

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl⁷
A47L 13/16
C08L 1/06
C08J 9/00



[12] 发 明 专 利 说 明 书

[21] ZL 专利号 97198636.3

[45] 授权公告日 2005 年 6 月 29 日

[11] 授权公告号 CN 1208020C

[22] 申请日 1997.9.6 [21] 申请号 97198636.3
[30] 优先权
[32] 1996.10.18 [33] DE [31] 29618058.0
[86] 国际申请 PCT/EP1997/004849 1997.9.6
[87] 国际公布 WO1998/017165 德 1998.4.30
[85] 进入国家阶段日期 1999.4.8
[71] 专利权人 卡尔纳罗两合公司
地址 联邦德国威斯巴登
[72] 发明人 L·曼斯 K-D·哈莫
审查员 柯静洁

[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 黄泽雄

权利要求书 2 页 说明书 6 页

[54] 发明名称 以杀生剂整理的纤维增强海绵布
[57] 摘要

本发明涉及一种以再生纤维素为基础的海绵材料，其中含有长度为 5 ~ 50mm 的胶粘短纤维内增强材料并用杀生剂浸渍。同时涉及的是一种以再生纤维素为基础的海绵布，其中含有长度为 5 ~ 50mm 的棉短纤维内增强材料并用杀菌剂浸渍。

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

1. 一种以再生纤维素为基础的海绵布，含有内增强材料，其特征为在 pH 值为 13 或更大的由 Glauber 盐、NaOH 和水组成的浴中进行沉淀和再生，和内增强材料由长度为 5~50 mm 的粘胶短纤维组成，且此海绵布在一个加湿浴中或一个分开的处理浴中用杀生活性剂浸渍。

2. 权利要求 1 的海绵布，其特征为杀生活性剂是一种异噻唑酮、苯并异噻唑酮或苯并咪唑的衍生物。

3. 权利要求 1 的海绵布，其特征为杀生活性剂是一种季铵盐。

4. 权利要求 1 的海绵布，其特征为杀生活性剂是丙三醇或 1,2~丙二醇。

5. 权利要求 1 的海绵布，其特征为粘胶短纤维的长度为 10~30 mm。

6. 权利要求 1 的海绵布，其特征为内增强材料占海绵布干重的比例为 5 至 50%。

7. 权利要求 1 的海绵布，其特征为用氯化镁水溶液将其加湿。

8. 一种以再生纤维素为基础的海绵布，含有内增强材料，其特征为在 pH 值为 13 或更大的由 Glauber 盐、NaOH 和水组成的浴中进行沉淀和再生，和内增强材料由长度为 5~50 mm 的棉短纤维组成，且此海绵布在一个加湿浴中或一个分开的处理浴中用杀菌剂浸渍。

9. 权利要求 8 的海绵布，其特征为杀菌剂是一种异噻唑酮、苯并异噻唑酮或苯并咪唑的衍生物。

10. 权利要求 8 的海绵布，其特征为棉短纤维的长度为 10~30 mm。

11. 权利要求 8 的海绵布，其特征为杀菌剂是一种青霉素、头孢菌素、四环素、一种吡啶盐或一种双胍化合物。

12. 权利要求 8 的海绵布，其特征为内增强材料占海绵布干重

的比例为 5 至 50%。

13. 权利要求 8 的海绵布,其特征为用氯化镁水溶液将其加湿。

以杀生剂整理的纤维增强海绵布

本发明涉及一种用粘胶工艺生产的纤维增强海绵布，它是一种多功能的清洁和去污布，特别适于家用。

用粘胶工艺生产海绵布是众所周知的。首先，用氢氧化钠和二硫化碳将浆料特别是木浆转化为一种碱性纤维素黄酸盐溶液，即所谓的粘胶溶液。同时，用含有洗涤剂的稀 NaOH 溶液使精梳棉脱脂和进行丝光处理。然后，通常借助于捏合机，将粘胶溶液和棉纤维混合，以生成均匀物料。然后加入 Glauber 盐（十水合硫酸钠），同样地也混合均匀。此海绵布原料其后按要求设定的任何厚度涂加到多孔环形带上。此后纤维素的再生在一加热的碱性凝固浴中进行。亦可在酸性介质例如稀硫酸中进行。在此过程中，内增强材料结合至海绵布体中。

Glauber 盐的熔点（约 32 至 33 °C）很低。因而它在凝固浴中熔化和完全溶解。其后，在盐结晶处留下孔隙。最后，洗净海绵布，除去其中的残留盐和粘附的反应产物。经干燥后将其切割成窄带幅，然后依次卷绕。然后可将卷装材料剪裁至所要求尺寸的布料。如需要，可预先加以印花。

但是，纤维增强海绵布在干态下发脆。因此只在少数几个国家以此种形式出售。相对下，加湿的海绵布的柔性优选，并具有明显好的“手感”。为了保持海绵布潮湿，用吸湿盐特别是氯化镁的溶液浸渍海绵布幅。借助于挤压辊除去过量的液体。然后将湿布包装，通常包装于聚合物膜中。但是，在包装的内部，微生物特别是细菌和霉菌会繁殖，这使海绵布上生成黑斑。

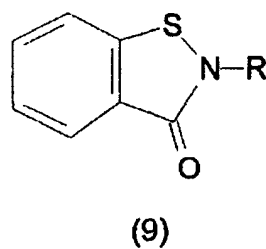
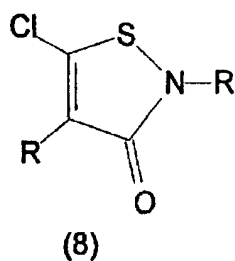
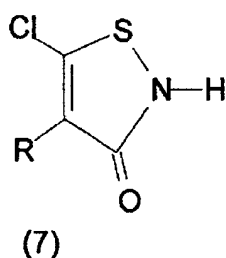
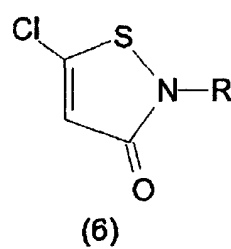
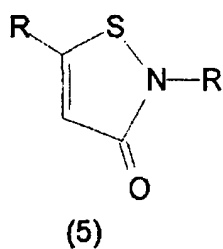
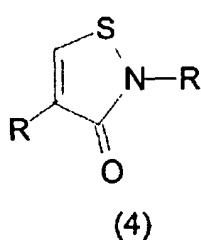
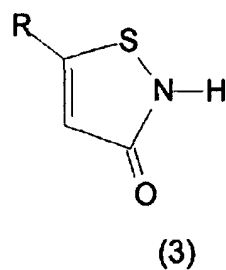
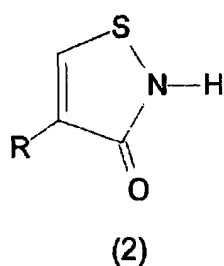
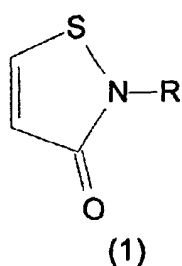
本发明的目的是杀除这些微生物，或至少抑制其繁殖。

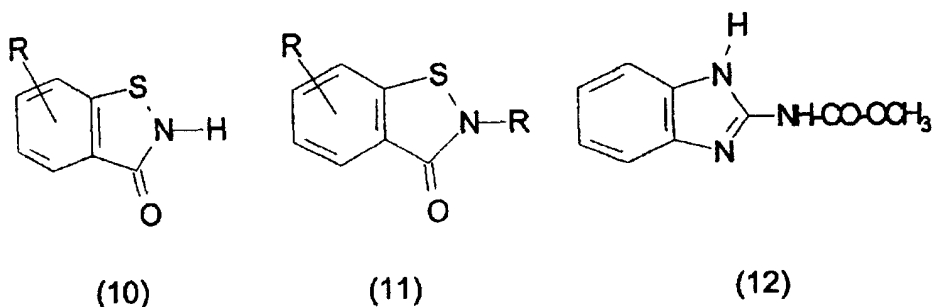
我们发现通过用一种海绵布可以达到此目的，此海绵布以再生纤维素为基础，其中含有内增强材料并且特征是在 pH 值为 13 或更大的由 Glauber 盐、NaOH 和水组成的浴中进行沉淀和再生，和内增强材料由

长度为 5 - 50 mm 的粘胶短纤维组成，且用杀生活性剂将海绵布浸渍。粘胶纤维比

至今常用的棉纤维可达到在实质上更均匀的质量。此外，棉纤维的轧花过程不能成功地除去全部棉籽和棉铃成分。在未染色或浅色的海绵布中此杂质尤为显著。可见到其中的棉籽成小黑斑。诚然，棉籽是可以除净的，但相对地价值昂贵。另外，天然棉纤维的颜色是波动的。最后，棉纤维有须预先脱脂的缺点。使用的脱脂表面活性剂残余物在海绵布生产中易于引起问题，特别是形成泡沫。且现已了解，具杀生活性的季铵盐，具体说氯化苯基烷鏍(Benzalkonium)，在棉纤维存在下失去其效力(Martindale, 备用药典, 第28版, 伦敦[1982], 549页)。

为本发明目的而优选的杀生活性剂为异噻唑酮、苯并异噻唑酮和苯并咪唑的衍生物，特别是以下化学式1至12的化合物：





在上述化学式中，R 是烷基、链烯基或烷二烯基，它们通常含有 1 至 20 个碳原子，并以直链为优选。在这些基团中，含有 6 至 18 个碳原子的直链烷基尤佳。实用最大的正烷基是十八烷酰基。含有 14 或更少个碳原子的正烷基化合物通常具有较高的杀菌效果。但是，当链长减少时，则其在水中的溶解度增加。当具有不止一个烷基时，其碳原子总数同样以不大于 20 为优选。在化学式 7 的化合物中，R 亦可是氯原子。在氯代异噻唑酮亦即化合物 6 至 8 中，烷基通常只含有 1 至 12 个，优选的只含有 1 至 8 个碳原子。第二个取代氯增强了化合物的杀菌效力，且进而减少其在水中的溶解度。在化学式 9、10 和 11 的化合物中，烷基通常更短。它只含有 1 至 4 个碳原子，且依次优选的是甲基、乙基和丙基。

此外，R 亦可是通常含有 3 至 12 个碳原子的环烷基。在化学式 6 至 8 的氯代异噻唑酮化合物中，环烷基通常只含有 3 至 8 个碳原子，而环己基尤为显著。给出的特别优选的化合物为化学式 1、3、6 和 9。化学式 12 的化合物（2-甲氧基羰基氨基苯并咪唑）亦以 Carbendazim 的 INN 名称而为人所知。进而也适用的是 1-丁基氨基甲酰基-2-甲氧基羰基氨基苯并咪唑（Benomyl）、2-噻唑-4-基苯并咪唑（Thiabendazole）和 2-呋喃-2-基苯并咪唑（Fuberidazole）。

呈现出杀霉菌和/或杀细菌作用的化合物还有带有长链的季铵盐，长链通常是饱和的但亦可是饱和的烷基，其中含有 6 至 24 个、优选为 10 至 18 个碳原子。在这些阳离子表面活性的铵盐中，特别适用的是氯化二（ $C_{10} \sim C_{18}$ ）烷基-二甲铵（如氯化二癸基二甲铵）、氯化（ $C_8 \sim C_{18}$ ）烷基三甲铵（如氯化辛基三甲铵、氯化癸基三甲铵和氯化十六烷

基三甲铵)、氯化大豆烷基三甲铵、氯化二椰子烷基二甲铵、氯化烷基苄基二甲铵(如氯化苄基二甲基-十八烷酰基铵)、氯化苄基椰子烷基二甲铵或氯化椰子烷基(2,4-二氯苄基)二甲铵。常用不同长度的脂肪酸的季铵盐的混合物(椰子烷基和豆烷基分别表示不同长度的饱和和不饱和的烷基混合物)。铵盐中的阴离子不一定是氯离子。同样适用的阴离子可为溴离子、乙酸根、丙酸根、山梨酸根、苯甲酸根、或硫酸根。例如,在EP-A 286 009中叙述了这些化合物。

最后,本发明还提供一种海绵布,它以再生纤维素为基础,它含有内增强材料且其特征为在pH值为13或更大的由Glauber盐、NaOH和水组成的浴中进行沉淀和再生,和内增强材料由长度为5~50 mm的棉短纤维组成,且用杀菌活性剂将海绵布浸渍。

其中优选的杀菌活性剂是上述的异噻唑酮、苯并异噻唑酮或苯并咪唑衍生物中的一种。

本发明的海绵布中所使用的杀菌剂亦可为二吡啶基二硫醚和其双-N-氧化物,特别是联吡啶-2-基二硫醚。进而可使用同样描述于EP-A 286 009中的1-烷基和1-链烯基吡啶鎓盐(如氯化1-十二烷基吡啶鎓)。亦可使用如US-A 4 675 347中所述的双胍化合物。适用的还有青霉素、头孢菌素、四环素和其他抗菌活性化合物,只要它们是官方批准用于此目的的。最后,亦可联用多个上述试剂。

杀生剂整理亦可通过用丙三醇或1,2-丙二醇(丙二醇)处理产生。为了有效,它们存在于海绵布中的量必须足以减少水的活性(所谓的 a_w 值)至0.9或更小。 a_w 值为0.85或更小甚至就会阻止霉菌的发展(见E. L ü ck, Z. Lebensm. Unters.-Forsch.[生活资料的调研杂志] 153 [1973] 42-52)。许多所述的化合物不仅对抗霉菌和细菌是活性的,而且对抗酵母菌、藻类和其他微生物也是活性的。

杀生活性化合物所占的重量比例取决于微生物的物种和各化合物的结构。在用氯化(C_{12} - C_{18})烷基苄基二甲铵的情况下,有效的杀霉菌用量以海绵布干重为基础约为1100至1600 ppm。在用氯化二癸基二甲铵的情况下,1 ppm足以对杀藻类有效。

杀生活性剂可加至上述加湿浴中。浴中优选含有氯化镁的重量浓度

约为 2 至 8 %，特别是约为 4 %。此生产工艺对设备特别有利。但是亦可加至分开的处理浴中。加湿的海绵布含有 MgCl_2 的重量比以海绵布的干重为基础，约为 0.01 至 0.4%，优选约为 0.03 至 0.25 %。无论如何，用吸湿盐浸渍和用杀生活性化合物浸渍在原则上是彼此独立的。因此，即使是不加湿的海绵布也可是抗菌的。

在本发明的海绵布中用作内增强材料的棉或粘胶纤维的优选的短纤维长度为 10 至 30mm。如本文开始所述，棉纤维在使用前经脱脂和非必要地丝光处理。以重量计的内增强材料占海绵布干重的比例通常约为 50 %，优选为 10 至 40 %。

其它的生产过程则优先选用本文开始所描述的形式，即捏合棉或粘胶纤维和粘胶溶液，其后再将其与 Glauber 盐捏合，将捏合机中所得物料涂敷于传送带上，通过加热凝固、洗涤和干燥。凝固浴通常含有氢氧化钠，因而呈强碱性（ $\text{pH} > 13$ ）。亦可使用 pH 约为 1 的酸性凝固浴代替碱性凝固浴。此浴惯常含有稀硫酸。此外，凝固浴也常含有 Glauber 盐。