



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 110582203 B

(45) 授权公告日 2022.06.21

(21) 申请号 201780090377.2

A61L 15/24 (2006.01)

(22) 申请日 2017.05.03

C08F 210/02 (2006.01)

(65) 同一申请的已公布的文献号

C08F 218/08 (2006.01)

申请公布号 CN 110582203 A

C11D 3/48 (2006.01)

(43) 申请公布日 2019.12.17

D04H 1/587 (2012.01)

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

D04H 1/64 (2012.01)

2019.11.04

C11D 17/04 (2006.01)

A01P 1/00 (2006.01)

(86) PCT国际申请的申请数据

(56) 对比文件

PCT/US2017/030787 2017.05.03

US 2002183233 A1, 2002.12.05

(87) PCT国际申请的公布数据

JP 2012197250 A, 2012.10.18

W02018/203890 EN 2018.11.08

US 5109063 A, 1992.04.28

(73) 专利权人 瓦克化学股份公司

US 4449978 A, 1984.05.22

地址 德国慕尼黑

US 2002031486 A1, 2002.03.14

(72) 发明人 J·R·博伊兰 D·萨格尔

CN 1898441 A, 2007.01.17

(74) 专利代理机构 永新专利商标代理有限公司

CN 111819317 A, 2020.10.23

72002

专利代理师 彭丽丹 过晓东

Polym等.胶体稳定剂对乙酸乙烯酯-乙烯共聚物乳液和膜的影响.《精细石油化工进展》.2000,第1卷(第3期),第56页左列最后一段.

(51) Int. Cl.

陈秀锦等.一种厕后湿巾的杀菌效果与毒性实验研究.《中国卫生检验杂志》.2013,第23卷(第4期),第887-888页.

A01N 25/34 (2006.01)

A01N 33/12 (2006.01)

A61K 8/02 (2006.01)

审查员 张仙

权利要求书2页 说明书12页

(54) 发明名称

与非离子结合剂结合的抗微生物非织造湿巾

分散体的第一水性组合物施用于非织造基底上; b) 对组合物进行干燥; 以及c) 将第二水性组合物施用于步骤b) 的产物上。第一水性组合物和第二水性组合物中的至少一种包含一种或多种阳离子消毒剂。

(57) 摘要

一种抗微生物非织造湿巾,其包括:i) 与用一种或多种非离子胶体稳定剂和一种或多种非离子表面活性剂稳定的可交联VAE分散体结合的纤维非织造基底,以及ii) 吸收在所述非织造基底中的包含一种或多种阳离子消毒剂的水性洗剂。抗微生物非织造湿巾中不存在阴离子表面活性剂。一种制备抗微生物非织造湿巾的方法,包括:a) 将包含用一种或多种非离子胶体稳定剂和一种或多种非离子表面活性剂稳定的可交联VAE

1. 一种抗微生物非织造湿巾,其包括:

i) 与用一种或多种非离子胶体稳定剂和一种或多种非离子表面活性剂稳定的可交联VAE分散体结合的纤维非织造基底,以及

ii) 吸收在所述非织造基底中的包含一种或多种阳离子消毒剂的水性洗剂,

其中,所述抗微生物非织造湿巾中不存在阴离子表面活性剂,

其中,所述可交联VAE分散体包含VAE共聚物,所述VAE共聚物包括乙酸乙烯酯、乙烯、N-羟甲基官能单体和(甲基)丙烯酰胺的聚合单元,以及,

所述非离子表面活性剂选自酰基、烷基、油烯基和烷基芳基乙氧基化物,乙氧基化的支链或直链脂肪醇,乙氧基化度为3至30个环氧乙烷单元的 C_{13} - C_{15} 羰基合成醇乙氧基化物,乙氧基化度为11至80个环氧乙烷单元的 C_{16} - C_{18} 脂肪醇乙氧基化物,乙氧基化度为3至11个环氧乙烷单元的 C_{10} 羰基合成醇乙氧基化物,乙氧基化度为3至20个环氧乙烷的 C_{13} 羰基合成醇乙氧基化物,具有20个环氧乙烷基团的聚氧乙烯脱水山梨糖醇单油酸酯,乙氧基化度为4至20个环氧乙烷单位的油醇的聚环氧乙烷醚,乙氧基化度为4至20个环氧乙烷单元的壬基酚的聚环氧乙烷醚,具有环氧乙烷的最小含量为至少10重量%的环氧乙烷和环氧丙烷的共聚物,

所述非离子胶体稳定剂选自聚乙烯醇和非离子纤维素衍生物。

2. 根据权利要求1所述的抗微生物非织造湿巾,其中,所述一种或多种非离子胶体稳定剂包括聚乙烯醇。

3. 根据权利要求1所述的抗微生物非织造湿巾,其中,所述一种或多种非离子胶体稳定剂包括羟乙基纤维素。

4. 根据前述权利要求任一项所述的抗微生物非织造湿巾,其中,所述一种或多种非离子表面活性剂包括乙氧基化炔二醇。

5. 根据权利要求1至3中任一项所述的抗微生物非织造湿巾,其中,所述一种或多种阳离子消毒剂包括季铵消毒剂。

6. 根据权利要求1至3中任一项所述的抗微生物非织造湿巾,其中,所述一种或多种阳离子消毒剂包括苯扎氯铵。

7. 制备根据前述权利要求任一项所述的抗微生物非织造湿巾的方法,所述方法包括:

a) 将包含用一种或多种非离子胶体稳定剂和一种或多种非离子表面活性剂稳定的可交联VAE分散体的第一水性组合物施用于非织造基底上;

b) 将所述组合物干燥;以及

c) 将第二水性组合物施用于步骤b)的产物上;

其中,所述第一水性组合物和所述第二水性组合物中的至少一种包含一种或多种阳离子消毒剂,

其中,所述可交联VAE分散体包含VAE共聚物,所述VAE共聚物包括乙酸乙烯酯、乙烯、N-羟甲基官能单体和(甲基)丙烯酰胺的聚合单元,以及,

所述非离子表面活性剂选自酰基、烷基、油烯基和烷基芳基乙氧基化物,乙氧基化的支链或直链脂肪醇,乙氧基化度为3至30个环氧乙烷单元的 C_{13} - C_{15} 羰基合成醇乙氧基化物,乙氧基化度为11至80个环氧乙烷单元的 C_{16} - C_{18} 脂肪醇乙氧基化物,乙氧基化度为3至11个环氧乙烷单元的 C_{10} 羰基合成醇乙氧基化物,乙氧基化度为3至20个环氧乙烷的 C_{13} 羰基合成醇

乙氧基化物,具有20个环氧乙烷基团的聚氧乙烯脱水山梨糖醇单油酸酯,乙氧基化度为4至20个环氧乙烷单元的油醇的聚环氧乙烷醚,乙氧基化度为4至20个环氧乙烷单元的壬基酚的聚环氧乙烷醚,具有环氧乙烷的最小含量为至少10重量%的环氧乙烷和环氧丙烷的共聚物,

所述非离子胶体稳定剂选自聚乙烯醇和非离子纤维素衍生物。

8. 根据权利要求7所述的方法,其中,所述第一水性组合物包含所述阳离子消毒剂中的一种或多种。

9. 根据权利要求7所述的方法,其中,所述第二水性组合物包含所述阳离子消毒剂中的一种或多种。

与非离子结合剂结合的抗微生物非织造湿巾

技术领域

[0001] 本发明涉及一种包含水性抗微生物洗剂的非织造湿巾,其中,所述湿巾与非离子结合剂结合。

背景技术

[0002] 通常用一定量的阴离子表面活性剂稳定用于气流成网非织造工业的自交联分散结合剂。US 5,109,063公开了一种用于非织造结合剂应用的乙酸乙烯酯乙烯N-羟甲基丙烯酰胺(NMA)共聚物乳液的制备方法。乳化系统由亚烷基氧基聚(亚乙氧基)硫酸酯的盐组成。这种类型的结合剂通常用于具有洗剂的湿巾应用中,其中洗剂与用于为非织造制品提供完整性的自交联结合剂的阴离子性质相容。US 7,915,184要求保护一种非织造抗微生物巾,其包括用非离子和阳离子结合剂混合物涂覆并随后用阳离子消毒剂涂覆的纤维非织造基底。US 4,449,978要求保护一种干燥的非织造产品,该产品与用非离子乳化剂稳定的乙酸乙烯酯、乙烯、NMA和丙烯酰胺的共聚物结合。

[0003] US 2002/0183233 A1公开了通过向洗剂中添加盐改善了阳离子消毒剂的释放,从而改善抗微生物非织造巾。

[0004] US 2002/0031486 A1公开了用包含抗微生物剂和非离子表面活性剂的抗微生物清洁组合物浸渍的湿巾。JP2012-197250A公开了用包含阳离子消毒剂、非离子表面活性剂、阳离子聚合物和乙醇的液体组合物浸渍的薄片状化妆用品。

[0005] 仍然需要一种简单且成本有效的方式来改善湿巾组合物中阳离子消毒剂的功效。

发明内容

[0006] 本发明提供了一种抗微生物非织造湿巾,其包括:i)与用一种或多种非离子胶体稳定剂和一种或多种非离子表面活性剂稳定的可交联VAE分散体结合的纤维非织造基底;以及ii)被吸收在非织造基底中的包含一种或多种阳离子消毒剂的水性洗剂。在所述抗微生物非织造湿巾中不存在阴离子表面活性剂。

[0007] 一种制备抗微生物非织造湿巾的方法包括:a)将包含用一种或多种非离子胶体稳定剂和一种或多种非离子表面活性剂稳定的可交联VAE分散体的第一水性组合物施用于非织造基底上;b)将所述组合物干燥;以及c)将第二水性组合物施用于步骤b)的产物。第一水性组合物和第二水性组合物中的至少一种包含一种或多种阳离子消毒剂。

具体实施方式

[0008] 发明人已经发现,如果非织造湿巾中存在阴离子表面活性剂,则阳离子消毒剂例如季铵消毒剂的释放以及因此功效被降低。阴离子表面活性剂通常用于稳定化用作非织造基底结合剂的乙酸乙烯酯乙烯共聚物(VAE)分散体。然而,发明人发现,与阴离子稳定化的VAE结合剂分散体相比,用一种或多种非离子表面活性剂和一种或多种非离子保护胶体的组合进行非离子稳定化的VAE分散体在湿巾组合物中提供了改善的阳离子消毒剂功效。因

此,根据本发明的结合剂组合物以及由其制备的湿巾不含或基本上不含阴离子表面活性剂,以避免干扰阳离子消毒剂的活性。优选地,抗微生物非织造湿巾不包括包含多个阳离子部分的聚合物。

[0009] 现在将详细讨论根据本发明的制备与非离子VAE结合剂结合的抗微生物非织造湿巾的组分以及方法。除非上下文另外指出,否则本文列举的材料的百分比是按重量计。

[0010] VAE共聚物

[0011] 除非另有说明,否则本文提及的单体的按重量计百分比是基于用于制造VAE共聚物的聚合中所有单体的总重量,其中单体的重量百分比在每种情况下总计为100%。类似地,共聚物中单体的百分比以重量计。

[0012] 根据本发明用作结合剂的VAE共聚物包括乙酸乙烯酯、乙烯、N-羟甲基官能单体和(甲基)丙烯酰胺即丙烯酰胺和/或甲基丙烯酰胺的聚合单元。乙酸乙烯酯通常以至少65重量%、或至少70重量%,并且至多94.5重量%、或至多85重量%的量共聚。乙烯通常至少5重量%、或至少10重量%,并且至多30重量%或至多20重量%的量共聚。

[0013] 在每种情况下基于用于聚合的单体的总重量,共聚物中的N-羟甲基官能单体的比例通常为至少0.1重量%、或至少0.5重量%、1重量%、或2重量%,并且通常至多10.0重量%、或至多8重量%、或5重量%。

[0014] 相对于N-羟甲基官能单体加(甲基)丙烯酰胺的总量,N-羟甲基官能单体的合适量为至少25重量%、或至少30重量%、35重量%、40重量%、45重量%、50重量%、或55重量%。该量将为至多85重量%、或至多80重量%、75重量%、70重量%、65重量%、或60重量%。

[0015] 存在于共聚物中的N-羟甲基官能单体加(甲基)丙烯酰胺的总量为至少0.2重量%、或至少0.5重量%、1重量%、3重量%或5重量%,并且为至多5.0重量%、或至多8重量%、10重量%或15重量%。

[0016] 用于制备该共聚物的合适的示例性N-羟甲基官能单体包括N-羟甲基丙烯酰胺(NMA)、N-羟甲基甲基丙烯酰胺、烯丙基N-羟甲基氨基甲酸酯,以及N-羟甲基丙烯酰胺的酯、N-羟甲基甲基丙烯酰胺的酯、或烯丙基N-羟甲基氨基甲酸酯的酯。特别优选N-羟甲基丙烯酰胺和N-羟甲基甲基丙烯酰胺。N-羟甲基官能单体与丙烯酰胺和/或甲基丙烯酰胺结合使用,优选与丙烯酰胺结合使用。最优选的是N-羟甲基丙烯酰胺和丙烯酰胺的共混物。这样的共混物是可商购的,例如为以1:1摩尔比的NMA和丙烯酰胺的48%水溶液,以商品名 **CYLINK®NMA-LF MONOMER** (Cytec Industries, Woodland Park, NJ) 获得,或为包含28% b.w. N-羟甲基丙烯酰胺和20% b.w. 丙烯酰胺的水溶液,以商品名 **FLOCRYL®NMA2820** (SNF Floerger, Andrezieux, 法国) 获得。或者,可以将NMA和丙烯酰胺分别添加到聚合进料中。

[0017] 除NMA之外,VAE共聚物中还可以包含其他N-(C₁₋₄)羟甲基(甲基)丙烯酰胺。也可以包含含有纤维素反应性部分的烯键式不饱和单体,例如含有醛、受保护的醛和乙醇酸部分的那些。实例包括异丁氧基甲基丙烯酰胺、丙烯酰胺基乙醇酸、丙烯酰胺基丁醛、和丙烯酰胺基丁醛的二烷基缩醛,其中烷基各自单独具有1-4个碳原子。

[0018] 任选地,可以通过在VAE共聚物中包括另外的单体来扩展分散体中共聚物的可用性性质的范围。通常,合适的共聚单体是具有单个可聚合烯基的单体。这种共聚单体的实例是具有3至18个C原子的羧酸的乙烯基酯。优选的乙烯基酯是丙酸乙烯基酯、丁酸乙烯基酯、2-

乙基己酸乙烯基酯、月桂酸乙烯基酯、乙酸1-甲基乙烯基酯、新戊酸乙烯基酯和具有9至11个C原子的 α -支化一元羧酸的乙烯基酯,实例为VEOVA9TM或VEOVA10TM酯(可从Momentive Specialty Chemicals, Houston, TX获得)。其他合适的共聚单体包括丙烯酸或甲基丙烯酸与具有1至15个C原子的直链或支链醇的酯。示例性的甲基丙烯酸酯或丙烯酸酯包括丙烯酸甲酯、甲基丙烯酸甲酯、丙烯酸乙酯、甲基丙烯酸乙酯、丙烯酸丙酯、甲基丙烯酸丙酯、丙烯酸正丁酯、甲基丙烯酸正丁酯、丙烯酸2-乙基己酯和丙烯酸降冰片基酯。其他合适的共聚单体包括卤乙烯例如氯乙烯、或烯烃例如丙烯。通常,基于用于聚合的单体的总重量,以0.5重量%至30重量%、优选0.5重量%至20重量%的量共聚合该其他共聚单体。

[0019] 任选地,基于用于聚合的单体的总重量,在形成分散体中可以另外共聚合0.05重量%至10重量%的其他单体(辅助单体)。辅助单体包含可聚合的烯基和至少一个另外的官能团。辅助单体的实例包括丙烯腈以及富马酸和马来酸的二酯,例如二乙基和二异丙基酯。通常,在用于制备VAE共聚物的每种单体中只有一个可聚合烯基,不过在某些情况下可能会更多。

[0020] 另一方面,通常将含有羧酸、磺酸或磷酸或膦酸基团、它们的盐或当用于制备根据本发明的湿巾时水解成它们的基团的烯键式不饱和单体从用作制作湿巾的结合剂的VAE共聚物中排除。更一般地,可以将包含任何或所有这些作为单体单元的任何种类的聚合物从本发明的湿巾中排除。具体的实例包括丙烯酸、甲基丙烯酸、富马酸、马来酸、马来酸酐、乙烯基磺酸和2-丙烯酰胺基-2-甲基-丙烷磺酸。

[0021] 单体的选择或单体的重量比的选择优选以通常使共聚物具有合适的玻璃化转变温度(Tg)的方式进行。通常,Tg为至少-10°C、或至少-5°C、或至少0°C、并且至多+20°C、或至多+15°C、或至多+10°C。共聚物的玻璃化转变温度Tg可以根据ASTM D3418-82通过差示扫描量热法(DSC)用每分钟10°K的加热速率以已知方式测定为起始温度。Tg也可以近似地通过Fox公式预先计算。根据Fox T.G., Bull. Am. Physics Soc. 1, 3, 第123页(1956): $1/T_g = x_1/T_{g1} + x_2/T_{g2} + \dots + x_n/T_{gn}$, 其中 x_n 是单体n的质量分数(% ,按重量/100计), 并且 T_{gn} 是单体n的均聚物的玻璃化转变温度,以开尔文为单位。均聚物的Tg值在《聚合物手册》第二版, J. Wiley & Sons, New York (1975) 中给出。

[0022] 非离子表面活性剂

[0023] 合适的非离子表面活性剂,在本文中也称为非离子乳化剂,例如是酰基、烷基、油烯基和烷基芳基乙氧基化物。合适的还有乙氧基化的支链或直链脂肪醇(脂族醇),其优选具有3至80个环氧乙烷单元的乙氧基化度和C₆至C₃₆烷基。其他实例包括乙氧基化度为3至30个环氧乙烷单元的C₁₃-C₁₅羰基合成醇乙氧基化物、乙氧基化度为11至80个环氧乙烷单元的C₁₆-C₁₈脂肪醇乙氧基化物、乙氧基化度为3至11个环氧乙烷单元的C₁₀羰基合成醇乙氧基化物、乙氧基化度为3至20个环氧乙烷的C₁₃羰基合成醇乙氧基化物、具有20个环氧乙烷基团的聚氧乙烯脱水山梨糖醇单油酸酯。另外的实例包括乙氧基化度为4至20个环氧乙烷单位的油醇的聚环氧乙烷醚、以及乙氧基化度为4至20个环氧乙烷单位的壬基酚的聚环氧乙烷醚。再进一步的实例包括环氧乙烷和环氧丙烷的共聚物,其环氧乙烷的最小含量为至少10重量%。

[0024] 优选的乳化剂是乙氧基化的支链或直链脂族醇,特别是具有3至80个环氧乙烷单元的乙氧基化度和C₈至C₃₆烷基。优选的非离子乳化剂还包括乙氧基化度为3至30个环氧乙

烷单元的C₁₃-C₁₅羰基合成醇乙氧基化物、以及乙氧基化度为11至80个环氧乙烷单元的C₁₆-C₁₈脂族醇乙氧基化物。特别优选的是乙氧基化度为3至30个环氧乙烷单元的C₁₂-C₁₄脂族醇乙氧基化物、以及环氧乙烷最小含量为至少10重量%的环氧乙烷和环氧丙烷的共聚物。优选地,这些表面活性剂不包含烷基酚乙氧基化物结构并且不是内分泌干扰物。

[0025] 在每种情况下基于单体的总重量,乳化剂的总量通常为0.5重量%至5重量%,优选1重量%至3重量%。

[0026] 非离子保护胶体

[0027] 一种或多种非离子保护胶体用于在形成它们的聚合反应期间和之后稳定VAE分散体。合适的非离子保护胶体包括聚乙烯醇(PVOH)和非离子纤维素衍生物例如羟乙基纤维素,但是也可以其它物质作为替代或附加。其他实例包括聚乙烯吡咯烷酮、带有环氧乙烷或聚环氧乙烷取代基的PVOH、以及乙酰乙酰基化的PVOH。另外,可以使用PVOH的共聚物。实例包括乙烯醇的乙烯和/或N-乙烯基吡咯烷酮共聚物。

[0028] 聚乙烯醇特别有用。合适的PVOH包括部分水解的聚乙烯醇,其水解度为80mol%至99mol%,优选为85mol%至99mol%,并且在4%浓度的水溶液中的粘度为1mPas至30mPas,优选为3mPas至6mPas(Hoeppler粘度,根据DIN 53015在20°C下测定)。最优选的是水解度为98mol%至99mol%的范围,并且4%浓度的水溶液粘度为3mPas至6mPas的聚乙烯醇。这样的PVOH是可商购的或可通过本领域技术人员已知的方法获得。可以使用具有所述水解度的单个PVOH,或者可以使用具有不同水解度的两种或更多种的PVOH的组合,所述不同水解度组合起来具有所述水解度。

[0029] 保护胶体或保护胶体的组合例如一种或多种聚乙烯醇通常将以至少0.1重量%、或至少0.2重量%或0.5重量%的量存在。通常,该量将为至多10%、或者至多5%或1%。这些百分比表示相对于用于聚合的所有单体的总重量,保护胶体的量。

[0030] 乳液聚合过程

[0031] 在聚合期间,分散体用一种或多种非离子表面活性剂和一种或多种保护胶体例如聚乙烯醇稳定。用非离子表面活性剂和保护胶体的组合稳定的VAE分散体可以通过乳液聚合,通常在40°C至100°C的温度下、更通常在50°C至90°C、并且最通常在60°C至80°C的温度下制备。根据乙烯进料,聚合压力通常在40至100巴之间,更通常在45至90巴之间,并且可以特别地在45至85巴之间变化。

[0032] 可以使用氧化还原引发剂组合例如乳液聚合常规使用的引发聚合。氧化还原引发剂体系可以用于制备适合本发明使用的VAE分散体。引发剂可以是产生甲醛的氧化还原引发体系,例如甲醛合次硫酸钠。然而,在一些实施方案中,期望使分散体中的甲醛量最小化。在这种情况下,期望使用不产生甲醛的氧化还原引发体系。通常,用于氧化还原对的合适的不产生甲醛的还原剂包括,作为非限制性实例,基于本领域已知的基于抗坏血酸、亚硫酸氢盐、异抗坏血酸盐或酒石酸的那些,以及已知为Bruggeman Chemical of Heilbronn, Germany制造的BRUGGOLITE® FF6M的市售还原剂。也可以使用非氧化还原引发剂,例如过氧化物和偶氮型引发剂,它们都是本领域公知的。

[0033] 所有单体可以形成初始装料,或者所有单体可以形成进料,或者部分单体可以形成初始装料,并且其余的可以在引发聚合之后形成进料。进料可以是分开的(在空间上和时间内),或者可以在预乳化之后进料所有或一些组分。一旦聚合过程结束,就可以使用已知

方法进行后聚合以除去残留的单体,合适方法的一个实例是由氧化还原催化剂引发的后聚合。挥发性残留单体也可通过蒸馏,优选在低于大气压下进行蒸馏,并且在合适的情况下通过使惰性夹带气体如空气、氮气或水蒸气通过材料或通过材料之上而除去。

[0034] 所制备的合适的VAE共聚物分散体的固体含量通常为45重量%至75重量%,但是也可以使用具有其他固体含量的分散体。

[0035] 如果稀释至25%固体含量,则分散体通常具有至少5mPas或至少10、20或30mPas的粘度。粘度将通常为至多80mPas,或至多70、60或50mPas。使用具有#3转子的Brookfield粘度计LVD型在60rpm和25°C下测定粘度。

[0036] 纤维非织造基底

[0037] 纤维非织造基底可以是天然纤维例如(但不限于)纤维素纤维或木浆,或包括但不限于以下的合成纤维:聚酯、聚乙烯、聚丙烯和聚乙烯醇中的一种或多种,或粘胶纤维,或者这些的任意组合,通过干式(气流成网、梳理、朗多(Rando))或湿式成网工艺处理的。在用非离子结合剂组合物处理之前,纤维非织造基底的基重通常为至少10g/m²或至少45g/m²,并且通常为至多150g/m²或至多120g/m²。

[0038] 水性消毒剂洗剂

[0039] 在结合的非织造基底中吸收的水性洗剂包括一种或多种阳离子消毒剂。这些通常是季铵消毒剂化合物。苯扎氯铵是一个具体实例,不过也可以代替或另外使用本领域已知的任何其他阳离子消毒剂。一些阳离子消毒剂可以溶解在洗剂的水相中,而一些则吸附在非织造基底的纤维表面上。优选地,所述一种或多种阳离子消毒剂每个分子仅包含一个阳离子部分。

[0040] 水性洗剂还可以任选地包含不是阳离子消毒剂的盐。可以包括任何种类的盐,例如有机盐、无机盐以及包含如下的盐:有机阴离子和金属、非消毒季铵阳离子或非季铵阳离子即NH₄⁺或质子化的伯、仲、或叔胺。非限制性实例包括乙酸盐、乙炔化物、铵盐(不包括季铵盐)、砷酸盐、碲酸盐、叠氮化物、双卤化物盐、碳酸氢盐、双硫化物、硼化物、硼氢化物、硼卤化物、碳酸盐、柠檬酸盐、氰酸盐、氰化物、甲酸盐、锆酸盐、甘氨酸盐、次卤酸盐(halates)、卤化物、氢化物、氢硒化物、氢硫化物、氢氧化物、酰亚胺、偏铈酸盐、偏钽酸盐、偏钒酸盐、硝酸盐、氮化物、亚硝酸盐、氧化物、高氯酸盐、磷酸盐、磷盐、硒化物、亚硒酸盐、硒酸盐、硫化物、硫酸盐、三元盐、非消毒四烷基铵盐、碲化物、硫氰酸盐和/或钒酸盐。具体实例包括柠檬酸钾、柠檬酸钠、酒石酸钠、酒石酸钾、乳酸钾、乳酸钠、钠和/或钾的水杨酸盐、硫酸镁、氯化钠、氯化铵和/或氯化钾。然而,可以不包括任何一种或多种上述盐,或除阳离子消毒剂以外的所有盐。

[0041] 水性洗剂还可以包含有机溶剂,如果存在,该有机溶剂通常将构成洗剂组合物的至多10%、或至多5%、2%或1%。实例包括C₁₋₆链烷醇、C₁₋₆二醇、亚烷基二醇的C₁₋₁₀烷基醚、C₃₋₂₄亚烷基二醇醚和/或聚亚烷基二醇。特定类型的溶剂包括:烷醇,例如甲醇、乙醇、正丙醇、异丙醇、丁醇、戊醇和/或己醇,以及它们的各种位置异构体;丙酮;以及二醇醚,例如乙二醇单丙醚、乙二醇单丁醚、乙二醇单己基醚、丙二醇正丙醚、丙二醇单丁醚、丙二醇叔丁醚、二甘醇单乙基或单丙基或单丁基醚、二或三聚丙二醇甲基或乙基或丙基或丁基醚、乙二醇醚的乙酸酯和/或丙酸酯。然而,可以不包括任何一种或多种上述溶剂、或所有溶剂。

[0042] 制作抗微生物非织造湿巾

[0043] 通常通过喷涂施加、浸润、凹版印刷或发泡将非离子VAE结合剂组合物施加到非织造基底上。结合剂组合物可以任选地包含催化剂例如酸性化合物或其铵盐。一个实例是氯化铵。

[0044] 结合剂组合物中可以包含润湿添加剂,以帮助不仅润湿基底上的配制结合剂,而且还润湿随后的成品纤维非织造基底。润湿添加剂应是非离子或阳离子型润湿表面活性剂,以免降低作为洗涤剂添加到结合的非织造基底上的阳离子消毒剂的功效。一个实例是SURFYNOL®465,由Air Products销售的非离子乙氧基化炔二醇。基于干聚合物的重量,润湿剂可以以0.1至3千份的量包含在结合剂组合物中,并且更典型地以0.5至2份配制。

[0045] 组合物通常以0.5%至30%的固体含量施用,其取决于基底上所需的负载量。通常,基于未处理的基底的重量,结合剂的量以干重计将为至少5%、或至少10%或15%。通常为至多50%、或至多40%或30%。

[0046] 在将结合剂组合物施加到基底上之后,将基底干燥。这通常在120°C至160°C的温度下进行,但是可以使用更高或更低的温度。之后,可以施用包含阳离子消毒剂的水性洗涤剂。

[0047] 或者,可以将阳离子消毒剂包括在VAE结合剂组合物中,而不是如上所述单独地添加在洗涤剂中。在那种情况下,可以在已经施加并干燥结合剂组合物之后将水和任何其他洗涤剂组份例如溶剂添加到基底中,并且应当理解,阳离子消毒剂中的一些或全部可以溶解在水中。或者,可以使用添加阳离子消毒剂的两种方式。以任何这些方式,水性洗涤剂都将通常以每100份结合基底(干基)至少50份洗涤剂(湿基)或至少150、200或250份的量存在。每100份基底,洗涤剂的量通常为至多500份、或者至多400或350份。在所有情况下,可以以有效减少或避免变干的任何方式包装所得湿巾。

[0048] 实施例

[0049] T_g的测量

[0050] 共聚物的玻璃化转变温度(T_g)通过差示扫描量热法(DSC),使用Mettler-Toledo DSC1动态差示扫描量热仪,根据ASTM D3418-82用每分钟10°K的加热速率测定为起始温度。在第二加热循环中评估玻璃化转变的开始。

[0051] 粘度的测量-Brookfield

[0052] 除非另有说明,否则使用具有#3转子的Brookfield粘度计LVD型在60rpm和25°C下测定共聚物分散体和粘合剂组合物的Brookfield粘度。

[0053] 聚乙烯醇的粘度是根据DIN 53015在20°C下测得的4%水溶液的Hoeppler粘度。

[0054] 制备并测试了以下与NMA和丙烯酰胺共聚的非离子乙酸乙烯酯乙烯分散体。

[0055] 实施例1

[0056] 将以下成分混合在一起:3.200kg的SELVOL®107(聚乙烯醇,其平均水解度为98-99%,4%水溶液粘度为5.5-6.5cps,可从Sekisui获得)的10%水溶液、3.200kg的RHODASURF®TLA 3040(每个十三烷醇具有约30个环氧乙烷单元的十三烷醇乙氧基化物表面活性剂的40%溶液,可从Solvay获得)、1.600kg的PLURONIC®F68(环氧乙烷/环氧丙烯嵌段共聚物,可从BASF Chemical Corp.获得)、0.640kg的PLURONIC®L64(环氧乙烷/环氧丙烯嵌段共聚物,可从BASF Chemical Corp.获得)和40.0g的磷酸二氢铵溶解

在27.100kg去离子水中。用40.0g磷酸(85%)将该混合物的pH调节至3.8,然后向该混合物中加入1.7g硫酸亚铁铵。将该混合物加入已用氮气吹扫的三十五加仑压力反应器中,并在搅拌(350rpm)下加入54.372kg乙酸乙烯酯。

[0057] 用乙烯吹扫反应器,将搅拌保持在350rpm,并将9.595kg的乙烯加入反应器中。然后将温度升高至35℃,并将118.0g的4.8%的异抗坏血酸钠水溶液(用85%的磷酸将pH调节至4.5)加入到反应器中。使反应器内含物平衡,并且此时的压力为392psi。分别以10.0g/min和16.7g/min的速率将叔丁基过氧化氢的4.0%水溶液和4.8%的异抗坏血酸钠的水溶液(用85%的磷酸将pH调节至4.5)连续地进料到反应器中。温度升高1℃后,使反应器温度在60分钟内升至75℃。另外,将11.440kg的含有28% b.w. N-羟甲基丙烯酰胺和20% b.w. 丙烯酰胺的水溶液(可以商品名 **FLOCRYL®** NMA2820获得)在180分钟内进料至反应器,并将NMA-LF的进料管线用另外的0.375kg水冲洗到反应器中。在这3小时的延迟时间段内,NMA-LF的添加速率大致恒定。

[0058] 叔丁基过氧化氢和异抗坏血酸钠进料的流速保持在约1:1.7的比例,并调节流量,使得保持75℃的反应温度。在反应过程中测量未反应的乙酸乙烯酯,并且发现其在1h后为46.6%,在2h后为26.1%,在3h后为7.6%和在3.2h后为4.7%。在3.5h结束时,停止叔丁基过氧化氢和异抗坏血酸钠进料,将反应冷却至50℃,并将反应混合物转移至脱气器中以除去未反应的乙烯。用2.300kg水冲洗反应器,该水也转移到脱气机中,并加入35.0g **RHODOLINE®** DF540消泡剂(可得自Solvay)和110.0g水的混合物以抑制泡沫的形成。为了将未反应的乙酸乙烯酯单体降低至低于0.1%,在40分钟内加入0.740kg的8.0%异抗坏血酸钠水溶液和0.740kg的6.30%叔丁基过氧化氢水溶液。最后,在30分钟内加入溶解在215g 7.01%过氧化氢水溶液中的18.9g十二烷基胍盐酸盐。

[0059] 分散体的最终性质如下:

	固体含量:	56.1%
	pH:	5.4
	粘度(60 rpm):	340 cps
[0060]	粒度: *	35 ppm
	未反应的醋酸乙烯酯:	1752 ppm
	Tg(起始):	2.0℃

[0061] *材料保留在100目筛网上

[0062] 实施例2

[0063] 将以下成分混合在一起:475.0g的 **NATROSOL®** 250GR(羟乙基纤维素,其2%水溶液的粘度为250-450cps,可从Ashland Chemical Corp.获得)的2%水溶液、95.0g的 **RHODASURF®** TLA 3040(每个十三烷醇具有约30个环氧乙烷单元的十三烷醇乙氧基化物表面活性剂的40%溶液,可从Solvay获得)、23.75g的 **PLURONIC®** F68(环氧乙烷/环氧丙烯嵌段共聚物,可从BASF Chemical Corp.获得)、28.5g的 **PLURONIC®** L64(环氧乙烷/环氧丙烯嵌段共聚物,可从BASF Chemical Corp.获得)和1.0g柠檬酸钠溶解在

420.0g去离子水中。使用3.31g的50%柠檬酸水溶液将该混合物的pH调节至4.0,然后将5.0g的1%硫酸亚铁铵水溶液添加到该混合物中。将该混合物加入已经用氮气吹扫过的一加仑不锈钢压力反应器中,并在搅拌(100rpm)下加入1615g乙酸乙烯酯。

[0064] 用乙烯吹扫反应器,将搅拌增加到900rpm,并将285g乙烯加入到反应器中。然后将温度升高至35℃,并将3.0g的7.2%异抗坏血酸钠水溶液(用50%的磷酸将pH调节至4.5)加入到反应器中。将6.0%的叔丁基过氧化氢水溶液和7.2%的异抗坏血酸钠水溶液各自以0.2g/min的速率连续地进料到反应器中。温度升高1℃后,使反应器温度在50分钟内升至85℃。另外,339.3g的含有28% b.w. N-羟甲基丙烯酰胺和20% b.w. 丙烯酰胺的水溶液(可以商品名FLOCRYL®NMA 2820获得)在135分钟内进料至反应器。

[0065] 叔丁基过氧化氢和异抗坏血酸钠进料保持相等的流速,并进行调节使得保持85℃的反应温度。在反应过程中测量未反应的乙酸乙烯酯,发现0.5h后为47.2%,1h后为14.3%,1.75h后为3.7%,并且2.25h后为0.6%。在2.25h结束时,停止叔丁基过氧化氢和异抗坏血酸钠的进料,将反应冷却至50℃,并将反应混合物转移至脱气器中以除去未反应的乙烯。加入1.0g RHODOLINE® DF540消泡剂(可从Solvay获得)和5g水的混合物以抑制泡沫的形成。为了将未反应的乙酸乙烯酯单体降低至低于0.1%,在15分钟内加入20.0g的10%异抗坏血酸钠水溶液和20.0g的7.0%叔丁基过氧化氢水溶液。

[0066] 分散体的最终性质如下:

	固体:	55.9%
	粘度 (60 rpm):	750 cps
[0067]	粒度:	37 ppm
	Tg (起始):	2.7°C

[0068] 实施例3

[0069] 将以下成分混合在一起:47.5g的SELVOL®205(聚乙烯醇,其平均水解度为87-89%,4%水溶液粘度为5.2-6.2cps,可从Sekisui获得)的10%水溶液、95.0g的RHODASURF®TLA 3040(每个十三烷醇具有约30个环氧乙烷单元的十三烷醇乙氧基化物表面活性剂的40%溶液,可从Solvay获得)、47.5g的PLURONIC®F68(环氧乙烷/环氧丙烷嵌段共聚物,可从BASF Chemical Corp.获得)、19.0g的PLURONIC®L64(环氧乙烷/环氧丙烷嵌段共聚物,可从BASF Chemical Corp.获得)和1.2g柠檬酸钠溶解在950.0g去离子水中。使用3.91g的50%柠檬酸水溶液将该混合物的pH调节至4.0,然后将5.0g的1%硫酸亚铁铵水溶液添加到该混合物中。将该混合物加入已经用氮气吹扫过的一加仑不锈钢压力反应器中,并在搅拌(100rpm)下加入1615g乙酸乙烯酯。

[0070] 用乙烯吹扫反应器,将搅拌增加到900rpm,并将285g乙烯加入到反应器中。然后将温度升至35℃,并将3.0g的4.8%异抗坏血酸钠水溶液添加到反应器中。将4.0%叔丁基过氧化氢水溶液和4.8%异抗坏血酸钠水溶液各自以0.2g/min的速率连续地进料到反应器中。在温度升高1℃之后,使反应器温度在60分钟内升高至60℃。另外,将339.3g的含有28% b.w. N-羟甲基丙烯酰胺和20% b.w. 丙烯酰胺的水溶液(可以商品名FLOCRYL®NMA 2820获得)在135分钟内进料至反应器。

[0071] 叔丁基过氧化氢和异抗坏血酸钠进料保持相等的流速并进行调节使得反应温度保持在60℃。在反应过程中测量未反应的乙酸乙烯酯,并且发现其在1h后为36.8%,1.75h后为11.1%,并且2.75h后为4.8%。在2.75h结束时,停止叔丁基过氧化氢和异抗坏血酸钠的进料,将反应冷却至50℃,并将反应混合物转移至脱气器中以除去未反应的乙烯。加入1.0g **RHODOLINE®**DF540消泡剂(可从Solvay获得的专有消泡剂)和5g水的混合物以抑制泡沫的形成。为了将未反应的乙酸乙烯酯单体降低至低于0.1%,在15分钟内添加20.0g的10%异抗坏血酸钠水溶液和20.0g的7.0%叔丁基过氧化氢水溶液。

[0072] 分散体的最终性质如下:

[0073] 固体含量: 48.1%

粘度 (60 rpm): 592 cps

[0074] 粒度: 236 ppm

Tg (起始): 3.0℃

[0075] 实施例4

[0076] 将以下成分混合在一起:3.310kg的 **SELVOL®**107 (聚乙烯醇,其平均水解度为98-99%,4%水溶液粘度为5.5-6.5cps,可从Sekisui获得)的10%水溶液、3.310kg的 **RHODASURF®**TLA 3040 (每个十三烷醇具有约30个环氧乙烷单元的十三烷醇乙氧基化物表面活性剂的40%溶液,可从Solvay获得)、0.828kg的 **PLURONIC®**F68 (环氧乙烷/环氧丙烷嵌段共聚物,可从BASF Chemical Corp.获得)和0.993kg的 **PLURONIC®**L64 (环氧乙烷/环氧丙烷嵌段共聚物,可从BASF Chemical Corp.获得)溶解在28.046kg的去离子水中。使用63.0g柠檬酸将该混合物的pH调节至4.0,然后将1.75g硫酸亚铁铵加入到混合物中。将该混合物添加到已经用氮气吹扫的三十五加仑压力反应器中,并且在搅拌(375rpm)下添加56.275kg乙酸乙烯酯。

[0077] 用乙烯吹扫反应器,将搅拌保持在375rpm,并将9.930kg的乙烯加入反应器中。然后将温度升至35℃,并将105.0g的4.8%异抗坏血酸钠水溶液(用柠檬酸将pH调节至4.5)加入到反应器中。使反应器内容物平衡,并且此时的压力为399psi。分别以6.7g/min和6.7g/min的速率连续地将6.0%叔丁基过氧化氢的水溶液和4.8%的异抗坏血酸钠水溶液(用柠檬酸将pH调节至4.5)进料到反应器中。在温度升高1℃之后,使反应器温度在60分钟内升至85℃。另外,在150分钟内将11.823kg的28.0%的NMA-LF活性水溶液(**FLOCRYL®**NMA 2820,约28%的N-羟甲基丙烯酰胺和20%的丙烯酰胺的水性混合物,可从SNF Floerger获得)进料到反应器中,并且将NMA-LF的进料管线用另外的0.375kg水冲洗到反应器中。NMA-LF的添加速率在此2.5小时的延迟时间段内大致恒定。

[0078] 叔丁基过氧化氢和异抗坏血酸钠进料的流速保持在约1:1的比率,并调节流量使得保持85℃的反应温度。在反应过程中测量未反应的乙酸乙烯酯,发现其在1h后为46.2%,2h后为32.2%,2.5h后为7.4%,并且3h后为1.9%。在3h结束时,停止叔丁基过氧化氢和异抗坏血酸钠的进料,将反应冷却至50℃,并将反应混合物转移至脱气器中以除去未反应的乙烯。用2.300kg水冲洗反应器,该水也转移到脱气器中,并加入35.0g **RHODOLINE®**

DF540消泡剂(可从Solvay获得)和110.0g水的混合物以抑制泡沫的形成。为了将未反应的乙酸乙烯酯单体降低至低于0.1%，在40分钟内加入0.767kg的9.1%的异抗坏血酸钠水溶液和0.767kg的6.40%的叔丁基过氧化氢水溶液。最后，加入溶解在0.212kg去离子水中的17.5g十二烷基胍盐酸盐和溶解在2.000kg去离子水中的0.662kg磷酸一铵。

[0079] 分散体的最终性质如下：

	固体含量：	58.1 %
	pH:	4.7
[0080]	粘度 (60 rpm):	904 cps
	粒度:	130 ppm
	未反应的乙酸乙烯酯:	401 ppm
	Tg (起始):	4.9°C

[0081] 测试与结果：

[0082] 如下进行测试和测量以证明根据本发明的湿巾在阳离子消毒剂功效上的改进。

[0083] 1. 结合剂在非织造物上的施用

[0084] 研究中使用的非织造基底是通过气流成网工艺制备的，并且由88%的纤维素纤维和12%的由聚乙烯外壳和聚酯芯组成的合成双组分纤维制成。基底气流成网的基重约为90克/平方米。表1中列出的结合剂按表2所示进行配制，并以20%固体含量的水性组合物喷涂到气流成网的基底的两面上，以获得20%的聚合物添加量(在干燥的基底上干燥)并在Mathis通空气干燥器中在150°C下干燥3分钟。在施用季胺之前，将结合基底置于21°C和50%相对湿度的恒温恒湿室中。与所列结合剂结合的这些基底的物理性能示于表3。根据ASTM方法D 5035-95进行干和湿拉伸断裂强度测试。

[0085] 表1

VAE 结合剂 样品	表面活性 剂类型	固 体 %	pH	粘度 cps	Tg	苯扎氯铵 功效 ppm
VINNAPAS® 192*	阴离子	52.3	5.3	94	8.6	25
[0086] 实施例 1	非离子	56.1	5.4	340	1.96	117
实施例 2	非离子	55.0	5.1	750	2.7	N/A
实施例 3	非离子	48.1	4.9	592	3.0	N/A
VINNAPAS® 192*	阴离子	52.3	5.3	94	8.6	14
实施例 4	非离子	58.1	4.7	904	4.8	133

[0087] *VINNAPAS®192是用阴离子表面活性剂体系稳定的自交联VAE分散体。实施例4和第二 VINNAPAS®192试验使用与其他试验不同的非织造基底。

[0088] 如通过下文讨论的定量HPLC分析测试测量的,实施例1(非离子表面活性剂)的苯扎氯铵功效是对比 Vinnapas192®试验的4.7倍。实施例4相对于第二 Vinnapas192®试验的效果更大。

[0089] 表2:

组分	干份
VAE	100
[0090] 氯化铵	1
1SURFYNOL®465 润湿剂	1

[0091] 2. 季胺在非织造基底上的施用

[0092] 将上述步骤1中形成的非织造基底用其量为基于非织造基底干重300%溶液的378ppm的苯扎氯铵(季胺)水溶液润湿。将处理过的基底分别放置在塑料袋中并密封以防止蒸发。将密封在袋中的处理过的基底静置42小时,然后将来自湿巾中的苯扎氯铵溶液挤到单独的棕色瓶中,然后盖上盖子。

[0093] 3. 苯扎氯铵分析。

[0094] 用去离子水以1:10的比例稀释来自步骤2中处理过的湿巾中的苯扎氯铵溶液,所述去离子水还用市售 Milli-Q®净水器进一步纯化。使用来自Sigma-Aldrich的苯扎氯铵标准溶液来制备标准水溶液。浓度范围从0.5ppm到45ppm的标准溶液用于创建四点外部线

性校准曲线。相关系数的平方 (R^2) 为0.999905。

[0095] 然后将稀释的测试苯扎氯铵溶液在Waters Alliance系统和surfactant Plus柱上使用乙腈/磷酸钾流动相进行高压液相色谱 (HPLC) 分离。Waters PDA检测器用于峰检测。峰下的面积表示存在的苯扎氯铵的量。分析结果示于上述表1中。

[0096] 4. 用非离子结合剂结合的气流成网基底的物理强度测量。

[0097] 使用ASTM方法D 5035-95, 在Instron拉伸测试仪上测量经处理的气流成网非织造基底的横向 (CD) 湿和干拉伸断裂强度。

[0098] 使用5.1cm×25.4cm (2英寸×10英寸) 的模切机将结合基底模切, 以制备用于拉伸强度测定的样品。将条放置在Instron机械拉伸测试仪的钳口中。为了进行干拉伸测定, 将模切样品垂直放置在测试仪的钳口中并开始测试。拉伸测试仪提供断裂时获得的最大拉伸的统计数据。使用的十字头速度为15.2cm/分钟 (6英寸/分钟), 并且设定标距长度为20.3cm (8英寸) 用于干拉伸测定。进行了多次测试, 并且计算和报告平均值。

[0099] 类似地确定湿拉伸测量, 不同之处是将样品放入包括充水容器的Finch Cup设备中。将样品环绕在金属棒上, 然后浸入水中并保持15秒。然后开始拉伸测试。由于拉伸条的回圈效应, 使用标距长度为5.1厘米 (2英寸)。最大湿强度由拉伸测试仪确定。进行几次测试并计算平均值。

[0100] 使用Sherwood ATS 600Sherwood仪器吸收度测试仪测量处理过的基底的吸收率。

[0101] 与本发明的非离子结合剂以及与阴离子商售结合剂 VINNAPAS®192结合的非织造基底的物理性能示于下表3中。本发明的非离子VAE结合剂提供的性质类似于用商用VAE结合剂获得的性质。Vinnapas 192通常在气流成网非织造行业中用作结合剂, 为各种应用的浸透洗涤剂的气流成网非织造湿巾提供了物理性能需求。

[0102] 表3

结合剂类型	CD 干拉伸强度 gram / 5cm	CD 湿拉伸 e 强度 grams/5cm	吸收率 grams/gram/ 秒	最大容量 grams/gram
VINNAPAS® 192	3591	1814	1.00	11.5
实施例 1	3151	1860	0.74	11.1
实施例 2	3223	1710	0.49	10.29
实施例 3	3435	1899	0.83	10.88
实施例 4	3618	1794	0.57	10.27

[0103]