

[19]中华人民共和国国家知识产权局

[51]Int. Cl⁶

C11D 1/90

C11D 1/94 C11D 3/44

[12] 发明专利申请公开说明书

[21] 申请号 96199914.4

[43]公开日 1999年2月24日

[11]公开号 CN 1209162A

[22]申请日 96.12.6 [21]申请号 96199914.4

[30]优先权

[32]95.12.18 [33]EP [31]95870133.6

[86]国际申请 PCT/US96/19402 96.12.6

[87]国际公布 WO97/22679 英 97.6.26

[85]进入国家阶段日期 98.8.7

[71]申请人 普罗格特-甘布尔公司

地址 美国俄亥俄州

[72]发明人 M·F·T·埃弗斯 R·M·罗马诺

[74]专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司

代理人 马崇德 杨厚昌

权利要求书 1 页 说明书 13 页 附图页数 0 页

[54]发明名称 用于清洗精致表面的清洗组合物和方法

[57]摘要

本发明公开了适用于安全清洗精致表面,即大理石和上漆表面例如上漆木质地板的组合物。本发明公开的组合物包含至少一种阴离子表面活性剂,该组合物没有强的助洗剂,其被配制成 pH 在温和的酸性至温和的碱性范围,并且其包含一定量的正二价离子,其量能饱和组合物中的阴离子表面活性剂。

权 利 要 求 书

1. 一种液体清洗组合物，其包含至少一种阴离子表面活性剂，该组合物没有强的助洗剂，其被配制成 pH 在温和的酸性至温和的碱性范围，并且其包含一定量的正二价离子，其量能饱和存在于组合物中的阴离子表面活性剂。

2. 根据权利要求 1 的组合物，其被配制为 pH 在 6 至 9 的范围，优选 6.5 至 8，最优选 6.5 至 7.5。

3. 根据任一前述权利要求的组合物，其包含为总组合物重量 0.1% 至 30%，优选 0.1% 至 20%，最优选 0.1% 至 10% 的所说的阴离子表面活性剂。

4. 根据任一前述权利要求的组合物，其中所说的组合物还包括非离子辅助表面活性剂。

5. 根据任一前述权利要求的组合物，其中所说的正二价离子最优选是 Mg^{2+} 、 Ca^{2+} ，或它们的混合物。

6. 根据任一前述权利要求的组合物，其还包含有效量的式 $XHCO_3$ 碳酸盐，其中 X 是碱金属或铵离子。

7. 一种清洗大理石或上漆表面的方法，其中将有效量的根据任一前述权利要求的组合物施用到所说的大理石或上漆表面上，和任选地除去所说的组合物。

说明书

用于清洗精致表面的清洗组合物和方法

技术领域

5 本发明涉及硬表面清洗组合物。本发明的组合物特别设计用于安全清洗大理石、上涂料和上漆的表面，特别是上漆和上涂料的木质表面。

发明背景

10 在现有技术中已公开了多种硬表面清洗组合物。大多数这些组合物仅涉及对于多种污渍和在多种条件下的性能。并且大多数硬表面是相当耐久的，一般不用关心这些表面可能被清洗组合物永久地损坏。

然而，当配制用于清洗大理石和上漆的表面的清洗组合物时，它们是两类需要特别的注意的表面。事实上，大理石主要由碳酸钙组成，因此它与酸性的和/或包含助洗剂的清洗组合物不相容。实际上，
15 酸会“溶解”大理石，而助洗剂其功能具体是结合存在于水和脏颗粒中的离子，其还会结合大理石中的钙，由此将表面从非常有光泽变为黯淡，这造成的表面不平整，降低了表面的反射度。我们还发现，所配制的为中性 pH 和含有阴离子表面活性剂的清洗产品也损坏大理石，这可能是由于阴离子表面活性剂也会结合如上述的大理石中的
20 钙。因此配制无阴离子表面活性剂的碱性组合物在目前的情况下似乎是需要。

然而，这种碱性组合物的配方不适应清洗上漆和上涂料的表面，例如上涂料的金属表面，或上漆和上涂料的木质表面例如上漆的木质地板。这里使用的油漆一般由聚胺酯或聚丙烯酸酯或两者的混合物配
25 成，而涂料主要是加了颜料的聚丙烯酸酯、聚乙烯基乙酸酯或醇酸树脂。事实上，这种表面会被碱性永久损坏。具体说，碱性会损坏油漆，因此使得上漆的表面出现黯淡的外观或改变颜色。这看起来似乎配制适于清洗大理石和上漆这两种表面的清洗组合物受到了所需要的不相容 pH 的阻碍。

30 另外，不存在阴离子表面活性剂，这是大理石防腐的需要，这与全面良好的清洗性能，具体说与污垢的溶解/油脂的乳化清洗性能多少有些不相容。

因此本发明的目的是配制一种液体组合物，其适用于，即安全地清洗大理石和上漆表面，该液体组合物包含阴离子表面活性剂，以便提供好的清洗性能，特别是能很好地除去油脂。

5 根据该目的，我们配制了一种液体组合物，其包含至少一种阴离子表面活性剂，该组合物没有强的助洗剂，其被配制成 pH 在温和的酸性至温和的碱性范围，并且其包含一定量的正二价离子，以便饱和组合物中的阴离子表面活性剂。

事实上，我们发现在本发明组合物中，温和的酸性至温和的碱性 pH 既不损坏大理石也不损坏油漆。另外，用于阴离子表面活性剂的饱和量的正二价离子防止对大理石的损坏，同时还使阴离子表面活性剂完成其清洗作用。

据说用于精致表面的清洗组合物描述在 EP511091, CN1055198 (标题) 和 CN1032360 (标题) 中。

发明概述

15 本发明涉及一种液体清洗组合物，其包含至少一种阴离子表面活性剂，该组合物没有强的助洗剂，其被配制成 pH 在温和的酸性至温和的碱性范围，并且其包含一定量的正二价离子，其量能饱和组合物中的阴离子表面活性剂。

20 本发明还涉及一种清洗大理石或上漆表面的方法，其中将有效量所说的组合物用于清洗所说的大理石或上漆的表面，并除去所说的组合物。

发明详述

25 本发明组合物是液体组合物。它们一般是含水的，并且一般包含为总组合物重量的 10% 至 99%，优选 15% 至 95%，最优选 30% 至 92% 的水。

阴离子表面活性剂

30 作为第一个必要的特征，本发明组合物包含清洗需要的至少一种阴离子表面活性剂。用于本发明中适合的阴离子表面活性剂包括皂的盐（包括例如钠、钾、铵和取代的铵盐例如单、二和三乙醇胺盐）、 $C_9 - C_{20}$ 直链烷基苯磺酸盐、 $C_8 - C_{22}$ 伯或仲烷烃磺酸盐、 $C_8 - C_{24}$ 烯烃磺酸盐、通过磺化碱土金属柠檬酸盐的热解产物制得的磺化的多羧酸，例如在英国专利说明书 No. 1,082,179 中所描述的， $C_8 - C_{24}$ 烷基聚乙

二醇醚硫酸盐(含有多至 10 摩尔环氧乙烷); 烷基甘油磺酸盐、脂肪酰基甘油磺酸盐、脂肪油酰基甘油硫酸盐、烷基酚环氧乙烷醚硫酸盐、石蜡烃磺酸盐、烷基膦酸盐、羟乙磺酸盐例如酰基羟乙磺酸盐、N-酰基牛磺酸盐、烷基琥珀酰胺酸盐和磺基琥珀酸盐、磺基琥珀酸单酯(特别是饱和和不饱和的 $C_{12}-C_{18}$ 单酯)和磺基琥珀酸二酯(特别是饱和和不饱和的 C_6-C_{12} 二酯)、酰基肌氨酸盐、烷基多糖的硫酸盐例如烷基聚葡萄糖苷硫酸盐(非离子性的非硫酸化的化合物, 在下文中描述)、和烷基聚乙氧基羧酸盐例如那些具有式 $RO(CH_2CH_2O)_kCH_2COO^-M^+$ 的盐, 其中 R 是 C_8 至 C_{22} 的烷基, k 为 0 至 10 的整数, M 是形成可溶性盐的阳离子。树脂酸和氢化树脂酸也是适用的, 例如松香、氢化松香, 以及存在于松浆油或由松浆油衍生的树脂酸和氢化树脂酸。另外的例子描述在“表面活性剂和洗涤剂”(第 I 和 II 卷, 由 Schwartz, Perry 及 Berch 编著)书中。还适合用于本发明的阴离子表面活性剂包括烷基酯磺酸盐表面活性剂, 即按照“美国油化学会志(The Journal of the American Oil Chemists Society)”, 52 (1975), 第 323-329 页的方法用气态 SO_3 磺化的 C_8-C_{20} 羧酸(即脂肪酸)的直链酯。适合的原料包括天然的脂肪酸物质如由牛油、棕榈油等衍生的物质。

还适合用于本发明的阴离子表面活性剂是本文中的烷基硫酸盐表面活性剂, 其是式 $ROSO_3M$ 的水溶性盐或酸, 其中 R 优选是 $C_{10}-C_{24}$ 直链或支链烷基, 优选具有 $C_{10}-C_{20}$ 烷基部分的烷基或羟烷基, 更优选 $C_{12}-C_{18}$ 烷基或羟烷基, M 是 H 或阳离子, 例如碱金属阳离子(例如钠、钾、锂), 或铵或取代铵(例如甲基、二甲基和三甲基铵阳离子和季铵阳离子例如四甲基铵和二甲基哌啶鎓阳离子, 以及那些由烷基胺例如乙胺、二乙胺、三乙胺和其混合物衍生的季铵阳离子等)。

还适合用于本发明的阴离子表面活性剂是本文中的烷基烷氧基化硫酸盐表面活性剂, 其是式 $RO(A)_mSO_3M$ 的水溶性盐或酸, 其中 R 是未取代的 $C_{10}-C_{24}$ 烷基或具有 $C_{10}-C_{24}$ 烷基部分的羟烷基, 优选 $C_{12}-C_{20}$ 烷基或羟烷基, 更优选 $C_{12}-C_{18}$ 烷基或羟烷基, A 是乙氧基或丙氧基单元, m 值大于 0, 一般在约 0.5 至约 6 之间, 更优选在约 0.5 至约 3 之间, M 是 H 或阳离子, 其可以是例如金属阳离子(例如钠、钾、锂、

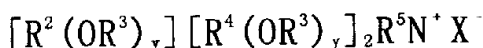
钙、镁等)、铵或取代的铵阳离子。烷基乙氧基化硫酸盐以及烷基丙氧基化硫酸盐是本文期望的。取代铵阳离子的具体实例包括甲基、二甲基、三甲基铵阳离子和季铵阳离子例如四甲基铵和二甲基吡啶鎓阳离子, 以及那些由烷基胺例如乙胺、二乙胺、三乙胺和其混合物衍生的阳离子等。许多这种表面活性剂也一般地公开在 1975 年 12 月 30 日授予 Laughlin 等人的美国专利 3,929,678, 第 23 栏 58 行至 29 栏 23 行中(本文引用作参考)。

本发明组合物包含为总组合物重量 0.1% 至 30% (重量) 所说的阴离子表面活性剂或其混合物, 优选 0.5% 至 15%, 最优选 0.5% 至 5%。

任选的辅助表面活性剂

本发明组合物可包含另外的非阴离子表面活性剂。适合的这种辅助表面活性剂包括非离子、阳离子和两性表面活性剂。

适合用于本发明组合物中的阳离子洗涤表面活性剂是那些具有长链烷基的表面活性剂。这种阳离子型表面活性剂的实例包括铵盐表面活性剂例如烷基二甲基卤化铵, 以及具有下式的那些表面活性剂:



其中 R^2 是在其烷基链中含有约 8 至约 18 个碳原子的烷基或烷基苄基, 每个 R^3 选自 $-CH_2CH_2-$ 、 $-CH_2CH(CH_3)-$ 、 $-CH_2CH(CH_2OH)-$ 、 $-CH_2CH_2CH_2-$ 和其混合物; 每个 R^4 选自 C_1-C_4 烷基、 C_1-C_4 羟烷基、由连接两个 R^4 基团形成的苄基环结构、 $-CH_2CHOH-CHOHCO-R^6-CHOHCH_2OH$, 其中 R^6 是分子量小于约 1000 的任何己糖或己糖聚合物, 以及当 y 不为 0 时 R^6 是氢; R^5 是与 R^4 相同的基团, 或者是烷基链, 其中 R^2 加 R^5 的碳原子总数不多于约 18; 每个 y 是 0 至约 10, 并且 y 值总和为 0 至约 15; x 是任何一种相容的阴离子。

本发明有用的其它阳离子表面活性剂还描述在 1980 年 10 月 14 日授予的 Cambre 的美国专利 4,228,044 中, 该文献在本文引用作参考。

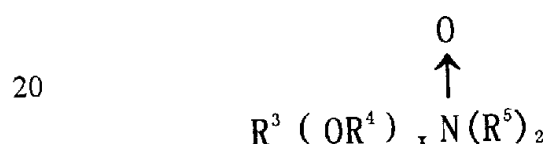
两性表面活性剂也适用于本发明组合物中。这些表面活性剂可广义地被描述为仲或叔胺的脂肪族衍生物, 或者杂环仲和叔胺的脂肪族衍生物, 其中脂族基可以是直链或支链的。脂族取代基之一含有至少

约 8 个碳原子，一般约 8 至约 18 个碳原子，并且至少有一个含有阴离子增溶于水的基团，例如羧基、磺酸根、硫酸根。有关两性表面活性剂的实例参见 1975 年 12 月 30 日授予 Laughlin 等的美国专利 3,929,678，第 19 栏 18-35 行（本文引用作参考）。

5 两性离子表面活性剂也适用于本发明组合物中。这些表面活性剂可广义地被描述为仲和叔胺的衍生物、杂环仲和叔胺的衍生物，或季铵、季磷或叔钨化合物的衍生物。有关两性离子表面活性剂的实例参见 1975 年 12 月 30 日授予 Laughlin 等的美国专利 3,929,678，第 19 栏 38 行至 22 栏 48 行（本文引用作参考）。

10 半极性非离子表面活性剂是特殊的一类非离子表面活性剂，其包括水溶性氧化胺，其包含一个约 10 至约 18 个碳原子的烷基部分和 2 个选自含有约 1 至约 3 个碳原子的烷基和羟烷基的部分；水溶性氧化磷，其包含一个约 10 至约 18 个碳原子的烷基部分和 2 个选自含有约 1 至约 3 个碳原子的烷基和羟烷基的部分；和水溶性亚砷，其包含一个
15 约 10 至约 18 个碳原子的烷基部分和一个选自含有约 1 至约 3 个碳原子的烷基和羟烷基的部分。

半极性非离子洗涤表面活性剂包括具有下式的氧化胺表面活性剂：



其中 R^3 是含有约 8 至约 22 个碳原子的烷基、羟烷基或烷基苯基、或它们的混合物； R^4 是含有约 2 至约 3 个碳原子的亚烷基或羟亚烷基或它们的混合物； x 为 0 至约 3；每个 R^5 是含有约 1 至约 3
25 个碳原子的烷基或羟烷基或含有约 1 至约 3 个环氧乙烷基团的聚环氧乙烷基团。 R^5 基团可彼此连接，例如通过氧或氮原子连接形成环状结构。

这些氧化胺表面活性剂特别包括 C_{10} - C_{18} 烷基二甲基氧化胺和 C_8 - C_{12} 烷氧乙基二羟乙基氧化胺。

30 用于本发明优选的辅助表面活性剂是非离子表面活性剂。本发明适合的非离子表面活性剂包括烷基酚的聚环氧乙烷、聚环氧丙烷和聚环氧丁烷的缩合产物，其中优选的是聚环氧乙烷的缩合物。这些化合

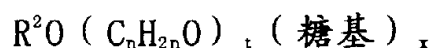
物包括具有含约 6 至约 14 个碳原子，优选约 8 至约 14 个碳原子并为直链或支链构型的烷基的烷基酚与氧化烯的缩合产物。在优选的实施方案中，每摩尔烷基酚中存在的环氧乙烷的量等于约 5 至约 25 摩尔，更优选约 3 至约 15 摩尔。商业上可购得的这种类型的非离子表面活性剂包括 Igepal™ CO-630，是由 GAF Corporation 出售的；和 Triton™ X-45, X-114, X-100 和 X-102，它们都是由 Rohm&Haas 公司出售的。这些表面活性剂通常称为烷基酚烷氧基化物（例如烷基酚乙氧基化物）。

伯和仲脂肪醇与约 1 至约 25 摩尔环氧乙烷的缩合产物也适用于本发明。脂肪醇的烷基链既可以是直链的也可以是支链的，可以是伯醇或仲醇，并一般含有约 8 至约 22 个碳原子。优选的是醇的缩合产物，其中醇的烷基含有约 8 至约 20 个碳原子，更优选约 10 至约 18 个碳原子，并且每摩尔醇与约 2 至约 10 摩尔环氧乙烷缩合。商业上可购得的这种类型的非离子表面活性剂的实例包括 Tergitol™ 15-S-9 (C₁₁-C₁₅ 直链醇与 9 摩尔环氧乙烷的缩合产物)、Tergitol™ 24-L-6 NMW (C₁₂-C₁₄ 伯醇与 6 摩尔环氧乙烷的缩合产物，并具有很窄的分子量分布)，两种均由 Union Carbide Corporation 出售；还有 Shell Chemical Company 出售的 Neodol™ 45-9 (C₁₄-C₁₅ 直链醇与 9 摩尔环氧乙烷的缩合产物)，Neodol™ 23-6.5 (C₁₂-C₁₃ 直链醇与 6.5 摩尔环氧乙烷的缩合产物)，Neodol™ 45-7 (C₁₄-C₁₅ 直链醇与 7 摩尔环氧乙烷的缩合产物)，Neodol™ 45-4 (C₁₄-C₁₅ 直链醇与 4 摩尔环氧乙烷的缩合产物)；和 Kyro™ EOB。

还适合用作附加非离子表面活性剂的是在 1986 年 1 月 21 日颁发给 Llenado 的美国专利 4,565,647 中公开的烷基多糖，其具有约 6 至约 30 个碳原子，优选约 10 至约 16 个碳原子的疏水基团和多糖例如多苷亲水基团，该亲水基团含有约 1.3 至约 10，优选约 1.3 至约 3，最优选约 1.3 至约 2.7 个糖单元。可以使用任何含有 5 或 6 个碳原子的还原糖，例如葡萄糖、半乳糖，可用半乳糖基部分取代糖基部分（疏水基任选地连接在 2-、3-、4-等位置上，从而得到与葡萄糖苷或半乳糖苷相反的葡萄糖或半乳糖）。糖间键可以是例如在前一个糖单元的 2-、3-、4-和/或 6-位与另一个糖单元的一个位置之间。

任选但较不优选的是聚氧化烯链可以连接疏水部分和多糖部分。优选的氧化烯是环氧乙烷。典型的疏水基包括含有约 8 至约 18, 优选约 10 至约 16 个碳原子的饱和或未饱和的支链或非支链的烷基。优选, 烷基可含有多至约 3 个羟基和/或聚氧化烯链可含有多至约 10 个, 优选低于 5 个烯化氧部分。适合的烷基多糖是辛基、壬基、癸基、十一烷基、十二烷基、十三烷基、十四烷基、十五烷基、十六烷基、十七烷基和十八烷基的二、三、四、五和六葡萄糖苷、半乳糖苷、乳糖苷、葡萄糖、果糖苷、果糖和/或半乳糖。适合的混合物包括椰子油烷基的二、三、四和五葡萄糖苷和牛油烷基四、五和六葡萄糖苷。

优选的烷基聚葡萄糖苷具有下式:



其中 R^2 选自烷基、烷基苯基、羟烷基、羟烷基苯基和其混合物, 其中烷基含有约 10 至约 18 个碳原子, 优选约 12 至约 14 个碳原子; n 是 2 或 3, 优选 2; t 是 0 至约 10, 优选 0; x 是约 1.3 至约 10, 优选约 1.3 至约 3, 最优选约 1.3 至约 2.7。糖基优选是由葡萄糖衍生的。为制备这些化合物, 首先制得醇或烷基聚乙氧基醇, 然后与葡萄糖或葡萄糖源反应形成葡萄糖苷(在 1 位连接)。然后另外的糖基单元可在其 1 位与前一个糖基单元的 2-、3-、4-和/或 6-位之间连接, 优选主要在 2 位之间连接。

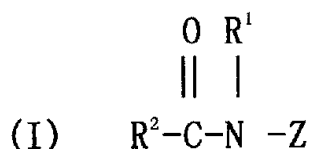
环氧乙烷与通过环氧丙烷与丙二醇缩合形成的疏水基的缩合产物虽然不是优选的, 但也适合用于本发明。这些化合物的疏水部分优选具有约 1500 至约 1800 的分子量, 并表现出水不溶解性。往该疏水部分上加成聚氧乙烯部分倾向于增加总体分子的水溶解性, 并且产物的液体特征被维持到聚氧乙烯的含量为缩合产物总重量的约 50% 这一点处, 这相当于与多至约 40 摩尔环氧乙烷缩合。这种类型化合物的实例包括一些商业上可购得的 Pluronic™ 表面活性剂, 它由 BASF 出售。

不是优选的, 但适合用作本发明非离子表面活性剂的是环氧乙烷与由环氧丙烷和乙二胺反应得到的产物的缩合产物。这些产物的疏水部分由乙二胺与过量的环氧丙烷的反应产物构成, 并且一般具有约 2500 至约 3000 的分子量。该疏水部分与环氧乙烷缩合到这种程度,

即缩合产物含有约 40% 至约 80% (重量) 聚氧乙烯, 并且具有约 5000 至约 11000 的分子量。这种类型非离子表面活性剂的实例包括一些商业上可购得的 Tetronic™ 化合物, 由 BASF 出售。

其它用于本发明适合的非离子表面活性剂包括以下结构式的多

5 羟基脂肪酸酰胺:



其中: R^1 为氢, C_1 - C_4 烷基, 2-羟乙基, 2-羟丙基, 或其混合物, 10 优选 C_1 - C_4 烷基, 更优选 C_1 或 C_2 烷基, 最优选 C_1 烷基 (即甲基); R^2 为 C_5 - C_{31} 烷基部分, 优选直链 C_7 - C_{19} 烷基或烯基, 更优选直链 C_9 - C_{17} 烷基或烯基, 最优选直链 C_{11} - C_{17} 烷基或烯基或其混合物; 和 Z 为具有至少 3 个直接连接在直链烷基链上的羟基的多羟基烷基部分, 或其烷氧基化 (优选乙氧基化或丙氧基化) 衍生物。 Z 优选在还原胺化 15 反应中由还原糖衍生得到; 更优选 Z 为糖基部分。适宜的还原糖包括葡萄糖, 果糖, 麦芽糖, 乳糖, 半乳糖, 甘露糖和木糖。作为原料, 可以使用高葡萄糖玉米糖浆和以上所列的各个糖。由这些玉米糖浆可得到糖组分 Z 的混合物。应当认识到这里绝对没有打算排除其它适宜的原料。 Z 优选选自 $-\text{CH}_2(\text{CHOH})_n-\text{CH}_2\text{OH}$, $-\text{CH}(\text{CH}_2\text{OH})(\text{CHOH})_{n-1}-\text{CH}_2\text{OH}$, $-\text{CH}_2-(\text{CHOH})_2(\text{CHOR}')(\text{CHOH})-\text{CH}_2\text{OH}$, 20 其中, n 为 3 至 5 的整数, 包括 3 和 5, R' 是 H 或环状的或脂族的单糖化物, 和其烷氧基化衍生物。最优选的是 n 为 4 的糖基, 具体是 $-\text{CH}_2-(\text{CHOH})_4-\text{CH}_2\text{OH}$ 。

在式 (I) 中, R^1 可以是例如 N-甲基、N-乙基、N-丙基、N-异丙基、 25 N-丁基、N-2-羟乙基或 N-2-羟丙基。

$\text{R}^2-\text{CO}-\text{N}<$ 可以是例如椰子油酰胺、硬脂酰胺、油酰胺、月桂酰胺、肉豆蔻酰胺、癸酰胺、棕榈酰胺、牛油酰胺等。

Z 可以是 1-脱氧葡萄糖基、2-脱氧果糖基、1-脱氧麦芽糖基、1-脱氧乳糖基、1-脱氧半乳糖基、1-脱氧甘露糖基、1-脱氧麦芽 30 三糖基等。

优选的用作本发明非离子表面活性剂的是烷基酚的聚环氧乙烷缩合物、伯和仲脂肪醇与约 1 至约 25 摩尔环氧乙烷的缩合产物、烷

基多糖和其混合物。最优选的是具有 3 至 15 个乙氧基的 $C_8 - C_{14}$ 烷基酚乙氧基化物和具有 2 至 10 个乙氧基的 $C_8 - C_{18}$ (优选平均 C_{10}) 醇乙氧基化物和其混合物。用于本发明优选的辅助表面活性剂是非离子表面活性剂, 这因为它们对油脂的清洗作用。

- 5 本发明组合物可包含为总组合物重量 0.2% 至 90% 所说的辅助表面活性剂或它们的混合物, 优选 1% 至 50%, 最优选 2% 至 20%。

正二价离子

- 作为第二个必要组分, 本发明组合物包含一定量的正二价离子, 其量能饱和组合物中存在的阴离子表面活性剂。“饱和”在这里的意思是应当有足够的正二价离子, 以基本上结合所有存在于组合物中的阴离子表面活性剂, 即阴离子表面活性剂的负电荷, 即至少 75% 阴离子表面活性剂, 优选至少 80%, 最优选至少 90% 或所有的阴离子表面活性剂。不同种类的阴离子表面活性剂每摩尔表面活性剂具有不同数目的阴离子。因此, 对于 100% 饱和度, 如果 X 是组合物中存在的每摩尔阴离子的负电荷数目, 那么本发明组合物包含的正二价离子与阴离子表面活性剂的摩尔比为至少 X:2。对于本发明目的和本文中需要的正二价离子的量而言, 阴离子表面活性剂的阴离子是否是质子化的或非质子化的形式不是关键的。

- 用于本发明中适合的正二价离子包括 Mg^{2+} 、 Ba^{2+} 、 Fe^{2+} 、 Ca^{2+} 、 Zn^{2+} 和 Ni^{2+} 。最优选的是 Mg^{2+} 和 Ca^{2+} , 或它们的混合物。该离子可以任何形式加入组合物中。就镁而言, 已发现 $MgCl_2$ 在商业上引人注目。然而, $MgSO_4$ 和 $MgNO_3$ 也是本发明组合物适合的 Mg 离子源。不受理论的制约, 我们推测这里的离子以某种方式防止了助洗剂结合大理石中的钙, 而没有妨碍助洗剂完成其清洗操作。在另一实施方案中, 在将其加入组合物中之前可预先制得阴离子表面活性剂和二价正离子的盐。

pH

- 作为第三个必要的特征, 本发明组合物被配制为温和的酸性至温和的碱性 pH。因此, 本发明组合物优选 pH 在 6 至 9 之间, 更优选在 6.5 至 8 之间, 最优选在 6.5 至 7.5 之间。在更低的 pH 下, 组合物会损坏大理石, 而在更高的 pH 下, 它会损坏油漆。有趣的是, 在缺少饱和离子的情况下, 本发明组合物被配制成甚至在中性的 pH 下也

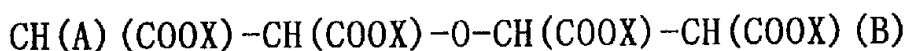
会观察到对大理石的损坏。本发明组合物的 pH 可用本领域技术人员公知的任何方法调整，例如加入 NaOH、KOH、MEA、TEA、MDEA、K₂CO₃、Na₂CO₃ 等，或加入硫酸、硝酸、盐酸、乙酸等。

没有强的助洗剂

5 必要的是本发明组合物没有强的助洗剂。强助洗剂这里的意思是以下描述的多羧酸盐和聚磷酸盐：

本发明排除的强多羧酸盐助洗剂是有机的多羧酸盐，其在 25℃ /0.1M 离子强度下测定，最高 LogKa 是在 3 至 8 之间；在 25℃ /0.1M 离子强度下测定，LogKCa + LogKMg 的总和高于 4；在 25℃ /0.1M 离子强度下测定，其中 LogKCa = LogKMg + 2 单位。

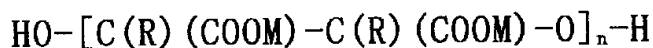
这种多羧酸盐包括柠檬酸盐和下式的络合物：



其中 A 是 H 或 OH；B 是 H 或 -O-CH(COOX)-CH₂(COOX)；X 是 H 或成盐的阳离子。例如在以上通式中，如果 A 和 B 都是 H，则该化合物是氧联二琥珀酸和它的水溶性盐。如果 A 是 OH，B 是 H，则该化合物是酒石酸单琥珀酸 (TMS) 和它的水溶性盐。如果 A 是 H，B 是 -O-CH(COOX)-CH₂(COOX)，则该化合物是酒石酸二琥珀酸 (TDS) 和它的水溶性盐。这些助洗剂的混合物是本发明特别优选使用的。特别是 TMS 至 TDS，这些助洗剂公开在 1987 年 5 月 5 日授予 Bush 等人的美国专利 4663071 中。

本发明排除的其它醚多羧酸盐包括马来酸酐与亚乙基或乙烯基甲基醚的共聚物，1, 3, 5-三羟基苯-2, 4, 6-三磺酸和羧甲基氧基琥珀酸。

25 本发明排除的其它多羧酸盐助洗剂是以下结构式表示的醚羟基多羧酸盐：



其中 M 是氢或阳离子，其产生的盐是水溶性的，优选是碱金属、铵或取代的铵阳离子，n 是约 2 至约 15 (优选 n 是约 2 至约 10，更优选 n 平均是约 2 至约 4)，每个 R 是相同或不同的，选自氢、C₁-C₄ 烷基或 C₁-C₄ 取代的烷基。

排除的醚多羧酸盐还有环状化合物，特别是脂族环状化合物，例如描述在美国专利 3923679; 3835163; 4158635; 4120874 和 4102903

中的那些，所有这些文献在本文引用作参考，特别是吡啶二羧酸和白屈氨酸(chelidanic acid)。

本发明还排除的多羧酸盐是苯六甲酸、琥珀酸、聚马来酸、苯1,3,5-三羧酸、苯五羧酸和羧甲基氧基琥珀酸和它们的水溶性盐。

5 本发明还排除的羧酸盐助洗剂是公开在1973年3月28日授权的Diehl的美国专利3723322中的羧酸化的碳水化合物，该文献在本文引用作参考。

10 本发明排除的其它羧酸盐是多乙酸的碱金属、铵和取代的铵盐。多乙酸助洗剂盐的实例是乙二胺四乙酸和次氨基三乙酸的钠、钾、锂、铵和取代的铵盐。

本发明排除的其它多羧酸盐是称之为烷基亚氨基乙酸的那些助洗剂，例如甲基亚氨基二乙酸、丙氨酸二乙酸、甲基甘氨酸二乙酸、羟基亚丙基亚氨基二乙酸和其它的烷基亚氨基乙酸助洗剂。

15 还排除在本发明组合物之外的是公开在1986年1月28日授权的Bush的美国专利4566984(本文引用作参考)中的3,3-二羧基-4-氧杂-1,6-己二酸盐和相关的化合物。琥珀酸助洗剂包括C₅-C₂₀烷基琥珀酸和其盐，特别是十二烯基琥珀酸。本发明排除的烷基琥珀酸一般具有通式：R-CH(COOH)CH₂(COOH)，即琥珀酸的衍生物，其中R是烃，例如C₁₀-C₂₀烷基或烯基，或其中R可以被羟基、磺基、次硫酸基或砜取代基取代，所有都如以上专利中描述的。

20 本发明排除的琥珀酸盐助洗剂的具体实例是月桂基琥珀酸盐、肉豆蔻基琥珀酸盐、棕榈基琥珀酸盐、2-十二烯基琥珀酸盐、2-十五烯基琥珀酸盐等。

25 排除的助洗剂的其它实例是羧甲基氧基丙二酸钠和钾、羧甲基氧基琥珀酸钠和钾、顺式环己烷六羧酸钠和钾、顺式环戊烷四羧酸钠和钾、水溶性聚丙烯酸盐和马来酸酐与乙烯基甲基醚或乙烯的共聚物。

30 其它排除的多羧酸盐是公开在1979年3月13日授权的Crutchfield等的美国专利4144226(本文引用作参考)中的聚缩醛羧酸盐。

排除的多羧酸盐助洗剂还公开在1967年3月7日授权的Diehl的美国专利3308067(本文引用作参考)中。这种物质是脂族羧酸例

如马来酸、衣康酸、中康酸、富马酸、乌头酸、柠康酸和亚甲基丙二酸的均聚物和共聚物的水溶性盐。

本发明排除的聚磷酸盐是聚磷酸（实例是三聚磷酸盐、焦磷酸盐和玻璃状的聚合偏磷酸盐）、磷酸的碱金属、铵和烷醇铵盐。

5 本发明组合物还可包含多种已知的任选组分，包括香料和染料。然而，本发明组合物没有助洗剂并且它们基本上应当没有会破坏油漆的溶剂。

10 本发明特别优选的组合物包含有效量的式 XHCO_3 碳酸盐，其中 X 是碱金属，特别是 K^+ 、 Na^+ 或 NH_4^+ 。事实上，除了刚描述的调节 pH 功效之外，我们发现这些化合物的存在还改善了本发明组合物对精致表面的安全性。不受理论的约制，认为这些化合物与大理石表面的钙反应，在大理石/溶液接触面上形成了不溶性的碳酸钙盐，产生了保护层。除了上述的饱和技术之外，使用这些化合物还提供了对精致表面安全性的协同效果。这些化合物在本发明组合物中的需
15 要量可通过试配法测定，但似乎处于总组合物重量的 0.05% 至 0.4%，优选 0.05% 至 0.1% 范围。然而，在实践中应小心，这是因为我们观察到太大量的 XHCO_3 可能提高对上漆木材表面安全性的损害。

20 本发明还包括清洗大理石或上漆表面的方法。在该方法中，将本文上述有效量的组合物施用到所说的大理石或上漆表面上，和任选地除去所说的组合物。

25 根据被清洗的表面，可使用未稀释的即纯态的，或稀释的本发明组合物。一般地，当用在大表面例如地板上时，本发明组合物可使用稀释的形式，即稀释量是约 0.5% 至 1.5%，这取决于产品的浓度如何。在这种稀释的条件下，本发明组合物被用于所说的表面上，放置干燥，即不需要冲洗。为了除去在这些表面上的顽固污渍，还可将产品以纯态施用于表面上，以更容易得多地除去固结成皮的污物。当用在较小的表面例如可由大理石制成的浴室的墙壁上时，优选以纯态应用该组合物。在纯态应用下，优选该组合物应当被清除，即在被施用
30 清洗后，将它们冲洗掉。

由以下实施例进一步说明本发明。

实施例

按所列比例混合所列组分制备以下组合物。使用纯态的这些组合物清洗大理石，使用稀释的这些组合物清洗上漆的木质地板。观察到有极好的清洗性和表面安全性能。

组分	组合物（重量%）					
实施例编号	1	2	3	4	5	6
NaPS	1.0	3.0	—	—	4.0	3.0
NaLAS	—	—	2.0	—	—	—
NaAE ₂ S	—	—	—	2.0	—	—
R-AE _x	6.0	4.0	5.0	6.0	4.0	4.0
Mg	0.08	0.20	0.13	0.12	—	—
NaHCO ₃	—	0.10	0.11	0.10	—	—
Na ₂ HPO ₄	—	—	—	—	0.2	—
Na ₂ H ₃ P ₃ O ₁₀	—	—	—	—	—	0.15
pH	7.1	7.5	7	7.3	7.4	7.5
水和次要组分	… … … …	… … … …	… … … …	至 100 %	… … … …	… … … …