



(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 106414692 B

(45)授权公告日 2019.08.02

---

(21)申请号 201580006570.4	(51)Int.Cl.
(22)申请日 2015.01.06	C11D 3/12(2006.01)
(65)同一申请的已公布的文献号	C11D 3/33(2006.01)
申请公布号 CN 106414692 A	C11D 3/37(2006.01)
(43)申请公布日 2017.02.15	C11D 3/48(2006.01)
(30)优先权数据	C11D 9/10(2006.01)
14152967.7 2014.01.29 EP	C11D 9/22(2006.01)
(85)PCT国际申请进入国家阶段日	C11D 10/04(2006.01)
2016.07.29	(56)对比文件
(86)PCT国际申请的申请数据	US 2007179079 A1,2007.08.02,
PCT/EP2015/050079 2015.01.06	US 2011224120 A1,2011.09.15,
(87)PCT国际申请的公布数据	US 2007179079 A1,2007.08.02,
W02015/113782 EN 2015.08.06	US 4680131 A,1987.07.14,
(73)专利权人 荷兰联合利华有限公司	US 2013102515 A1,2013.04.25,
地址 荷兰鹿特丹	WO 2004028461 A2,2004.04.08,
(72)发明人 A.M.阿加克赫德 N.库马	US 4477438 A,1984.10.16,
D.帕鲁楚里	CN 103242989 A,2013.08.14,
(74)专利代理机构 北京市金杜律师事务所	CN 1224051 A,1999.07.28,
11256	审查员 刘宏宇
代理人 陈文平	权利要求书1页 说明书14页

---

(54)发明名称

含有微动金属与增效剂的清洁组合物

(57)摘要

在一方面,本发明公开了一种清洁组合物,其包含:(i)表面活性剂;(ii)微动金属或其离子;(iii)螯合剂;和,具有包含具有一对或多对孤对电子的位点的基团的聚合物;其中,所述表面活性剂是皂。具有包含具有一对或多对孤对电子的位点的基团的聚合物增强了微动金属的抗微生物效力。

1. 清洁组合物,其包含:
  - (i) 5重量%至85重量%的表面活性剂;
  - (ii) 0.00001至5重量%的微动金属,所述微动金属是银,其中所述银以下述形式存在:
    - (a) 在水中在25°C下具有至少 $1.0 \times 10^{-4}$ 摩尔/升的银离子溶解度的银化合物;或(b) 粒子;
    - (iii) 螯合剂;和,0.001至2%的具有包含具有一对或多对孤对电子的位点的基团的聚合物,其中所述聚合物选自聚乙烯基吡咯烷酮、聚乙酸乙烯酯、聚乙烯醇或其共聚物、及其混合物;  
其中,所述表面活性剂是皂。
2. 如权利要求1中所要求保护的清洁组合物,其包含0.0001至2重量%的微动金属。
3. 如权利要求1或2中所要求保护的清洁组合物,其中所述聚合物的量为0.002至0.1重量%。
4. 如权利要求1或2中所要求保护的清洁组合物,其包含10重量%至70重量%的表面活性剂。
5. 如权利要求1或2中所要求保护的清洁组合物,其中所述螯合剂是乙二胺四乙酸、乙二胺二琥珀酸盐、N,N-双(羧甲基)谷氨酸、二亚乙基三胺五乙酸、次氨基三乙酸或N-(2-羟乙基)亚氨基二乙酸。
6. 如权利要求1或2中所要求保护的清洁组合物,其中所述银以选自氧化银、硝酸银、乙酸银、硫酸银、苯甲酸银、水杨酸银、碳酸银、柠檬酸银或磷酸银的化合物的形式存在。
7. 如权利要求1或2中所要求保护的清洁组合物,其中所述金属与所述聚合物之比为1:1至1:500。
8. 如权利要求1或2中所要求保护的清洁组合物,其中在所述共聚物中聚乙烯基吡咯烷酮含量为10%至95%。
9. 如权利要求1或2中所要求保护的清洁组合物,其中所述粒子为纳米粒子。

## 含有微动金属与增效剂的清洁组合物

### 发明领域

[0001] 本发明涉及含有微动金属,特别是银的抗微生物组合物的领域。特别地,其涉及抗微生物皂条。

[0002] 发明背景

[0003] 全球对于抗微生物清洁组合物的需求正在上升。用于手和身体的抗微生物皂条与清洁剂日益受到消费者青睐。

[0004] 含有微动金属如银、铜或锌的抗微生物清洁组合物非常有效地对抗多种细菌。最广泛使用的是银。但是一些金属,尤其是银,当暴露于高pH、热和强烈日光时特别容易变得不稳定,这会导致发黑或团聚,或者在极端条件下甚至导致相分离。

[0005] 通常以ppm或ppb(每百万份的份数/每十亿份的份数)水平包含此类金属,这使得必须保持它们的活性。

[0006] W02007054227 A1(Lanxess Deutschland GmbH)公开了含银的大孔螯合离子交换树脂,其包含单乙烯基单体(如苯乙烯)与芳族二乙烯基单体(如二乙烯基苯)的共聚物。该共聚物用氨基烷基膦酸基团或用亚氨基二乙酸基团官能化。这赋予银以储存稳定性和可递送性。

[0007] 题为“Synthesis of nanosized silver particles by chemical reduction method”[Materials Chemistry and Physics 64 (2000) 241-246]的期刊文章公开了PVP和PVA是防止银胶体团聚的保护剂,它们可以在纳米银的制造过程中使用。PVP据称延长稳定性。

[0008] US2006240122 A1(Miner Edwin)公开了聚果胶酸盐和EDTA可用于稳定银并延长其抗微生物效果。它还公开了螯合银的分散比非螯合银更好。聚果胶酸盐与钙和镁离子螯合。银配合物通过首先形成氯化硝酸盐混合物来制备。该申请还公开了具有水、银离子、聚果胶酸盐和EDTA的液体抗菌剂。

[0009] 在KR20070059786A(Bioplus Co Ltd)中公开了一种用于消毒动物乳头的组合物。该组合物包含银纳米粒子和聚合物稳定剂如聚乙烯基吡咯烷酮、(1-乙烯基吡咯烷酮)-丙烯酸共聚物、聚氧乙烯硬脂酸酯和(1-乙烯基吡咯烷酮)-乙酸乙烯酯共聚物。

[0010] US4680131(BUSCH ALFRED [BE]等人)公开了洗衣清洁剂组合物,其包含大约2%至大约60%的有机表面活性剂、大约1%至大约20%的蒙脱石型粘土(选自皂石、锂蒙脱石和钠与钙蒙脱石)、大约0.001至大约0.4毫摩尔%的用氨基多羧酸类螯合剂预配合的铜和大约0.5%至大约50%的过氧漂白剂和/或其过氧漂白剂前体。该组合物提供了改进的漂白活性。

[0011] US2013/102515(HUEFFER STEPHAN [DE]等人)公开了制剂,其包含(A)至少一种选自氨基羧酸酯和多氨基羧酸酯(olyaminocarboxylate)的化合物,及其盐和衍生物,(B)至少一种锌盐,和(C)至少一种乙烯亚胺的均聚物或共聚物。

[0012] 仍然存在对更快起作用 and 有效的抗微生物产品的未满足的需求。

[0013] 发明概述

[0014] 我们现已确定,具有包含具有一对或多对孤对电子的位点的基团的聚合物增强了

微动金属的抗微生物效力。

[0015] 由此按照第一方面,公开了一种清洁组合物,其包含:

[0016] (i)表面活性剂;

[0017] (ii)微动金属;

[0018] (iii)螯合剂;和,

[0019] 具有包含具有一对或多对孤对电子的位点的基团的聚合物;其中,所述表面活性剂是皂。

[0020] 按照第二方面,公开了具有包含具有一对或多对孤对电子的位点的基团的聚合物用于增强微动金属在清洁组合物中的抗微生物效力的用途。

[0021] 现在将详细解释本发明。

[0022] 发明详述

[0023] 所公开的清洁组合物包含:

[0024] (i)表面活性剂;

[0025] (ii)微动金属;

[0026] (iii)螯合剂;和,

[0027] 具有包含具有一对或多对孤对电子的位点的基团的聚合物;其中,所述表面活性剂是皂。

[0028] 银、锌、铜和此类其它微动金属广泛用于抗微生物清洁组合物。但是,它们的氧化物和一些盐,尤其是银的氧化物和一些盐,对pH、热和光敏感。在此类条件下,该活性金属倾向于变色以形成棕色、灰色或黑色的粒子。该粒子倾向于沉降和/或团聚。银基抗微生物剂具有非常出色的抗微生物效果。但是,此类微动金属的效力常常倾向于经过一段时间逐渐降低,尤其是在清洁组合物的碱性环境中。

[0029] 已经确定,可以通过具有包含具有一对或多对孤对电子的位点的基团的聚合物来显著增强微动金属的抗微生物效力。

[0030] 清洁组合物

[0031] 清洁组合物可以为任何已知形式,其可以进一步为固体、液体或凝胶类型。这些包括洗手液、沐浴液、皂条、手部消毒剂、沐浴露、香波、地板清洁剂和硬表面清洁组合物。

[0032] 表面活性剂

[0033] 清洁组合物含有一种或多种表面活性剂的底物以提供基本清洁作用。该表面活性剂可以属于任意类别,如阴离子、阳离子、非离子、两性或两性离子类别,并且其可以按照最终用途来选择。

[0034] 阴离子表面活性剂是最优选的,因为它们提供良好的清洁作用,并且它们常用于各种清洁组合物中。

[0035] 阴离子表面活性剂可以是皂基阴离子表面活性剂,其是长链脂肪酸的钠/钾盐。

[0036] 清洁组合物的优选实施方案含有5至85重量%、更优选10至70重量%、再更优选12至50重量%的表面活性剂。类型和总表面活性剂含量将取决于该组合物的预期目的,例如当该组合物是皂条时,其主要含有脂肪酸皂。当其为温和的洁肤棒(cleansing bar)时,其主要含有脂肪酰基羟乙基磺酸盐表面活性剂。类似地,香波将含有主要部分的烷基硫酸钠或烷基醚硫酸钠。沐浴露通常含有十二烷基醚硫酸钠和甜菜碱。

[0037] 该组合物通常含有不同类型的表面活性剂的混合物。

[0038] 阴离子表面活性剂可以例如是脂族磺酸盐,如伯烷(例如C8-C22)磺酸盐、伯烷(例如C8-C22)二磺酸盐、C8-C22链烯磺酸盐、C8-C22羟基链烷磺酸盐或烷基甘油基醚磺酸盐(AGS);或芳族磺酸盐如烷基苯磺酸盐。 $\alpha$ -烯炔磺酸盐也适于作为阴离子表面活性剂。阴离子表面活性剂还可以是烷基硫酸盐(例如C12-C18烷基硫酸盐),尤其是伯醇硫酸盐或烷基醚硫酸盐(包括烷基甘油基醚硫酸盐)。阴离子表面活性剂还可以是磺化脂肪酸如 $\alpha$ -磺化牛脂脂肪酸、磺化脂肪酸酯如 $\alpha$ -磺化牛脂酸甲酯或其混合物。阴离子表面活性剂还可以是烷基磺基琥珀酸盐(包括单烷基磺基琥珀酸盐和二烷基磺基琥珀酸盐,例如C6-C22磺基琥珀酸盐);烷基和酰基牛磺酸盐、烷基和酰基肌氨酸盐、磺基乙酸盐(sulfoacetates)、C8-C22烷基磷酸盐和磷酸盐、磷酸烷基酯和磷酸烷氧基烷基酯、酰基乳酸盐或乳酸酯、C8-C2单烷基琥珀酸盐和马来酸盐、磺基乙酸盐(sulphoacetates)、和酰基羟乙基磺酸盐。另一类阴离子表面活性剂是C8至C20烷基乙氧基(1至20 EO)羧酸盐。再一类合适的阴离子表面活性剂是C8-C18酰基羟乙基磺酸盐。这些酯通过使碱金属羟乙基磺酸盐与具有6至18个碳原子和小于20的碘值的混合脂族脂肪酸反应来制备。至少75%的混合脂肪酸具有12至18个碳原子,至多25%具有6至10个碳原子。酰基羟乙基磺酸盐还可以是烷氧基化羟乙基磺酸盐。烷基醚硫酸盐、烷基醚磺基琥珀酸盐、烷基醚磷酸盐和烷基醚羧酸及其盐可以含有每分子1至20个环氧乙烷或环氧丙烷单元。

[0039] 典型的用于香波组合物的阴离子清洁表面活性剂包括油基琥珀酸钠、月桂基磺基琥珀酸钠、月桂基硫酸钠、月桂醚硫酸钠、月桂醚磺基琥珀酸钠、月桂基硫酸铵、月桂醚硫酸铵、十二烷基苯磺酸钠、十二烷基苯磺酸三乙醇胺盐、椰油基羟乙基磺酸钠、月桂基羟乙基磺酸钠、月桂醚羧酸和N-月桂基肌氨酸钠。优选地,在香波的情况下,阴离子清洁表面活性剂是月桂基硫酸钠、月桂醚硫酸钠(n)EO(其中n为1至3)、月桂醚磺基琥珀酸钠(n)EO(其中n为1至3)、月桂基硫酸铵、月桂醚硫酸铵(n)EO(其中n为1至3)、椰油基羟乙基磺酸钠和月桂醚羧酸(n)EO(其中n为10至20)。任意前述阴离子清洁表面活性剂的混合物也是合适的。

[0040] 按阴离子清洁表面活性剂总重量计,阴离子清洁表面活性剂在香波组合物中的总量通常为基于组合物总重量的0.5至45重量%、优选1.5至35重量%、更优选5至20重量%。

[0041] 当清洁组合物为液体并基于脂肪酰基羟乙基磺酸盐表面活性剂时,其含量优选为该液体组合物的1至30重量%、优选3至25重量%。优选含量取决于清洁组合物中脂肪酰基羟乙基磺酸盐表面活性剂和其它合成助表面活性剂的总量。所用的量应构成组合的脂肪酰基羟乙基磺酸盐表面活性剂的所述总量的20至90重量%、优选40至80重量%,余量为合成助表面活性剂。

[0042] 本发明的组合物的特别优选的形式是皂条和液体皂。皂条通常意味着用于清洗身体(bodywash),而液体皂可用于清洗身体以及洗手(handwash)。

[0043] 这些形式含有主要比例的脂肪酸皂作为阴离子表面活性剂。

[0044] 术语“脂肪酸皂”或更简单的“皂”在本文中以其普遍含义使用。提到脂肪酸皂是指中和形式的脂肪酸。优选由其获得皂的脂肪酸在形成脂肪酸皂时,基本上被完全中和,也就是说其至少95%、更特别至少98%的脂肪酸基团已经被中和。术语“皂”在本文中用于指通常衍生自天然甘油三酯的脂族、烷烃或烯炔一元羧酸的碱金属或链烷醇铵盐。钠、钾、镁、单-、二-和三-乙醇铵阳离子或其组合是最合适的。

[0045] 通常使用脂肪酸的共混物,由其制备脂肪酸皂的共混物。术语“皂”指的是钠、钾、镁、单-、二-和三-乙醇铵阳离子或其组合。通常,在本发明的组合物中使用钠皂,但是最高15%的皂内容物可以是一些其它的皂如钾、镁或三乙醇胺皂。

[0046] 具有椰子油和棕榈仁油的脂肪酸分布的皂可以提供宽分子量范围的下限(lower end)。具有花生油或菜籽油的脂肪酸分布的那些皂,或它们的氢化衍生物,可以提供宽分子量范围的上限。优选使用具有椰子油或牛脂,或其混合物的脂肪酸分布的皂,因为这些属于更容易获得的甘油三酯脂肪。在椰油皂中具有至少12个碳原子的脂肪酸的比例为大约85%。当使用椰子油和脂肪如牛脂、棕榈油或非热带坚果油或脂肪的混合物时(其中主链长度是C16或更高),该比例将更大。用于本发明组合物的优选皂具有至少大约85%的具有大约12至18个碳原子的脂肪酸。用于本发明的优选皂应包含该脂肪酸皂重量的至少大约30重量%、优选至少大约40重量%、更优选大约50重量%的饱和皂,即衍生自饱和脂肪酸的皂。皂可以分为三大类,其在烃链的链长度(即脂肪酸的链长度)方面,以及该脂肪酸是饱和的还是不饱和的方面不同。对本发明的目的而言,这些分类是:“月桂”皂,其涵盖了主要衍生自C12至C14饱和脂肪酸,即月桂酸和肉豆蔻酸的皂,但可以含有次要量的衍生自较短链脂肪酸如C10的皂。月桂皂在实践中通常衍生自坚果油如椰子油和棕榈仁油的水解。

[0047] “硬脂”皂,其涵盖了主要衍生自C16至C18饱和脂肪酸,即棕榈酸和硬脂酸的皂,但可以含有次要含量的衍生自更长链脂肪酸例如C20的饱和皂。硬脂皂在实践中通常衍生自甘油三酯油,如牛脂、棕榈油和棕榈硬脂。

[0048] “油酸”皂,其涵盖了衍生自主要包括油酸(C18:1)、亚油酸(linoleic acid)(C18:2)、肉豆蔻烯酸(C14:1)和棕榈油酸(C16:1)的不饱和脂肪酸以及次要量的更长和更短链的不饱和与多不饱和脂肪酸的皂。油酸皂在实践中通常衍生自各种甘油三酯油和脂肪如牛脂、棕榈油、葵花籽油和大豆油的水解。用于皂的椰子油可以全部或部分被其它“高月桂”或“富月桂”油(即,其中总脂肪酸的至少45%由月桂酸、肉豆蔻酸及其混合物组成的油或脂肪)取代。这些油的实例通常为椰油类的热带坚果油。例如,它们包括:棕榈仁油、巴巴苏油、小冠椰子油、图皮棕榈油(tucum oil)、羽叶棕榈果油、星实桐油、价波特仁油(jaboty kernel oil)、河坎仁油(khakan kernel oil)、迪卡坚果油和肉豆蔻脂(ucuhuba butter)。

[0049] 优选将不饱和皂的水平保持在最低。

[0050] 皂可以通过经典的釜煮工艺或现代连续皂制造工艺来制造,其中天然脂肪和油如牛脂、棕榈油或椰子油或其等价物采用本领域技术人员公知的程序用碱金属氢氧化物来皂化。两大工艺在商业上特别重要。SAGE工艺,其中甘油三酯用碱(例如氢氧化钠)皂化,对反应产物进行广泛处理,提取并回收甘油组分。第二种工艺是SWING工艺,其中在不进行彻底处理的情况下,直接使用皂化产物,来自甘油三酯的甘油不进行分离,而是包含在成品细皂条(soap noodle)和/或皂条中。或者,皂可以通过用碱金属氢氧化物或碳酸盐中和脂肪酸(例如蒸馏脂肪酸)如月桂酸(C12)、肉豆蔻酸(C14)、棕榈酸(C16)、硬脂酸(C18)和油酸(C18:1)及其混合物来制造。

[0051] 当使用两性表面活性剂时,优选的是此类表面活性剂包含至少一个酸基团。这种酸基团可以是羧酸或磺酸基团。它们包括季氮并因此是季酰胺基酸(quaternary amido acids)。它们应通常包括7至18个碳原子的烷基或链烯基。合适的两性表面活性剂包括两性乙酸盐、烷基和烷基酰胺基内铵盐(betaines),以及烷基和烷基酰胺基磺基内铵盐。两性乙

酸盐和二聚两性乙酸盐 (diamphoacetates) 也意在涵盖可以使用的可能的两性离子和/或两性化合物。

[0052] 两性离子表面活性剂也可以存在于本发明的一些组合物中。适用于本文的两性离子表面活性剂包括但不限于脂族季铵、磷和巯化合物的衍生物, 其中脂族基团可以是直链或支链, 并且其中脂族取代基之一含有大约8至大约18个碳原子, 并且一个取代基含有阴离子基团, 例如羧酸根、磺酸根、硫酸根、磷酸根或膦酸根。说明性的两性离子表面活性剂是椰油基二甲基羧甲基内铵盐、椰油酰胺基丙基内铵盐、椰油基内铵盐、油基内铵盐、鲸蜡基二甲基羧甲基内铵盐、月桂基双-(2-羟乙基) 羧甲基内铵盐、硬脂基双-(2-羟丙基) 羧甲基内铵盐、油基二甲基  $\gamma$ -羧丙基内铵盐、月桂基双-(2-羟丙基)  $\alpha$ -羧乙基内铵盐及其混合物。磺基内铵盐可以包括硬脂基二甲基磺丙基内铵盐、月桂基二甲基磺乙基内铵盐、月桂基双-(2-羟乙基) 磺丙基内铵盐及其混合物。

[0053] 两性离子表面活性剂的量取决于其它表面活性剂的量以及该清洁组合物的性质和形式。

[0054] 合适的非离子表面活性剂包括具有疏水性基团和反应性氢原子的化合物(例如脂族醇或脂肪酸)与烯化氧(尤其是单独的环氧乙烷或与环氧丙烷一起的环氧乙烷)的反应产物。实例包括直链或支链的脂族(C8-C18)伯醇或仲醇与环氧乙烷的缩合产物, 以及通过环氧乙烷与环氧丙烷和乙二胺的反应产物的缩合制得的产物。其它所谓的非离子洗涤剂化合物包括长链叔胺氧化物、长链叔膦氧化物和二烷基亚砷。非离子表面活性剂还可以是糖酰胺, 如烷基多糖和烷基多糖酰胺。

[0055] 可以使用的一些阳离子表面活性剂的实例是季铵化合物, 如烷基二甲基卤化铵。

[0056] 可以使用的其它表面活性剂的详细说明可以在Schwartz, Perry & Berch的“Surface Active Agents and Detergents”(卷I & II)中找到。

#### [0057] 微动金属

[0058] 清洁组合物含有具有微动活性的金属。其(也称为微动作用)是通过使用极少量的化学物质来抑制或杀灭微生物的效果。几种金属表现出这样的效果。优选的金属是银、铜、锌或金。银是特别优选的。在离子形式下, 其可以作为盐或任何化合物以任何适用的氧化态存在。

[0059] 该清洁组合物的优选实施方案具有0.00001至5重量%的金属。其中金属以化合物的形式存在, 如乙酸银形式的银; 由此包含适当量的化合物以使得活性金属含量处在如已说明的宽的和优选的范围内。该化合物以等效于在先公开的最宽水平下0.00001至5重量%的金属含量的水平存在于该组合物中。优选实施方案具有0.0001至2重量%的金属含量。

#### [0060] 银(I)化合物

[0061] 清洁组合物的优选实施方案含有银作为微动金属。通常以银(I)化合物的形式包含银, 但也可以以粒子例如纳米粒子的形式包含银。

[0062] 银(I)化合物是具有至少 $1.0 \times 10^{-4}$ 摩尔/升的银离子溶解度(在水中在25°C下)的一种或多种水溶性银(I)化合物。如本文中所提及的银离子溶解度是衍生自在水中在25°C下的溶度积( $K_{sp}$ )——在多个来源中报道的公知参数——的值。更特别地, 银离子溶解度 $[Ag^+]$ , 以摩尔/升为单位给出的值, 可以使用以下公式计算:

[0063]  $[Ag^+] = (K_{sp} \bullet x)^{1/(x+1)}$ ,

[0064] 其中 $K_{sp}$ 是相关化合物在水中在25℃下的溶度积,  $x$ 代表每摩尔化合物的银离子摩尔数。已经发现, 具有至少 $1 \times 10^{-4}$ 摩尔/升的银离子溶解度的银(I)化合物适于在本文中使使用。在表1中给出了多种银化合物的银离子溶解度值:

[0065] 表1

[0066]

银化合物	X	$K_{sp}$ (摩尔/升, 在水中在25℃下)	银离子溶解度 $[Ag^+]$ (摩尔/升, 在水中在25℃下)
硝酸银	1	51.6	7.2
乙酸银	1	$2.0 \times 10^{-3}$	$4.5 \times 10^{-2}$
硫酸银	2	$1.4 \times 10^{-5}$	$3.0 \times 10^{-2}$
苯甲酸银	1	$2.5 \times 10^{-5}$	$5.0 \times 10^{-3}$
水杨酸银	1	$1.5 \times 10^{-5}$	$3.9 \times 10^{-3}$
碳酸银	2	$8.5 \times 10^{-12}$	$2.6 \times 10^{-4}$
柠檬酸银	3	$2.5 \times 10^{-16}$	$1.7 \times 10^{-4}$
氧化银	1	$2.1 \times 10^{-8}$	$1.4 \times 10^{-4}$
磷酸银	3	$8.9 \times 10^{-17}$	$1.3 \times 10^{-4}$
氯化银	1	$1.8 \times 10^{-10}$	$1.3 \times 10^{-5}$
溴化银	1	$5.3 \times 10^{-13}$	$7.3 \times 10^{-7}$
碘化银	1	$8.3 \times 10^{-17}$	$9.1 \times 10^{-9}$
硫化银	2	$8.0 \times 10^{-51}$	$2.5 \times 10^{-17}$

[0067] 在优选的组合物中, 银以选自氧化银、硝酸银、乙酸银、硫酸银、苯甲酸银、水杨酸银、碳酸银、柠檬酸银或磷酸银的化合物形式存在。在特别优选的组合物中, 银(I)化合物是氧化银。

[0068] 螯合剂

[0069] 该组合物还含有螯合剂。螯合物通过配位共价键来表征。这在非金属原子如氮和氧上的未键合的电子对填充被螯合的金属原子中的空位d-轨道时会发生。金属原子上的正价电荷可以由结合氨基酸配体的负电荷来平衡。电子对进入金属的空轨道的键合允许比金属的价态(或氧化数)所表示的更多的共价键合。形成键的这种方式被称为配位化学。这使得能够形成螯合物, 条件是该配体可以与同一分子中的两个或更多个部分键合, 并且条件在于存在促进螯合的适当化学。一个重要的因素是在金属离子与螯合剂之间形成的配合物的强度。这决定了是否能够在竞争阴离子的存在下形成配合物。已经对许多金属和螯合剂确定了稳定性或平衡常数(K)——表示为 $\log K$ 。 $\log K$ 值越高, 金属离子将越牢固地结合到螯合剂上, 并且更有可能形成配合物。

[0070] 优选的螯合剂是乙二胺四乙酸(EDTA)、乙二胺二琥珀酸盐(EDDS)、N,N-双(羧甲基)谷氨酸(GLDA)、二亚乙基三胺五乙酸(DTPA)、次氨基三乙酸(NTA)和N-(2-羟乙基)亚氨基二乙酸(Ethanol diglycinic acid, EDG)。DTPA是特别优选的, 尤其是与银组合。螯合剂通常以它们与金属的盐的形式使用。例如, EDTA以二钠或四钠盐形式使用。因此, 使用螯合剂的盐形式优选超过使用天然的酸形式。强螯合盐能够多价螯合和螯合镁与钙离子以及重金属阳离子, 如铁、锰、锌和铝。某些螯合剂盐如EDTA以非常低的含量在皂条中广泛用作防腐剂。

[0071] 聚合物

[0072] 聚合物具有包含具有一对或多对孤对电子的位点的基团。在该组合物的优选实施

方案中,聚合物是聚乙烯基吡咯烷酮(PVP)或聚乙酸乙烯酯或聚乙烯醇或其共聚物。优选的组合物含有0.001至2重量%的聚合物。更优选的组合物含有0.002至0.1重量%的聚合物。

[0073] PVP是其个别单元含有酰胺基团的聚合物。据信,该极性基团的N和O原子对离子,尤其是银,以及金属银具有强亲和力。其包封离子和纳米颗粒以显著减少团聚,由此增强了微动金属的效力。

[0074] 在优选实施方案中,金属与聚合物之比为1:1至1:500。进一步优选的实施方案具有1:1至1:100、更优选1:1至1:50的比率。

[0075] 在进一步优选的实施方案中,所述共聚物中乙烯基吡咯烷酮含量为10%至95%。

[0076] 一种特别优选的聚合物是PVP/VA共聚物Luviscol® VA 64 W。其是在水中的乙烯基吡咯烷酮/乙酸乙烯酯共聚物。Luviscol® VA等级是聚合成膜剂,其特别是在气溶胶喷雾剂、泵喷雾剂、液体产品、摩斯和凝胶中用作固发剂。

[0077] 任选和优选成分

[0078] 除了在先描述的成分之外,清洁组合物的优选实施方案还可以包含其它任选和优选的成分以便获得它们的已知益处。类型和含量极大地取决于清洁组合物的性质和类型以及配方科学的一般原则。

[0079] 当该组合物为皂条或液体皂形式时,优选的是该组合物含有游离脂肪酸。优选实施方案含有0.01重量%至10重量%的游离脂肪酸,尤其当表面活性剂的主要部分是皂基的时。潜在合适的脂肪酸是C8至C22脂肪酸。优选的脂肪酸是C12至C18,优选主要饱和的直链脂肪酸。但是,一些不饱和脂肪酸也可以使用。当然,该游离脂肪酸可以是较短链长度(例如C10至C14)和较长链长度(例如C16-C18)链脂肪酸的混合物。例如,一种可用的脂肪酸是衍生自高月桂甘油三酯如椰子油、棕榈仁油和巴巴苏油的脂肪酸。脂肪酸可以直接混入,或者它们可以通过在加工过程中向该皂内添加质子酸来原位生成。合适的质子酸的实例包括:无机酸如盐酸和硫酸,己二酸、柠檬酸、羟基乙酸、乙酸、甲酸、富马酸、乳酸、苹果酸、马来酸、琥珀酸、酒石酸和聚丙烯酸。但是,应当注意,皂条中的残余电解质不会显著降低防裂剂的有效性。具有14个碳原子和更短的链长度的脂肪酸的含量通常应不超过基于连续相总重量的5.0%、优选不超过大约1%和最优选为0.8%或更低。

[0080] 其它任选组合物包含一种或多种皮肤有益剂。术语“皮肤有益剂”定义为通过提高皮肤的水含量;添加或替换脂质和其它皮肤营养物;或二者来软化皮肤或改善皮肤(角质层)的弹性、外观和年轻活性,并通过延缓其水含量的降低以使其保持柔软的物质。包括在合适的皮肤有益剂中的是润肤剂,包括例如疏水性润肤剂、亲水性润肤剂或其共混物。水溶性皮肤有益剂可以任选配制到本发明的液体组合物中。可以使用多种水溶性皮肤有益剂,其含量可以为该组合物的0至50重量%,但优选为1至30重量%。这些材料包括但不限于多元醇。优选的水溶性皮肤有益剂是甘油、山梨糖醇和聚乙二醇。

[0081] 不溶于水的皮肤有益剂也可以配制到组合物中作为调理剂和保湿剂。实例包括硅酮油;烃类如液体石蜡、矿脂、微晶蜡和矿物油;以及植物甘油三脂如葵花籽油和棉籽油。

[0082] 水溶性/分散性聚合物是高度优选包含在组合物中的任选成分。这些聚合物可以是阳离子、阴离子、两性或非离子类型,分子量高于100,000道尔顿。它们已知提高液体清洁剂组合物的粘度和稳定性,增强使用中和使用后的皮肤感官感觉,并增强泡沫乳脂感和泡沫稳定性。当存在时,聚合物的量可以为该组合物的0.1至10重量%。

[0083] 水溶性/或分散性聚合物的实例包括糖胶,如纤维素胶、微晶纤维素、纤维素凝胶、羟乙基纤维素、羟丙基纤维素、羧甲基纤维素钠、甲基纤维素、乙基纤维素、瓜尔胶、刺梧桐树胶、黄耆树胶、阿拉伯树胶、金合欢树胶、琼脂胶、黄原胶及其混合物;改性和未改性的淀粉颗粒以及预凝胶化的冷水可溶性淀粉;乳液聚合物如Aculyn® 28、Aculyn® 22或Carbopol® Aqua SF1;阳离子聚合物如改性多糖,包括可以以商品名Jaguar® C13S、Jaguar® C14S、Jaguar® C17或Jaguar® C16获自Rhone Poulenc的阳离子瓜尔胶;阳离子改性纤维素,如来自Amerchol的UCARE® Polymer JR 30或JR 40;来自Hercules的N-Hance® 3000、N-Hance® 3196、N-Hance® GPX 215或N-Hance® GPX 196;合成阳离子聚合物如由Nalco出售的Merquat® 100、Merquat® 280、Merquat® 281和Merquat® 550;阳离子淀粉如由Staley Inc.出售的StaLok® 100、200、300和400;阳离子半乳甘露聚糖,如由Henkel, Inc.出售的Galactasol® 800系列;Quadrosoft® LM-200;以及Polyquaternium-24®。同样合适的是高分子量聚乙二醇如Polyox® WSR-205(PEG 14M)、Polyox® WSR-N-60K(PEG 45)和Polyox® WSR-301(PEG 90M)。

[0084] 防腐剂也可加入到该组合物中以防止潜在有害的微生物的生长。适于本发明组合物的传统防腐剂是对羟基苯甲酸的烷基酯。近来开始使用的其它防腐剂包括乙内酰脲衍生物、丙酸盐和各种季铵化合物。特别优选的防腐剂是苯氧基乙醇、对羟基苯甲酸甲酯、对羟基苯甲酸丙酯、咪唑烷基脲、脱氢乙酸钠和苄醇。应考虑组合物的用途和防腐剂与其它成分之间可能的不相容性来选择防腐剂。优选以该组合物的0.01重量%至2重量%的量使用防腐剂。

[0085] 多种其它任选材料可以配制到该组合物中。这些可以包括;抗微生物剂如2-羟基-4,2',4'-三氯二苯基醚(三氯生)、2,6-二甲基-4-羟基氯苯和3,4,4'-三氯二苯脲;磨砂和去角质粒子如聚乙烯和二氧化硅或氧化铝;冷却剂如薄荷醇;皮肤镇定剂(calming agents)如芦荟;以及着色剂。

[0086] 此外,该组合物可以进一步包含0至10重量%的遮光剂和珠光剂如乙二醇二硬脂酸酯、二氧化钛或Lytron® 621(苯乙烯/丙烯酸酯共聚物);其均可用于增强该产品的外观或性质。

[0087] 皂条可以特别含有平均直径大于50微米的粒子,其有助于去除干燥的皮肤。不被理论所束缚,去角质程度取决于粒子的尺寸和形貌。大而粗糙的粒子通常是非常令人不适和刺激的。非常小的粒子可能无法用作有效的去角质剂。本领域中使用的此类去角质剂包括天然矿物如二氧化硅、滑石、方解石、浮石、磷酸三钙;种子如大米、杏仁核等等;粉碎的壳,如杏仁和胡桃壳;燕麦片;聚合物如聚乙烯和聚丙烯珠粒;花瓣和叶子;微晶蜡珠粒;薄荷巴酯珠粒等等。这些去角质剂具有微米级尺寸至几毫米范围的多种粒度和形貌。它们还具有一系列硬度。一些实例是滑石、方解石、浮石、胡桃壳、白云石和聚乙烯。

[0088] 有利地,除上文限定的皮肤调理剂之外的活性剂可以添加到该组合物中。这些活性成分可以有利地选自杀菌剂、维生素、抗痤疮活性成分;抗皱、抗皮肤萎缩和皮肤修复活性成分;皮肤屏障修复活性成分;非类甾醇化妆舒缓活性成分;人工晒黑剂和促进剂;皮肤美白活性成分;防晒活性成分;皮脂刺激剂;皮脂抑制剂;抗氧化剂;蛋白酶抑制剂;紧肤剂;止痒成分;毛发生长抑制剂;5- $\alpha$ 还原酶抑制剂;脱皮酶增强剂;抗糖化剂;或其混合物;等等。

[0089] 这些活性剂可以选自水溶性活性剂、油溶性活性剂、其可药用盐和混合物。如本文中所述的术语“活性剂”表示可用于向皮肤和/或毛发提供益处并通常不用于赋予皮肤调理益处(此类益处由上文定义的润肤剂来提供)的个人护理活性成分。如本文中所述的术语“安全和有效的量”表示足够高以改变待治疗症状或提供期望的皮肤护理益处,但又足够低以避免严重的副作用的活性剂的量。如本文中所述的术语“益处”表示与使用一种或多种本文中描述的活性剂治疗特定症状相关的治疗、预防和/或长期益处。(一种或多种)活性成分的安全和有效的量随具体活性剂、活性剂穿透皮肤的能力、使用者的年龄、健康状况和皮肤状况、以及其它类似因素而改变。

[0090] 多种活性剂成分可用于本发明的个人皂条(toilet bar)组合物,并包括选自抗痤疮活性成分、抗皱和抗皮肤萎缩活性成分、皮肤屏障修复助剂、化妆舒缓助剂、局部麻醉药、人工晒黑剂和促进剂、皮肤美白活性成分、抗微生物和抗真菌活性成分、防晒活性成分、皮脂刺激剂、皮脂抑制剂、抗糖化活性成分及其混合物等等的那些。

[0091] 抗痤疮活性成分可以有效地治疗寻常痤疮——毛囊皮脂腺的慢性疾病。可用的抗痤疮活性成分的非限制性实例包括角质层分离剂如水杨酸(邻羟基苯甲酸)、水杨酸衍生物如5-辛酰基水杨酸和4-甲氧基水杨酸,和间苯二酚;类视黄醇如视黄酸及其衍生物(例如顺式和反式);含硫的D和L氨基酸及其衍生物和盐,特别是它们的N-乙酰基衍生物,其混合物等等。

[0092] 皮肤屏障修复合活性成分是可以帮助修复和补充表皮天然保湿屏障功能的那些皮肤护理活性成分。皮肤屏障修复合活性成分的非限制性实例包括脂质如胆甾醇、神经酰胺、蔗糖酯和假神经酰胺,如欧洲专利说明书No. 556,957中所述;抗坏血酸;生物素;生物素酯;磷脂,其混合物等等。

[0093] 人工晒黑剂活性成分可以通过提高皮肤中的黑色素或通过产生提高皮肤中黑色素的外观来帮助模拟自然晒黑。人工晒黑剂和促进剂的非限制性实例包括二羟基丙酮;酪氨酸;酪氨酸酯如酪氨酸乙酯和葡萄糖酪氨酸酯(glucose tyrosinate);其混合物等等。

[0094] 皮肤美白活性成分可以切实降低皮肤中黑色素的量或通过其它机理提供这样的效果。可用于本文中的皮肤美白活性成分的非限制性实例包括芦荟提取物、 $\alpha$ -甘油剂-L-抗坏血酸、氨基酪氨酸、乳酸铵、羟基乙酸、氢醌、4-羟基苯甲醚、其混合物等等。

[0095] 还可用的是防晒活性成分。可用于本发明组合物的防晒剂的非限制性实例是选自甲氧基肉桂酸辛酯(Parsol MCX)和丁基甲氧基苯甲酰基甲烷(Parsol 1789)、对甲氧基肉桂酸-2-乙基己酯、N,N-二甲基对氨基苯甲酸-2-乙基己酯、对氨基苯甲酸、2-苯基苯并咪唑-5-磺酸、氧苯酮、其混合物等等的那些。

[0096] 还可用的是蛋白酶抑制剂。蛋白酶抑制剂可以分为两大类:蛋白酶和肽酶。蛋白酶作用于蛋白质的特定内部肽键,肽酶作用于与蛋白质末端上的游离氨基或羧基相邻的肽键并由此从外部裂解蛋白质。适用于本发明的个人皂条组合物的蛋白酶抑制剂包括但不限于蛋白酶如丝氨酸蛋白酶、金属蛋白酶、半胱氨酸蛋白酶和天冬氨酸蛋白酶,以及肽酶如羧肽酶、二肽酶和氨基肽酶、其混合物等等。

[0097] 其它可用的活性成分是紧肤剂。可用于本发明组合物的紧肤剂的非限制性实例包括可以将聚合物结合到皮肤上的单体,如(甲基)丙烯酸和由(甲基)丙烯酸长链烷基酯构成的疏水性单体,其混合物等等。

[0098] 本发明的个人皂条组合物中的活性成分还可以包括抗痒成分。可用于本发明组合物的抗氧成分的合适实例包括氢化可的松、甲地嗪(methdilizine)和异丁嗪、其混合物等等。

[0099] 可用于本发明的个人皂条组合物的毛发生长抑制剂的非限制性实例包括17 $\beta$ -雌二醇、抗血管生成类甾醇、姜黄提取物、环氧合酶抑制剂、月见草油、亚油酸等等。合适的5- $\alpha$ 还原酶抑制剂如炔雌醇,以及染料木苷,其混合物等等。

[0100] 有利地,(一种或多种)阳离子皮肤手感剂或(一种或多种)聚合物在皂条中以大约0.01、0.1或0.2重量%至大约1、1.5或2.0重量%使用。

[0101] 阳离子纤维素可以作为与三甲基铵取代的环氧化物反应的羟乙基纤维素的盐以其Polymer JR<sup>®</sup>和LR<sup>®</sup>聚合物系列获自Amerchol Corp. (Edison, N.J., USA),在工业(CTFA)中称为Polyquaternium<sup>®</sup> 10。另一类型的阳离子纤维素包括与月桂基二甲基铵取代的环氧化物反应的羟乙基纤维素的聚合季铵盐,在工业(CTFA)中称为Polyquaternium<sup>®</sup> 24。这些材料可以以商标Polymer LM-200<sup>®</sup>获自Amerchol Corp. (Edison, N.J., USA),以及季铵化合物如烷基二甲基卤化铵。

[0102] 可以使用的特别合适的阳离子多糖聚合物类型是阳离子瓜尔胶衍生物,如瓜尔胶羟丙基三甲基氯化铵(可以其JAGUAR<sup>®</sup>商标系列商购自Rhone-Poulenc)。实例是JAGUAR<sup>®</sup> C13S,其具有低的阳离子基团取代度和高粘度;JAGUAR<sup>®</sup> C15,具有中等取代度和低粘度;JAGUAR<sup>®</sup> C17(高取代度,高粘度),JAGUAR<sup>®</sup> C16,其是羟丙基化阳离子瓜尔胶衍生物,含有低含量的取代基团以及阳离子季铵基团;和JAGUAR<sup>®</sup> 162,其是高透明度、中等粘度的具有低取代度的瓜尔胶。

[0103] 特别优选的阳离子聚合物是JAGUAR<sup>®</sup> C13S、JAGUAR<sup>®</sup> C15、JAGUAR<sup>®</sup> C17和JAGUAR<sup>®</sup> C16以及JAGUAR<sup>®</sup> C162,尤其是JAGUAR<sup>®</sup> C13S。可以使用现有技术中已知的其它阳离子皮肤手感剂,只要它们与本发明的制剂相容。

[0104] 可用于本发明的其它优选阳离子化合物包括酰胺基季铵化合物如季铵丙酸盐和乳酸盐,以及丝绸或小麦蛋白的季铵水解产物等等。许多这些化合物可以作为Mackine<sup>®</sup>酰胺官能胺(Amido Functional Amines)、Mackalene<sup>®</sup>酰胺官能叔胺盐(Amido functional Tertiary Amine Salts)和Mackpro<sup>®</sup>阳离子蛋白质水解产物获自McIntyre Group Ltd. (University Park, Ill.)。

[0105] 在具有水解蛋白质调理剂的实施方案中,水解蛋白质的平均分子量优选为大约2500。优选水解蛋白质的90%具有大约1500至大约3500的分子量。在一个优选实施方案中,MACKPRO<sup>®</sup> WWP(即小麦胚芽酰胺基二甲胺水解小麦蛋白)以0.1%(原样)的浓度添加到皂条中。

#### [0106] 皂条的制造

[0107] 皂条/片可以采用文献中所述和本领域已知用于制造皂条的制造技术来制备。可用的制造方法的类型的实例在书籍Soap Technology for the 1990's(Luis Spitz编辑,American Oil Chemist Society Champaign, Illinois. 1990)中给出。这些技术大致包括:熔体成型、挤出/冲压、和挤出、回火并切割。优选方法是挤出和冲压,因为其能够经济地制造高品质皂条。

[0108] 皂条可以例如通过由皂开始制备或原位形成皂来制备。当使用一种或多种脂肪酸

(其为皂的前体)作为起始成分时,这样的一种或多种酸可以加热到足以使其熔融的温度,通常至少80℃,更特别为80℃至低于100℃,并用合适的中和剂或碱(例如氢氧化钠)中和,所述碱通常以苛性溶液形式添加。中和剂优选以足以充分中和成皂脂肪酸的量添加到熔体中,并且在至少一个实施方案中,优选以大于基本完全中和此类脂肪酸所需量的量添加。

[0109] 在中和后,可以蒸发过量水,并加入附加组合物组分,包括银(I)化合物。虽然并非必要,优选将载体,优选滑石、甘油或三乙胺用于添加银(I)化合物。将水含量理想地降低至使得所得皂条含有基于其总重量不超过25重量%、优选不超过20重量%、更优选不超过18重量%的水的水平,8至15重量%的水含量对于许多皂条是典型的。在加工过程中,作为中和的一部分和/或在中和之后,可以按需调节pH以提供至少9的高pH,这是目标皂条所需的。

[0110] 所得混合物可以通过将该混合物在熔融状态下倾入模具或通过本领域中公知且通常采用的合并、铣削、出条和/或冲压程序来成型为皂条。在典型过程中,该混合物经由多螺杆组件挤出,使由此离开的稠厚液体(其通常具有80,000至120,000 cPs的粘度)落在旋转的激冷轧辊上。当粘稠材料落在激冷压辊上时,形成皂薄片。这些薄片随后输送至细条成形板(noodler plate)以便进一步处理。顾名思义,自该板形成的材料为细条形状。将该细条铣削、出条并提供皂条的特征形状。

[0111] 皂条还可以通过熔铸工艺及其变体来制造。在此类方法中,在乙醇-水混合物中进行皂化(或将皂化的脂肪酸溶解在沸腾的乙醇中)。在皂化后可以加入其它组分,并优选将该混合物过滤,倾入模具并冷却。铸造组合物随后经历熟化步骤,由此通过经时蒸发减少醇和水。熟化可以施用于铸造组合物或施用于较小的坯料、条或由其切割的其它形状。在US4988453 B1和US6730643 B1中描述的此类工艺的变体中,在多元醇和水的存在下进行皂化,减少或消除了皂化混合物中使用挥发性油。熔体浇铸能够制造半透明或透明的皂条,相比之下,通过铣削或其它机械技术通常制得不透明的皂条。

#### [0112] 抗微生物效果

[0113] 本文中公开的清洁组合物具有对抗革兰氏阳性细菌(尤其包括金黄色葡萄球菌)的杀生物活性。该组合物针对的其它相关革兰氏阳性细菌是表皮葡萄球菌和/或棒状杆菌,特别是导致腋窝分泌物水解为恶臭化合物的棒状杆菌菌株。理想地,该皂条在30秒的接触时间下提供至少2、优选至少3、更优选至少3.5的针对金黄色葡萄球菌ATCC 6538的杀生物活性方面的 $\log_{10}$ 减少,甚至更优选在10秒的接触时间下提供至少1、优选至少1.5、更优选至少2的针对金黄色葡萄球菌ATCC 6538的 $\log_{10}$ 减少。

[0114] 当以皂条形式使用时,该皂条用水稀释以形成其1至25重量%的溶液,将所得皂液施加到皮肤上小于1分钟、通常30秒更少的接触时间,相对于适中至相对长持续时间的接触时间,10至30秒的接触时间是受到关注的,并且相对于短至适中持续时间的接触时间,10秒或更短的接触时间是受到关注的,随后将皂液从皮肤上除去,通常通过用水冲洗。按照Indian Standard 13498:1997, 附件C的程序,优选该皂条具有至少200毫升的泡沫体积。

[0115] 就针对革兰氏阳性细菌(尤其包括金黄色葡萄球菌)的杀生物活性而言,组合物(尤其为皂条形式)是受到关注的。该皂组合物针对的其它相关革兰氏阳性细菌是表皮葡萄球菌和/或棒状杆菌,特别是导致腋窝分泌物水解为恶臭化合物的棒状杆菌菌株。理想地,该皂条在30秒的接触时间下提供至少2、优选至少3、更优选至少3.5的针对金黄色葡萄球菌ATCC 6538的杀生物活性方面的 $\log_{10}$ 减少,甚至更优选在10秒的接触时间下提供至少1、优

选至少1.5、更优选至少2的针对金黄色葡萄球菌ATCC 6538的Log<sub>10</sub>减少。在使用中,该皂条用水稀释以形成其通常1至25重量%的溶液,将所得皂液施加到皮肤上小于1分钟、通常30秒或更少的接触时间,相对于适中至相对长持续时间的接触时间,10至30秒的接触时间是受到关注的,并且相对于短至适中持续时间的接触时间,10秒或更短的接触时间是受到关注的,随后将皂液从皮肤上除去,通常通过用水冲洗。按照Indian Standard 13498:1997, 附件C的程序(经此引用并入本文),优选该皂条具有至少200毫升的泡沫体积。

## 实施例

[0116] 提供下列非限制性实施例以进一步举例说明本发明;本发明不以任何方式限于此。下文中描述的方案用于评估抗微生物(抗菌)活性。

### [0117] 体外时间-杀菌方案

#### [0118] 皂液制备

[0119] 将所评估的固体皂条与水混合并在50℃下溶解以获得10重量%的溶液。在溶解后,所得皂条溶液在46℃下平衡,随后实施杀菌试验程序。

#### [0120] 细菌

[0121] 金黄色葡萄球菌ATCC 6538在该研究中用于代表革兰氏阳性细菌。该细菌储存在-80℃下。在各实验前,新鲜的分离物在胰蛋白酶大豆琼脂平板上在37℃下持续24小时培养两次。

### [0122] 体外时间-杀菌试验

[0123] 按照题为“Chemical Disinfectants and Antiseptics - Quantitative Suspension Test for the Evaluation of Basic Bactericidal Activity of Chemical Disinfectants and Antiseptics - Test Method and Requirements (Phase 1)”的欧洲标准(European Standard), EN 1040:2005进行时间-杀菌试验。按照该程序,每毫升 $1.5 \times 10^8$ 至 $5 \times 10^8$ 菌落形成单位(cfu/ml)的生长阶段细菌培养物在46℃下用10重量%皂条溶液(如上所述制备)处理。在形成测试样品时,将8重量份的10重量%皂条溶液与1重量份的培养物和1重量份的水组合,也就是说,皂条组合物在测试样品中的浓度为8重量%。在暴露10、30和60秒后,将样品中和以抑制皂溶液的杀菌活性。将所得溶液连续稀释,接种在固体培养基上,培养24小时,并对存活细胞计数。杀菌活性定义为相对于0秒时的细菌浓度以cfu/ml为单位的对数减少。未暴露于任何皂或银溶液的培养物充当未处理对照物。

[0124] 使用以下公式计算log<sub>10</sub>减少:

[0125]  $\text{Log}_{10}\text{减少} = \text{log}_{10}(\text{对照物数量}) - \text{log}_{10}(\text{测试样品幸存者})$ 。

[0126] 实施例1涉及对作为优选实施方案的皂条进行的测试。

[0127] 实施例2涉及对作为优选实施方案的液体皂进行的测试。

### [0128] 实施例1

[0129] 按照如表2中所示的配方制备皂条。

[0130] 表2

[0131]

	对比皂条1	对比皂条2	实施例皂条1
成分(重量%)			

无水钠皂 (85重量%牛脂皂/15重量%椰油皂)	68.0	68.0	68.0
C10-18 $\alpha$ -烯烃-磺酸盐	1.1	1.1	1.1
滑石	6.0	6.0	6.0
甘油	6.0	6.0	6.0
EDTA四钠盐	0.04	0.04	0.04
氧化银*	0.0002	0.01	0.0002
Luviscol® VA64 W	---	---	0.006
水和其它微量成分	至100%	至100%	至100%

[0132] 备注:\*在所有列中显示实际银含量。

[0133] 由此制得的皂条的抗微生物(杀生物)活性按照前述方案进行评估。还评估了银化合物的水溶液,其经配制至与皂溶液相当的pH(即pH 10.7)。在表3中报道了杀生物活性结果。

[0134]

表 3

接触时间/秒	给定时间结束时存留的细菌的 Log <sub>10</sub> 值		
	对比皂条 1	对比皂条 2	实施例皂条 1
10	7.4	7.4	7.4
20	7.3	7.1	6.3
30	7.2	6.2	5.2
60	6.7	5.0	3.8

[0135] 如表3的数据所显示的那样,在10至60秒的接触时间下,对比皂条1和2未能提供显著的杀生物效果[如接触时间结束时存留的细菌的Log<sub>10</sub>值所显示的那样]。相比之下,实施例皂条1(优选实施方案)提供了明显更低的对数值,尤其在20至60秒的接触时间下,尽管事实上实施例皂条1组合物具有仅为0.0002%实际银含量的非常低的量。

[0136] 实施例2

[0137] 按照表4中显示的配方制备对比和优选的液体皂组合物。

[0138] 表4

[0139]

成分/重量%	对比皂液2	对比皂液1	实施例皂液1
月桂酸皂	5.8	5.8	5.8
肉豆蔻酸皂	6.7	6.7	6.7
棕榈酸皂	2.1	2.1	2.1
SLES.1E0	2.1	2.1	2.1
CAPB	2.5	2.5	2.5
EDTA - 4 Na	0.05	0.05	0.05
KCl	3.5	3.5	3.5
氧化银*	0.0001	---	0.0001
DTPA-Na	0.0012	---	0.0012
PVP	---	---	0.002

水和微量成分	至100	至100	至100
--------	------	------	------

[0140] 备注:\*在所有列中显示实际银含量。

[0141] 按照前述方案并根据产品性质进行适当修改来评估对比皂液和优选皂液的抗微生物效力。在表5中报道了结果。

[0142]

表 5

接触时间/秒	给定时间结束时存留的细菌的 Log <sub>10</sub> 值		
	对比皂液 1	对比皂液 2	实施例皂液 1
<b>0</b>	<b>7.3</b>	<b>7.3</b>	<b>7.3</b>
<b>10</b>	<b>6.2</b>	<b>6.2</b>	<b>6.2</b>
<b>20</b>	<b>5.8</b>	<b>5.9</b>	<b>5.4</b>
<b>30</b>	<b>5.2</b>	<b>5.5</b>	<b>4.8</b>
<b>60</b>	<b>4.5</b>	<b>4.4</b>	<b>3.8</b>

[0143] 如表5的数据所显示的那样,在10至60秒的接触时间下,对比皂液组合1和2未能提供显著的杀生物效果,如接触时间结束时存留的细菌的Log<sub>10</sub>值所显示的那样。相比之下,实施例皂液1(另一优选实施方案)以类似于实施例皂条1的方式提供了明显更低的对数值,尤其在20至60秒的接触时间下,尽管事实上实施例皂液1含有仅为0.0001%实际银的非常低的量。该实施例表明,对各种产品形式,技术效果均是明显的。