

[19]中华人民共和国专利局

[51]Int.Cl⁶

C11D 3/34

C11D 17/00 C11D 1/75



[12] 发明专利申请公开说明书

[21] 申请号 96193159.0

[43]公开日 1998 年 5 月 6 日

[11] 公开号 CN 1181105A

[22]申请日 96.12.19

[30]优先权

[32]96.1.3 [33]GB[31]9600030.2

[86]国际申请 PCT/US96/20219 96.12.19

[87]国际公布 WO97/25401 英 97.7.17

[85]进入国家阶段日期 97.10.8

[71]申请人 S·C·约韩逊和逊公司

地址 美国威斯康星

[72]发明人 B·阿达特

[74]专利代理机构 中国国际贸易促进委员会专利商标
事务所

代理人 吴亦华

权利要求书 2 页 说明书 7 页 附图页数 0 页

[54]发明名称 清洗组合物

[57]摘要

一种含水的可形成泡沫的、能稳定储存的石灰清除液体组合物，包括：由氨基磺酸及至少一种有机羧酸组成的混合物，增稠剂和氧化胺表面活性剂。

权 利 要 求 书

1. 一种含水的可形成泡沫的、存储稳定的石灰垢清除液体组合物，包括：

- a. 氨基磺酸和至少一种有机羧酸的混合物；
- b. 增稠剂；
- c. 氧化胺表面活性剂。

2. 根据权利要求 1 中所述的组合物，其中组合物的粘度为 300cps 或更小。

3. 根据权利要求 1 中所述的组合物，其中组合物的粘度在 200 ~ 300cps 之间。

4. 根据权利要求 1 中所述的组合物，其中组合物的粘附参数为 50 ~ 70 %。

5. 根据权利要求 1 中所述的组合物，其中至少一种羧酸是乳酸。

6. 根据权利要求 1 中所述的组合物，其中至少一种羧酸是柠檬酸。

7. 根据权利要求 1 中所述的组合物，其中增稠剂选自丙烯酸乳液聚合物，合成生物聚合胺，鼠李胺，威廉胺和聚氨酯。

8. 根据权利要求 1 中所述组合物，其中氧化胺表面活性剂是一种氧化烷基胺表面活性剂。

9. 根据权利要求 8 中所述的组合物，其中氧化烷基胺表面活性剂是一种氧化 C₁₀ - C₁₆ 烷基二甲基胺。

10. 根据权利要求 9 中所述的组合物，其中氧化烷基胺表面活性剂是氧化月桂基二甲基胺。

11. 根据权利要求 1 中所述的组合物，其中所说的氨基磺酸和至少一种有机羧酸的混合物按协同有效的石灰垢清除效果的量来混合。

12. 一种含水的可形成泡沫的、储存稳定的石灰垢清除液体组合物，包括：

- 5 ~ 20wt% 的一种氨基磺酸和至少一种有机羧酸的混合物；
- 0.001 ~ 5wt% 的增稠剂；



2.0 ~ 8.0wt%的氧化胺表面活性剂，其中组合物的平衡物是去离子水。

13.一种从基质中清除石灰垢的方法，其步骤包括：对一种含石灰垢的基质使用权利要求 1 中所述的组合物；让组合物与基质接触足够的时间以便产生清除效果；从基质中清除组合物。

14. 根据权利要求 13 中所述的从基质中清除石灰垢的方法，其中组合物包括：5 ~ 20wt%的一种氨基磺酸和至少一种有机羧酸的混合物；0.001 ~ 5wt%的增稠剂；2.0 ~ 8.0wt%的氧化胺表面活性剂，其中组合物的平衡物是去离子水。

说明书

清洗组合物

技术领域

本发明涉及尤其用来从表面除去石灰垢的清洗组合物，特别是可分散成泡沫的组合物。

技术背景

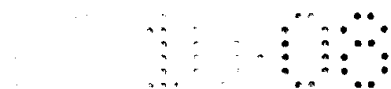
自来水中总是包含一定量的可溶性离子，当水挥发时，这些离子在与水接触的表面上以盐的形式沉积出来。这些盐中包括通常称为石灰垢的碳酸钙。这种石灰垢在与水接触的表面上聚集的现象可以损伤表面并影响龙头或铁制用品的性能。石灰垢在马桶中的聚集在审美观上也是不令满意的，并且进一步导致土壤的沉积和微生物的生长。因此，控制这些石灰垢的聚集是很重要的。

在现有的技术中已公开过许多种石灰垢清除组合物。比如 EP-A-0,589,761 中公开了一种用于浴缸和其它硬表面制品的增稠型酸性含水清洗剂，它可以从这些制品表面清除石灰垢，肥皂乳渣和沾油脂的尘土而不损伤这些表面。

一种这样的参考组合物包括：

- (a)阴离子表面活性剂；
- (b)非离子型表面活性剂；
- (c)其分子量约 1,000,000 ~ 10,000,000 的合成生物聚合胶 (xanthan gum)，比如由 Merck & Co 出售的 Kelzan®T；和
- (d)2 ~ 8 % 的一种由琥珀酸、戊二酸和己二酸按约 1:1:1 组成的混合酸；
- (e)平衡量的水，其中组合物的 PH 值约 1 ~ 4，更优选约 2.7 ~ 3.3,且在室温下用井 2 转子转速 50rpm 时的 Brookfield 粘度约 200 ~ 1000cps。这种参考组合物中不包括氨基磺酸或氧化胺表面活性剂。

EP-A-0,606,712 中公开了一种增稠的缓冲含水酸性组合物。



这种参考组合物中包括柠檬酸和柠檬酸盐，且在组合物中合适的增稠剂包括诸如合成生物聚合胶，聚合物，烷基胺及表面活性剂基增稠剂之类的普通增稠剂以及非离子型表面活性剂和氧化胺表面活性剂。这种参考组合物中不包括氨基磺酸。

EP-A-0,666,304 中公开了一种组合物，包括作为一种首要成分的一种诸如马来酸之类的有机酸。在该参考发明中优选是单独使用马来酸或与诸如氨基磺酸之类的磺酸一起使用。

按照参考发明，组合物中包括作为第二需要的成分的一种表面活性剂或其混合物。这些组合物中所说的表面活性剂的含量低于组合物总重量的1%。这种参考组合物中不包括氧化胺表面活性剂。参考组合物中可选择性地包含增稠剂。

WO-A-94 28108 中涉及到烘箱清洗组合物且不涉及酸性石灰垢清除组合物。

本发明涉及一种能分配成泡沫的石灰垢清除组合物。

在一个方案中，本发明提供了一种可形成泡沫的储存稳定的含水液体石灰垢清除组合物，包括：

- a. 氨基磺酸和至少一种有机羧酸的混合物；
- b. 增稠剂；
- c. 氧化胺表面活性剂。

在另一个方案中，本发明提供了一种使用由以上所述的组合物从一种基质上清除石灰垢的方法。

本发明的范围

这里所涉及的组分都以石灰垢清除组合物的重量百分数给出。

本发明中的组合物包括氨基磺酸和至少一种有机羧酸的混合物。氨基磺酸和至少一种其它酸优选按协同有效的石灰垢清除的量混合。优选地，有机羧酸的分子量为60 ~ 250。更优选地，羧酸是乳酸，柠檬酸，或其它的其羟基位于至少一个酸部分的 α 位的羟基酸。

优选地，酸混合物占含水清洗组合物的5 ~ 20wt%，更优选地是10 ~



20wt%。

本发明中的组合物可通过一个泡沫分配器分散成泡沫。如果组合物在使用中最后的粘度高于 300cps，则用这种方法分散组合物比较困难。这里所说的所有粘度测试都用一个 Brookfield 粘度计在 20℃ 使用 #3 转子在 30rpm 的转速下进行。优选地，最后的粘度范围为 200 ~ 300cps。当本发明中组合物的最大粘度受通过泡沫分配器来分散组合物的需要限制时，一个特别重要的方面是储存稳定性。本发明中的组合物依赖于各组分的复合混合，且在将其投入消费者手中使用前必须将组合物在其最后包装中放置一段较长的时间。储存期间组合物的粘度保持在容许其可通过泡沫分配器来分散的参数之内是很重要的。粘度的长期稳定性主要通过增稠剂的优化含量和类型来决定。本发明中的组合物中可有效使用的增稠剂可从丙烯酸乳液聚合物增稠剂，合成生物聚合胶，鼠李胶 (rhamosan gums)，威廉胶 (welan gums) 和聚氨酯中选择。优选的增稠剂是流变性能变化的合成生物聚合胶。优选地，增稠剂的含量为清除组合物的 0.001 ~ 5wt%。

本发明中的储存稳定的组合物优选地可经室温下储存 6 个月通过泡沫分配器分散成一种泡沫，更优选地是在室温下储存一年之后。优选地，本发明中的储存稳定的组合物经所说的储存后不出现相分离或沉淀，组合物的粘度在所说的储存期间仍保持不变。

通常，泡沫系数 Σ 在 15 ~ 50 之间，更一般地在 20 ~ 30 之间。

应该注意的是，当增稠剂的含量对组合物保持储存稳定起作用时，组合物中特定含量的其它组分的存在可能对组合物的粘度有影响。特别是氧化胺表面活性剂可能对组合物的粘度有影响。

本发明中的石灰垢清除组合物的另一个重要的性质是这种组合物可分散成一种泡沫。

分散成泡沫容许组合物在石灰垢上保持有效长的时间。组合物应该能与石灰垢接触且润湿并浸入石灰垢内足够的时间以便产生清除效果。其后，组合物必须能很容易用水冲洗掉。

因此，所产生的泡沫的质量对于组合物的效力是至关重要的。一种极端是泡沫可能是象空气一样松散的泡沫，而另一种极端是，泡沫可能象奶



油冻一样紧的泡沫。本发明中的组合物理想是产生一种在空气一样松散的泡沫和奶油冻一样紧的泡沫之间的中间情况的泡沫以便具有最大的清除和良好的粘附参数。测定粘附性能时将约 10g 产品喷在一个预称重的重约 200g 的悬挂的平板下面。将平板悬挂 5 分钟后再称重。粘附性由 5 分钟后平板上剩余的产品的量来决定。优选地，本发明中的组合物的粘附参数是 5 分钟后保留在表面的产品为 50 ~ 70 %。

本发明的组合物中的氧化胺表面活性剂的性质和含量通常决定了组合物的泡沫外形和粘附参数。然而，粘附参数也取决于组合物中增稠剂的含量。氧化胺的分子式优选是 $RR'R''NO$ ，其中 R 是取代的或未取代的含约 8 ~ 约 30，优选含约 10 ~ 约 20，更优选含约 10 ~ 16 个碳原子的烷基或链烯基。优选地，R 是未取代的烷基。R' 和 R'' 各自为取代或未取代的含约 1 ~ 约 18，优选为约 1 ~ 约 4 个碳原子的烷基或链烯基。更优选地，R' 和 R'' 各自为甲基。

氧化胺分散表面活性剂可由现有的常规的方法来制备。一种这样的方法涉及 U.S.P 3,223,647 和 GB 437,566 中提出的叔胺的氧化。通常来说，氧化胺通过对应的叔胺的控制氧化来制备。

更优选的是，这种表面活性剂是氧化月桂基二甲基胺。优选地，这种氧化胺表面活性剂的含量为组合物总重量的 2.0 ~ 8.0%。

组合物中可选择性地含其它合适的石灰垢清除剂组分，包括染料和香料。

本发明中的组合物的平衡物是去离子水（加至 100 %）。

本发明中的组合物可通过一种普通的泡沫分配器来分散。

实施本发明的方式

以下列出本发明中的组合物的实例

实例 1

<u>物料</u>	<u>% w/w</u>
去离子水	平衡量

流变性能变化的合成生物聚合脘 (Kelco)	0.50
氨基磺酸(GelpKe 和 Bate Ltd.)	10.00
柠檬酸	4.00
氧化月桂基二甲基胺	2.00
1 % 染料溶液 - 蓝色	0.50
香料	0.10

实例 2

<u>物料</u>	<u>% w/w</u>
去离子水	平衡量
流变性能变化的合成生物聚合脘 (Kelco)	0.70
氨基磺酸(GelpKe 和 Bate Ltd.)	9.00
乳酸(Purac®)	5.00
氧化月桂基二甲基胺	4.00
1 % 染料溶液 - 蓝色	0.30
香料	0.20

实例 3

<u>物料</u>	<u>% w/w</u>
去离子水	平衡量
流变性能变化的合成生物聚合脘 (Kelco)	0.60
氨基磺酸(GelpKe 和 Bate Ltd.)	13.00
乳酸(Purac®)	1.00
氧化月桂基二甲基胺	5.00
1 % 染料溶液 - 酸性蓝 7	0.40
香料	0.10



实例 3 中的组合物的粘度为 250cps 且通过一台普通的泡沫分配器分散, 所产生的泡沫的粘附参数 5 分钟后为 50 - 70 %。

该组合物在室温下能稳定储存一年。

以下通过大理石立方体试验测试了实例 3 中的组合物的效率。

大理石立方体试验

- 1) 将 3 个重约 20 克的大理石立方体用蒸馏水冲洗并于烘箱中干燥直至室温下其重量不变。
- 2) 对每个大理石立方体称重(W_0)。
- 3) 将 150 克测试产品称入一个锥形瓶中。
- 4) 将已经称重的大理石立方体放入测试产品中。
- 5) 将大理石立方体放置试验 18 小时。
- 6) 18 小时后, 将大理石立方体从测试产品中取出, 用去离子水彻底冲洗。
- 7) 将每块大理石立方体于烘箱中干燥 12 小时并在室温下称重(W_1)

清除百分数按以下公式计算:

$$W_0 - W_1 \times 100\% = \text{重量损失}\%$$

结果解释

重量损失百分数越高则产品的石灰垢清除活性越大。

大理石立方体测试结果

对于实例 3 中的组合物而言, 3 个立方体的平均重量损失为 35 - 40 %。

对比实例 1

用一种商业中可得到的马来酸石灰垢清除组合物按以上相同方法测试, 重量损失为 20 - 30 %。

工业适用性

本发明提供了一种可用普通生产方法和包装生产的石灰垢清除组合物。可形成泡沫的石灰垢清除组合物在室温下经 6 个月的保存后仍然保持起泡和流变性能，优选保存时限为 1 年。这种稳定性容许在购买和使用前即使组合物放入最后的包装中有一段很长的时间后，消费者仍然可有效地使用清除组合物。