜡磺酸盐; 烷基甘油醚磺酸盐, 特别是 $C_8 - C_{18}$ 醇 (如牛油或椰子油中衍生的) 的醚; 每分子含约 1 至 4 个环氧乙烷单元, 烷基含约 8 至 12 个碳原子的烷基酚环氧乙烷醚磺酸盐; 每分子含约 1 至 4 个环氧乙烷单元, 烷基含约 10 至 20 个碳原子的烷基环氧乙烷醚磺酸盐。

其他有用的阴离子表面活性剂为脂肪酸基含约 0 至 20 个碳原子、酯基含约 1 至 10 个碳原子的 α -磺化脂肪酸酯的水溶性盐; 烷酰基含约 2 至 9 个碳原子、烷烃部分含约 9 至 23 个碳原子的 2-酰氧基-烷基-1-磺酸的水溶性盐; 含约 12 至 24 个碳原子的烯类磺酸水溶性盐; 和烷基含约 1 至 3 个碳原子、烷烃部分含约 8 至 20 个碳原子的 β -烷氧基烷基磺酸的水溶性盐。

由于多数阴离子表面活性剂与阳离子季铵表面活性剂形成不溶性复合物, 应当仔细选取本领域为人所熟知的阴离子表面活性剂, 而且多数情况

其混合物。其他有用的有机溶剂为水可混溶醚如二乙二醇二乙醚、二乙二醇二甲醚、丙二醇二甲醚、以及乙二醇或丙二醇的单烷基醚的低级酯如乙酸丙二醇单甲醚酯。它们可从 Union Carbide、Dow Chemicals 或者 Hoescht 处得到。也可使用有机溶剂的混合物。

另一类任选的、但有时是添加有利的有机溶剂为一种或多种萜烯类溶剂，特别是单环单萜烯和二环萜烯，包括萜品烯、萜品油烯、柠檬烯、蒎烯及其混合物。其中某些可存在于上述松油的馏分中，但优选为那些从多种柑桔类果实如桔子、柠檬和葡萄柚的精油中获得的。它们通常为包含下列一种或多种物质的混合物：d-柠檬烯、二戊烯、 α -戊烯、 β -蒎烯，其中 d-柠檬烯最为优选，例如可通过蒸馏橙皮油获得。这种材料容易买到并具有令人愉快的柑桔香味，已经知道它具有良好的清洁性能并且来源于天然材料。如果采用这些材料，特别是那些含有 90 wt % 或更多 d-柠檬烯的材料，所需用量很少，即占浓缩组合物的约 7wt % 或更少，优选为约 5wt % 或更少，再优选为约 3wt % 或更少。

某些任选的组分，如柑桔类果实的衍生物需添加少量稳定剂，或者添加稳定剂有利，如抗氧化剂，如丁基化的羟基甲苯。

其它任选的、但是所期望的组分包括香精，天然的或合成制备的含合成香料的组合物，特别是那些用于模仿一种或多种由针叶树衍生的树脂或精油的香味，即松油型清洁浓缩物的香型特征以及其它特征香型，如花香。其他所需香料也可配入到组合物中，通常其用量很少，即小于浓缩组合物的 5 % wt，应当小心以免对本发明及上述起霜体系的作用产生不良抑制作用。很多具有加香作用的有机化合物均可被采用，它们包括那些在美国专利 5,336,445 中 9-11 栏目中描述的，并且其用量在此处作为参考。特别是对于不含松油的浓缩组合物，可按任意常规方法添加这些香精，混入到浓缩组合物中或与其他所采用组分混合构成浓缩组合物，其用量应足以增强或赋予浓缩组合物、和 / 或由其构成的清洁组合物所需香型。当然它们

的用量不应过多。

其他任选的、但有利于组合物的组分为一种或多种用于改善浓缩组合物外观并增强其对消费者或其它最终用户的视觉效果 of 的染色剂。可用已知的染色剂按有效量配到组合物中用于改善或赋予浓缩组合物的某种松油型浓缩组合物的特征外观，如颜色为无色至深琥珀色、深琥珀黄色或深琥珀红色。其它染色剂，如那些可赋予黄色，例如可与柠檬色清洁组合物相联系，或者还可采用其他颜色。可按常规方法把染色剂或染色剂组按有效量配入，即混入到浓缩组合物中或与其它所用组分混合构成浓缩组合物。

其它可配入的常规添加剂有一种或多种水溶助长剂如甲苯磺酸钠和异丙苯磺酸钠；一种或多种杀菌剂如邻苄基 - 对 - 氯苯酚，虽然在优选实施例中阳离子季铵化合物具有杀菌能力而通常不需要另外的杀菌剂以及助洗剂组合物，特别用作硬水离子螯合剂的螯合剂，等等。通常这些材料仅仅用很少量，即通常在浓缩组合物中各占不多于 0.15wt%，而且希望能更少。

通常这些附加常规添加剂的总重可占到浓缩组合物配方的 30wt%，但优选不超过 15wt%，并且典型地还要明显更少。

在该专利说明书和权利要求中的术语“浓缩物”和“浓缩组合物”被理解成消费者稀释以前的、基本上为售卖给消费者或其它最终用户成品形式的清洁组合物的组合物。接着通常由消费者或其它最终用户将其稀释形成清洁组合物。应认识到本发明对不经任何稀释而直接使用不做任何限制，浓缩物可按其被售卖的形式使用。类似地，术语“清洁组合物”被理解为水稀释的组合物，它需由消费者或其它最终用户将计量的“浓缩物”与水混合以形成适当稀释度的、适用于清洁操作、特别是用于清洁硬表面的稀释的清洁组合物。

通常如上所述，上述本发明任何方面的组合物均包括上述清洁组合物和浓缩物，其差别仅在于水与构成组合物的其它组分的相对含量。虽然清洁组合物的浓缩形式可直接使用，但更经常的是使用由其所构成的清洁组

阴离子表面活性剂组合物、表面活性剂相容剂，接着加入余下组分。所有组分均在室温下加入，用磁力搅拌器使组分混合。组分按其各自供应商所提供的“说明”进行使用。搅拌通常要维持 1 分钟至 5 分钟，直至形成均匀色泽和透明度的组合物。这些示例性组合物均易于倾倒，并保持指示稳定的很好的混合特性。

本发明第一方面的实施例组合物的精确组合物列于下表 1A。

表 1A: 实施例组合物			
	实施例组合物: (%重量)		
组分	Ex. 1A	Ex. 2A	Ex. 3A
Poly Tergent® CS-1	3.0	6.0	—
Poly Tergent® C9-62P	—	—	4.0
BTC-8358	3.0	—	—
BTC-818	—	6.0	4.2
氯化钠	2.0	—	—
Mackam®DZ	—	5.6	11.4
Poly Tergent®SL-42	—	1.25	—
去离子水	加至 100	加至 100	加至 100

Poly Tergent® CS-1 为一种多羧基化醇的烷氧基化物 (活性物 50 %), 来自 Olin Chemical Corp.。

Poly Tergent® C9-62P 为一种多羧基化醇的烷氧基化物 (活性物 50 %), 来自 Olin Chemical Corp.。

BTC-835 为一种氯化烷基苄基二甲基铵 (活性物 53 %), 来自 Stepan Chemical Co.。

BTC-818 为一种氯化二烷基二甲基铵 (活性物 50 %), 来自 Stepan Chemical Co.。

Mackam®DZ 为可可酰胺基丙基甜菜碱 (活性物 30 %), 来自 McIntyre Group Ltd.。

Poly Tergent®SL-42 为一种非离子的醇烷氧基化物, 来自 Olin Chemical Corp.。

按上述通用方法制备本发明第二方面的实施例浓缩组合物, 并列于下表 1B 中。

表 1B: 实施例组合物

	实施例组合物: (%重量)								
组分	Ex. 1B	Ex. 2B	Ex. 3B	Ex. 4B	Ex. 5B	Ex. 6B	Ex. 7B	Ex. 8B	Ex. 9B
Pine Oil 60	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	3.0
Poly Tergent®SL-62	2.6	2.0	2.1	---	4.0	1.6	1.6	---	6.43
异丙醇	---	---	---	15	---	---	---	---	---
BTC-8358	1.5	1.5	1.5	1.5	1.9	2.5	1.2	1.5	1.5
BTC-818	0.6	0.6	0.6	0.6	---	---	0.6	0.6	0.6
Poly Tergent®CS-1	3.0	3.0	3.0	3.0	3.0	3.0	3.0	3.0	3.0
氯化钠	1.7	---	---	---	1.2	---	---	---	---
氯化镁六水合物	---	0.8	---	---	---	---	---	---	---
碳酸氢钠	---	---	2.7	---	---	---	---	---	---
Mackam®DZ	---	---	---	5.3	---	4.8	5.3	7.9	5.3
去离子水	89.6	91.1	89.1	73.6	88.9	87.1	87.3	86.0	80.2

Pine oil 60 为松油制剂, 来自 Glidden Co., 含有约 60 wt % 萜烯醇。

Poly Tergent® CS - 1 为一种多羧基化醇的烷氧基化物 (活性物 50 %), 来自 Olin Chemical Corp.。

BTC - 8358 为一种氯化烷基苄基二甲基铵 (活性物 80 %), 来自 Stepan Chemical Co.。

BTC - 818 为一种氯化二烷基二甲基铵 (活性物 50 %), 来自 Stepan Chemical Co.。

Mackam® DZ 是可可酰胺基丙基甜菜碱 (活性物 30 %), 来自 McIntyre Group Ltd.。

Poly Tergent® SL - 62 为一种非离子的醇烷氧基化物, 来自 Olin Chemical Corp.。

按下列通用方法制备本发明第三方面的实施例组合物以及现有技术的对照组合物。

依序将下列组分加到一适当大小的容器中：水、松油、非离子表面活性剂、其它表面活性剂、松油增容剂，和如果存在的 BTC-8358®，一种季铵化合物制剂。所有组分均在室温（约 20℃）下加入，用磁力搅拌器使组分混合。搅拌通常要维持约 2 分钟至约 5 分钟，直至形成均匀色泽和均匀透明或半透明的组合物。各组合物显示以下物理性能：外观透明，浅至中度黄琥珀色，和明显的松油香味。这些实施例组合物均易于倾倒，并保持很好的混合性能，证明有优良的贮藏稳定性。

实施例组合物的精确组成列于表 1C 中，其中下列各组合物中的值为组合物中各组分的重量百分含量。

表 1C: 组合物					
	Copm. 1	Copm. 2	Ex. 1C	Ex. 2C	Ex. 3C
组分					
Pine Oil 60	8	4	4	4	4.1
Neodol 91-2.5	—	—	4	4.1	4.1
Neodol 23-6.5	4	4	4	9.0	6.3
BTC-8358	1.87	1.87	1.87	—	—
Mackam™DZ	—	—	—	—	5.2
异丙醇 (100%)	23.8	6.8	9.6	15.0	15.0
去离子水	62.32	83.32	76.52	62.32	83.32

Pine Oil 60 为一种松油制剂，来自 Glidco Organics Corp., Jacksonville, FL.。

BTC-8358 为一种氯化烷基苄基二甲基铵（活性物 80%），来自 Stepan Chemical Co.。

Neodol® 91-2.5 为一种非离子表面活性剂组合物，基料为浊点 < 20℃ 的直链醇乙氧基化物，来自 Shell Chemical Co., Houston TX。

Neodol® 23-6.5 为一种非离子表面活性剂组合物，基料为浊点 < 20℃ 的直链醇乙氧基化物，来自 Shell Chemical Co., Houston TX。

Mackam™ DZ 为一种含可可酰胺基丙基甜菜碱的表面活性剂组合物。

以表 1C 作参考, 标记有“Comp. 1”和“Comp. 2”的组合物指不含浊点低于 20℃的非离子表面活性剂的说明性组合物, 标记有“Ex. 1C”, “Ex. 2C”, 和“Ex. 3C”的组合物为显示本发明起霜特征的组合物, 并被认为包含在本发明的范围之内。各组合物均为半透明的并且颜色变化不大。

为了使表 1C 组合物变透明, 需要确定增溶剂——异丙醇的量, 以提供一种典型浓缩组合物所需的有机溶剂/相溶剂用量的有用的指示。加在各组合物中的异丙醇(100%)的重量百分比在表 1C 中也有显示。

制备本发明第三方面的另一种组合物, 其中不含松油, 但其中单独的起霜剂为浊点低于 20℃的非离子表面活性剂, 列于下列表 1D 中:

表 1D: 组合物	
组分	重量百分比
Neodol®91-2.5	5.66
Neodol®91-8	5.66
Dowanol®PM	5.66
去离子水	83.02

Neodol® 91-2.5 为一种基于浊点 < 20℃的直链醇乙氧基化物的非离子表面活性剂组合物, 其来自 Shell Chemical Co., Houston TX.

Neodol® 91-8 为一种基于直链醇乙氧基化物的非离子表面活性剂组合物, 来自 Shell Chemical Co., Houston TX.

Dowanol® PM 为一种丙二醇甲醚, 来自 Dow Chemical Co., Midland, Michigan.

虽然表 1D 中的组合物不含任何松油, 但当在室温下用较大体积水按比例组合物: 水为 1:64 稀释时可观察到明显的起霜。组合物中不含松油。

实施例组合物的评价:

采用各实施例组合物制备浓度和典型稀释程度为常规用于商业/家庭的清洁和/或消毒组合物所要求的稀水溶液形式。把 1 重量份表 1 的各实施例组合物加到 63 重量份 20℃、有时为 40℃的自来水(1:64 重量稀释率)

中，可方便地制备这些水稀释液。

在每种情况中，实施例组合物加到水中均伴随有从透明变为半透明云状、白色状的水的外观改变。

制备水稀释液，评价作为水稀释液浊度及浊化性能指标的透光程度。对某些水稀释液也作评价以确定其抗菌效能。以对照样水的透光率作为 100%，透光率评价的结果按光透过某一特定水稀释液的样品的百分率计算。把 5g 某一特定实施例组合物与 315g 自来水（硬度约为 10ppm）混合进行测定，接着把样品混合 60 秒，并把 Brinkman model PC801 浸入式探头比色计设定在波长 620nm 用以测量各样品，在波长 620nm 处测定透光率。测试在 20℃、有时在 40℃的各组合物的样品，并用对照样品（纯自来水）把透光率校至 100%，下列表 2A，2B 和 2C（分别相对应于表 1A、1B 和 1C 的组合物）列出的所得测定值提供了一经验性评估，用百分透过率（“%”）报告水稀释液的透明程度，其中 0% 代表完全不透明而 100% 为上述的水样的透明度。因此，指示有低透光率值的结果鉴别出显示所需的指示所需起霜性能的膨胀或云状外观的样品。

表 2A: 表 1A 组合物的测试结果	
	起霜
实施例组合物的稀释液	20℃的透射率
Ex. 1A	9.2%
Ex. 2A	9.7%
Ex. 3A	19.7%

表 2B: 表 1B 组合物的测试结果		
	起霜	
实施例组合物的稀释液	20℃的透射率	40℃的透射率
Ex. 1B	13.0%	10.4%
Ex. 2B	10.0%	8.2%
Ex. 3B	11.1%	8.7%
Ex. 4B	15.8%	13.1%
Ex. 5B	53.7%	8.6%
Ex. 6B	15.4%	7.8%
Ex. 7B	71.8%	14.8%
Ex. 8B	35.6%	100.2%
Ex. 9B	17.2%	22.9%

表 2C: 测试结果-透光率					
组合物:	Comp. 1	Comp. 2	Ex. 1C	Ex. 2C	Ex. 3C
透光率:					
20℃%T	60.5	99.4	35.5	21.9	26.8
40℃%T	34.2	97.2	37.1	28.1	37.9

由上可见, 尽管在组合物中含有少量或不含松油, 本发明的组合物仍提供了优良的起霜性能。在某些组合物中, 与现有技术中松油清洁组合物相比, 不加松油, 或用量减少也大大降低了松油增溶剂的用量; 多数这些添加剂被认为是有害的 VOC 并且希望其应用受限。

从上述所报告的结果可看出, 示例性组合物具有作为清洁组合物所应有的好的起霜性能, 但是其浓缩组合物基本上透明。

也对某些制成的组合物的抗菌性能作了抗两种代表性细菌, 猪霍乱沙门氏菌 (*Salmonella choleraesuis*) 和金黄色葡萄球菌 (*Staphylococcus aureus*) 的评价。如本领域已知的那样, 这两种细菌都是常见的并且在清洁存在这些细菌的环境时需将其清除或杀死。

通常按基于 AOAC 官方分析方法 (official Methods of Analysis) 之方法 (Procedures) 955.14 “抗猪沙门氏菌之杀菌剂的测试 (Testing

disinfectants against Salmonella Choleraesuis)” 和方法 (Procedures) 955. 15 “抗金黄色葡萄球菌之杀菌剂的测试 (Testing disinfectants against Staphylococcus Aureus)” (第 15 版, 1990, 135-137 页, 使用稀释法) 的标准化 AOAC Use-Dilution 测试法评价实施例制成的组合物的抗菌能力。表 3 所报告的结果指在 20℃暴露 10 分钟细菌仍然存活的样品试管数与总试管数的比例, 采用表 1B 实施例组合物的样品用以评价其杀菌性能。

表 3		
	抗菌效能	
实施例组合物的稀释液	金黄色葡萄球菌	猪霍乱沙门氏菌
Ex. 5B	1/60	1/60
Ex. 6B	1/60	1/60
Ex. 7B	0/30	0/30

从上述所报道的结果可以看出, 实施例组合物具有好的起霜性能并且所测试的组合物也显示好的杀菌剂性能。

通常在本发明的范围内, 特别是相应于本发明第一和第二方面的含有有效量上述季铵阳离子表面活性剂的和 / 或含上述杀菌活性剂如酚性组合物的组合物应能提供有杀菌活性的组合物。