



(12) 发明专利



(10) 授权公告号 CN 108367243 B

(45) 授权公告日 2021.09.28

(21) 申请号 201680070750.3

(22) 申请日 2016.12.16

(65) 同一申请的已公布的文献号
申请公布号 CN 108367243 A

(43) 申请公布日 2018.08.03

(30) 优先权数据
62/268,152 2015.12.16 US

(85) PCT国际申请进入国家阶段日
2018.06.01

(86) PCT国际申请的申请数据
PCT/US2016/067139 2016.12.16

(87) PCT国际申请的公布数据
W02017/106623 EN 2017.06.22

(73) 专利权人 艺康美国股份有限公司
地址 美国明尼苏达州

(72) 发明人 李俊忠 辛西亚·邦德斯
理查德·斯托布 保罗·沙赫特
卡莱布·鲍尔

(74) 专利代理机构 北京集佳知识产权代理有限公司 11227

代理人 顾晋伟 冷永华

(51) Int.Cl.
B01D 61/00 (2006.01)
B01D 65/08 (2006.01)
C02F 1/44 (2006.01)
B01D 61/02 (2006.01)
B01D 61/04 (2006.01)
B01D 61/14 (2006.01)
B01D 65/06 (2006.01)

(56) 对比文件
CN 104136100 A, 2014.11.05
CN 104136100 A, 2014.11.05
CN 101721916 A, 2010.06.09
CN 1816384 A, 2006.08.09
CN 102059056 A, 2011.05.18
CN 104994732 A, 2015.10.21

审查员 顾全

权利要求书3页 说明书22页 附图3页

(54) 发明名称

用于膜过滤清洁的过氧甲酸组合物

(57) 摘要

公开用于去除膜上生物膜生长和矿物质沉积物的过氧甲酸组合物。确切地说,过氧甲酸组合物在原位产生或在现场产生以减少和预防生物膜并且减少膜上矿物质积聚。根据本发明的所述组合物在应用使用条件下与所述膜相容。

1. 一种用于去除膜系统上微生物和矿物质沉积物的方法, 包含:
使所述膜与包含过氧甲酸、甲酸和过氧化氢的过氧甲酸组合物接触, 其中如所述膜通量的减少所测量, 所述组合物是膜相容的, 并且不破坏所述膜; 以及
去除微生物生长并且溶解所述膜上的矿物质沉积物,
其中所述过氧甲酸组合物通过使甲酸与过氧化氢接触在原位产生, 其中在所述接触之前, 所述甲酸的按重量/体积计的浓度与所述过氧化氢的按重量/体积计的浓度之间的比率是2或更高, 并且所述产生的过氧甲酸组合物中所述过氧甲酸的按重量百分比计的浓度与所述过氧化氢的按重量百分比计的浓度之间的比率在所述接触的1小时内达到2或更高。
2. 根据权利要求1所述的方法, 其中所述膜是逆渗透膜。
3. 根据权利要求1所述的方法, 其中所述膜是纳米过滤膜。
4. 根据权利要求1所述的方法, 其中所述膜是超过滤膜。
5. 根据权利要求1所述的方法, 其中所述膜是微过滤膜。
6. 根据权利要求1到5中任一项所述的方法, 其中所述膜包含纤维素、聚砜、聚醚砜、全芳香族聚酰胺、聚偏二氟乙烯、聚四氟乙烯、聚丙烯腈、聚丙烯、碳、陶瓷和/或不锈钢。
7. 根据权利要求6所述的方法, 其中所述纤维素包含乙酸纤维素和/或硝化纤维素。
8. 根据权利要求6所述的方法, 其中所述陶瓷包括 α -氧化铝和/或氧化锆。
9. 根据权利要求1到5中任一项所述的方法, 其中所述膜由以下组成: 纤维素、聚砜、聚醚砜、全芳香族聚酰胺、聚偏二氟乙烯、聚四氟乙烯、聚丙烯腈、聚丙烯、碳、陶瓷和/或不锈钢。
10. 根据权利要求9所述的方法, 其中所述纤维素由乙酸纤维素和/或硝化纤维素组成。
11. 根据权利要求9所述的方法, 其中所述陶瓷包括 α -氧化铝和/或氧化锆。
12. 根据权利要求1所述的方法, 其中所述膜还被食品或水污染。
13. 根据权利要求1所述的方法, 其中所述膜还被饮料污染。
14. 根据权利要求1所述的方法, 其中所述膜还被啤酒厂产品污染。
15. 根据权利要求1所述的方法, 其中所述膜也被乳制品污染。
16. 根据权利要求1所述的方法, 其中用所述过氧甲酸组合物的处理对所述膜上的压力没有不利影响。
17. 根据权利要求1所述的方法, 其中与用其它氧化剂化学物质处理的膜相比, 用所述过氧甲酸组合物的所述处理并不减少所述膜的使用寿命。
18. 根据权利要求1到5中任一项所述的方法, 进一步包含在使所述膜与所述过氧甲酸组合物接触之前的第一产物去除步骤。
19. 根据权利要求1到5中任一项所述的方法, 进一步包含用水和/或碱性溶液洗涤所述膜的预冲洗步骤。
20. 根据权利要求1到5中任一项所述的方法, 进一步包含另外处理循环, 其包含在所述过氧甲酸组合物接触所述膜之前或之后酸性处理、酶处理、碱性处理和/或中性处理。
21. 根据权利要求1到5中任一项所述的方法, 其中所述方法不包括任何额外处理循环, 所述额外处理循环包含在所述过氧甲酸组合物接触所述膜之前或之后酸性处理、酶处理、碱性处理和/或中性处理。
22. 根据权利要求1到5中任一项所述的方法, 其中所述膜与按重量计0.001%到0.1%

的活性过氧甲酸接触。

23. 根据权利要求1到5中任一项所述的方法, 其中所述膜与按重量计0.01%到0.05%的活性过氧甲酸接触。

24. 根据权利要求1到5中任一项所述的方法, 其中所述膜与过氧甲酸接触至少15秒。

25. 根据权利要求1到5中任一项所述的方法, 其中所述膜与过氧甲酸接触至少30秒。

26. 根据权利要求1到5中任一项所述的方法, 其中所述膜与过氧甲酸接触至少60秒。

27. 根据权利要求1到5中任一项所述的方法, 其中所述膜与过氧甲酸接触至少15分钟。

28. 根据权利要求1到5中任一项所述的方法, 其中所述膜与所述过氧甲酸组合物在环境温度下接触。

29. 根据权利要求1到5中任一项所述的方法, 其中所述膜与所述过氧甲酸组合物在2°C到60°C的温度下接触。

30. 根据权利要求1所述的方法, 其中在所述接触之前, 所述甲酸以包含甲酸或在水性组合物接触后产生甲酸的物质的组合物提供, 并且所述过氧化氢以组合物提供, 所述组合物包含过氧化氢或在水性组合物接触后产生过氧化氢的物质。

31. 根据权利要求1所述的方法, 其中所述甲酸以第一水性组合物提供并且与所述过氧化氢的第二水溶液接触。

32. 根据权利要求1所述的方法, 其中所述过氧甲酸组合物中所述过氧甲酸的按重量百分比计的浓度与所述过氧化氢的按重量百分比计的浓度之间的比率在所述接触的30分钟内达到至少2到10。

33. 根据权利要求1所述的方法, 其中按重量计至少1%的过氧甲酸在所述接触的5分钟内形成于所述过氧甲酸组合物中。

34. 根据权利要求1所述的方法, 其中按重量计至少6%的过氧甲酸在所述接触的5分钟内形成于所述过氧甲酸组合物中。

35. 根据权利要求1所述的方法, 其中按重量计至少7%的过氧甲酸在所述接触的5分钟内形成于所述过氧甲酸组合物中。

36. 根据权利要求1所述的方法, 其中按重量计至少8%的过氧甲酸在所述接触的5分钟内形成于所述过氧甲酸组合物中。

37. 根据权利要求1所述的方法, 其中按重量计至少9%的过氧甲酸在所述接触的5分钟内形成于所述过氧甲酸组合物中。

38. 根据权利要求1所述的方法, 其中按重量计至少10%的过氧甲酸在所述接触的5分钟内形成于所述过氧甲酸组合物中。

39. 根据权利要求1所述的方法, 其中所述甲酸与过氧化氢的所述接触在强酸催化剂存在下进行。

40. 根据权利要求1到5中任一项所述的方法, 其中所述过氧甲酸组合物进一步包含稳定剂。

41. 根据权利要求1到5中任一项所述的方法, 其中所述过氧甲酸组合物进一步包含润湿剂。

42. 根据权利要求1到5中任一项所述的方法, 其中所述过氧甲酸组合物进一步包含表面活性剂。

43. 根据权利要求42所述的方法, 其中所述表面活性剂是至少一种阴离子和/或非离子表面活性剂。

44. 根据权利要求1到5中任一项所述的方法, 其进一步包含以下步骤:

降低所述过氧甲酸组合物中所述过氧化氢的所述浓度。

45. 根据权利要求44所述的方法, 其中所述过氧甲酸组合物中所述过氧化氢的所述浓度使用催化酶或过氧化酶来降低。

46. 一种用于去除膜系统上微生物生长和矿物质沉积物的方法, 包含:

使所述膜与按重量计至少0.01%的原位产生的过氧甲酸组合物的活性剂接触; 以及去除所述膜上的微生物矿物质沉积物,

其中所述过氧甲酸组合物通过使甲酸与过氧化氢接触在原位产生, 其中在所述接触之前, 所述甲酸的按重量/体积计的浓度与所述过氧化氢的按重量/体积计的浓度之间的比率是2或更高, 并且所述产生的过氧甲酸组合物中所述过氧甲酸的按重量百分比计的浓度与所述过氧化氢的按重量百分比计的浓度之间的比率在所述接触的1小时内达到2或更高。

用于膜过滤清洁的过氧甲酸组合物

[0001] 相关申请的交叉引用

[0002] 本申请案主张2015年12月16日提交的美国专利申请案第62/268,152号的优先权,所述申请案的公开内容以全文引用的方式并入本文中。

技术领域

[0003] 本发明涉及将过氧甲酸组合物用于去除膜上生物膜生长和矿物质沉积物。因此,本发明涉及用于清洁这类膜的膜分离工艺和就地清洁或洗液组合物的领域,包括通过使用抗微生物洗液来去除固体,如脂肪、蛋白质、矿物质和生物膜。确切地说,过氧甲酸组合物在原位产生或在现场产生以减少、去除和/或杀灭生物膜并且减少膜上矿物质积聚。根据本发明的组合物出乎意料地在应用使用条件下与膜相容。

背景技术

[0004] 各种技术使用膜,包括应用逆渗透的那些膜。使用膜的一个缺点是在操作期间膜逐渐变得被污染。确切地说,膜上的生物膜(包括逆渗透膜、纳米过滤膜、超过滤膜和微过滤膜)生长和矿物质沉积物可具有不利的结果。这类生物膜生长和矿物质沉积物可造成通量严重降低、压力增大、生产减少,可不利地影响成品的品质,并且通常导致这类膜的过早更换。

[0005] 在分离设备内提供的膜可使用提供冲洗、漂洗、预处理、清洁、消毒、杀菌和保持的就地清洁(clean-in-place, CIP)法进行处理,因为过滤膜在处理期间有污染倾向。由于通量降低并且压力增加,污染显示自身随操作时间的推移导致产生减少。通量降低通常是渗流或渗透速率减少,其发生在所有操作参数(如压力、进料流动速率、温度和进料浓度)保持不变时。一般来说,膜污染是一个复杂的过程,并且被认为由于多种因素(包括膜表面上和/或膜孔内的静电引力、疏水和亲水相互作用、进料组分(例如,悬浮颗粒、不可渗透的已溶解的溶质和甚至通常可渗透的溶质)的沉积和聚积)而出现。期望几乎所有进料组分将在一定程度上污染膜。参见Munir Cheryan,《超过滤和微过滤手册(Ultrafiltration and Microfiltration Handbook)》,技术公开案,Lancaster, Pa., 1998(第237-288页)。污染组分和沉积物可包括无机盐、颗粒、微生物和有机物。

[0006] 过滤膜通常需要定期清洁以允许在分离设备(如食品、乳制品和饮料工业中发现的那些)内成功的工业应用。过滤膜可通过去除来自膜的表面和主体的异物和相关设备来清洁。用于过滤膜的清洁程序可能涉及就地清洁CIP过程,其中清洁剂在膜内循环并且通过膜以弄湿、渗透、溶解和/或漂洗掉来自膜的异物。可用于清洁而操控的各种参数通常包括时间、温度、机械能、化学组成、化学浓度、污物类型、水类型、液压设计和构造的膜材料。

[0007] 常规的清洁技术包括使用高热量和/或极端pH,即,极高碱性使用溶液,或极低pH酸性使用溶液。然而,多种表面无法忍受这类条件。举例来说,用于制造食品和饮料的膜在温度和pH方面通常具有具体限制,由于由其被构造的材料,其可在所述温度和pH下被操作和清洁。

[0008] 一般来说,已发现在膜上进行的清洁的频率和化学处理的类型会影响膜的工作寿命。据相信,由于膜随时间的化学降解,膜的工作寿命可减少。提供具有温度、pH和化学限制的各种膜以使膜材料的降解降到最低。举例来说,多种聚酰胺逆渗透膜具有氯气限制,因为氯气可倾向于氧化侵蚀并且破坏膜。为遵守法律法规,清洁和杀菌过滤膜是合乎需要的,其可在某些应用(例如,食品和生物技术工业)中需要清洁、减少微生物以防止污染产物流,并且通过恢复通量(和压力)来优化过程。

[0009] 氧化和非氧化杀生物剂通常与碱性疗法组合使用以使膜消毒并且防止或减少污染膜。示例性氧化剂为已知有强杀生物作用的盐酸化合物,但是其具有一个明显的缺点,那就是其可破坏膜表面。与膜表面的这类接触是使用氧化杀生物剂的消毒过程的一个所需部分。用于清洁膜的其它示例性技术通过以下公开:Fremont等人的美国专利第4,740,308号;Groschl的美国专利第6,387,189号;和Olsen的美国专利第6,071,356号;以及美国公开案第2009/0200234号。

[0010] 清洁膜的各种方法为已知的,并且由于破坏膜并且包围待清洁的设备而减少膜的使用寿命。举例来说,酸处理可能对处理设备的表面和其中所使用的过滤膜有腐蚀性作用。所需相当高的温度也造成能量成本的增加。此外,使用大体积的酸性灭活组合物需要其进行中和并且适当处置废液。已知膜清洁系统的这些和其它已知缺点。

[0011] 尽管防止微生物生长的各种试剂(如氧化剂)已用于膜清洁,但仍需要改善的方法以防止膜上的微生物生长和生物膜形成。

[0012] 因此,所要求的发明的目标是提供原位产生的过氧甲酸组合物以防止并且去除膜上的微生物生长和膜的生物污染。确切地说,本发明的目标是提供一种方法,所述方法不破坏膜并且减少膜上的微生物生长和生物污染。

[0013] 本发明的另一目标是提供可与膜相容的组合物,以使得组合物不含任何毁坏或封闭膜的组分。

[0014] 本发明的其它目标、优点和特征从结合附图作出的以下说明书将变得显而易见。

发明内容

[0015] 本发明的一个优点是包含在原地或在现场产生的过氧甲酸组合物的可与膜相容的过氧羧酸组合物以用于去除和/或减少膜上的生物膜生长和矿物质沉积物。本发明的一个优点是清洁组合物可生物降解,分解成不危险的产物,其因此在经过处理的膜上不留下有毒迹线(由于快速降解成被认为是普遍认为安全(GRAS)的水、二氧化碳和甲酸)并且并未不利地干扰膜。此外,过氧甲酸组合物适合于在原地或现场产生使用点,使用户即时将组合物应用到需要处理的膜上以接触膜表面并且在生物膜细菌粘附并且开始生物膜形成的位置处控制生物膜生长。

[0016] 在一实施例中,本发明公开包含过甲酸的现场产生的过氧羧酸组合物,所述组合物有效地杀灭并且去除生物膜和其它污物,以及膜上的无机垢(inorganic scale)而不破坏或不利地干扰经过处理的膜。

[0017] 虽然公开多个实施例,但是本领域的技术人员从以下具体实施方式将显而易见本发明的再其它实施例,以下具体实施方式展示和描述本发明的说明性实施例。因此,附图和具体实施方式应被视为本质上为说明性的而非限制性的。

附图说明

[0018] 图1是展示暴露于根据本发明实施例的过氧甲酸配制物后的绿脓杆菌(*P.aeruginosa*)生物膜的平均对数下降值的图形表示。

[0019] 图2展示暴露于根据本发明实施例的过氧甲酸配制物后的嗜温性孢子(*mesophilic spore*)的平均对数下降值。

[0020] 图3展示与可商购的过酸组合物相比,使用根据本发明实施例的过氧甲酸配制物的逆渗透膜的膜相容性评估。

[0021] 图4展示与可商购的化学对照组合物相比,凭借使用根据本发明实施例的过氧甲酸配制物的逆渗透膜的清洁水通量测量值的膜相容性评估。

[0022] 图5展示与可商购的化学对照组合物相比,凭借使用根据本发明实施例的过氧甲酸配制物的逆渗透膜的盐排斥能力测量值的膜相容性评估。

[0023] 将参考附图详细描述本发明的各种实施例,其中贯穿若干视图,类似的参考数字表示类似的部分。对各种实施例的参考不限制本发明的范畴。本文所表示的图不是对根据本发明的各种实施例的限制,而是为了示例性说明本发明而呈现。

具体实施方式

[0024] 本发明涉及包含在原位或在现场产生的过氧甲酸组合物的可与膜相容的过氧羧酸组合物以用于减少和/或防止膜上的生物膜生长和矿物质沉积物。本发明的实施例不限于特定过氧甲酸组合物,其可变化并且基于本文中本发明的公开内容由本领域技术人员来理解。还应理解,本文所用的所有术语都只是出于描述特定实施例的目的,并且不旨在以任何方式或范畴进行限制。举例来说,除非上下文另有明确表示,否则如在本说明书和随附权利要求书中所使用,单数形式“一个(a/an)”和“所述”可包括复数个指示物。此外,所有单位、字首和符号可依照其SI公认的形式表示。

[0025] 在本说明书内列举的数字范围包括在所限定的范围内的数值。在本公开通篇,本发明的各个方面都可以范围格式呈现。应理解,呈范围格式的描述仅仅是为了方便和简洁起见并且不应该被解释为是对本发明的范畴的固定限制。因此,对范围的描述应被认为已经具体地公开所述范围内所有可能的子范围以及个别的数值(例如1到5包括1、1.5、2、2.75、3、3.80、4和5)。

[0026] 为了使本发明可更易于理解,首先定义某些术语。除非另外定义,否则本文所用的所有技术和科学术语具有与本发明的实施例所属领域的普通技术人员通常所理解相同的含义。与本文所述的方法和材料类似、修饰或等效的许多方法和材料都可用于实践本发明的实施例,而无需过度实验,本文描述优选的材料和方法。在描述和要求本发明的实施例时,将根据下文所阐述的定义使用以下术语。

[0027] 如本文所用,术语“约”是指可能发生的数值量的变化,例如通过在现实世界中用于制造浓缩物或使用溶液的典型测量和液体处理程序;通过这些程序中的无心之失;通过用于制备组合物或实施所述方法的成分的制造、来源或纯度的差异等。术语“约”还涵盖因为由特定初始混合物所引起的组合物的不同平衡条件而不同的量。无论是否由术语“约”修饰,权利要求书都包括数量的等效值。

[0028] 术语“活性剂”或“活性剂百分比”或“活性剂重量百分比”或“活性剂浓度”在本文

中可互换地使用并且是指参与清洁的那些成分的浓度,表示为减去如水或盐等惰性成分之后的百分比。

[0029] 如本文所用,术语“烷基(alkyl/alkyl group)”是指具有一个或多个碳原子的饱和烃,包括直链烷基(例如,甲基、乙基、丙基、丁基、戊基、己基、庚基、辛基、壬基、癸基等)、环状烷基(或“环烷基”或“脂环基”或“碳环基”)(例如,环丙基、环戊基、环己基、环庚基、环辛基等)、支链烷基(例如,异丙基、叔丁基、仲丁基、异丁基等)和烷基取代的烷基(例如,烷基取代的环烷基和环烷基取代的烷基)。

[0030] 除非另外说明,否则术语“烷基”包括“未被取代的烷基”和“被取代的烷基”两者。如本文所使用,术语“被取代的烷基”是指具有取代基置换烃主链一个或多个碳上的一个或多个氢的烷基。这类取代基可包括例如烯基、炔基、卤基、羟基、烷基羰氧基、芳基羰氧基、烷氧基羰氧基、芳氧基、芳氧基羰氧基、羧酸酯基、烷基羰基、芳基羰基、烷氧基羰基、氨基羰基、烷基氨基羰基、二烷基氨基羰基、烷基硫基羰基、烷氧基、磷酸酯基、膦酸基、亚膦酸基、氰基、氨基(包括烷基氨基、二烷基氨基、芳基氨基、二芳基氨基和烷基芳基氨基)、酰胺基(包括烷基羰基氨基、芳基羰基氨基、氨甲酰基和脲基)、亚氨基、巯基、烷基硫基、芳基硫基、硫代羧酸酯基、硫酸酯基、烷基亚磺酰基、磺酸酯基、氨磺酰基、磺酰胺基、硝基、三氟甲基、氰基、叠氮基、杂环基、烷基芳基或芳香族基团(包括杂芳香族基团)。

[0031] 在一些实施例中,被取代的烷基可包括杂环基。如本文所用,术语“杂环基”包括类似于其中环上碳原子中的一个或多个为不是碳的元素(例如氮、硫或氧)的碳环基的闭环结构。杂环基团可为饱和或不饱和的。示例性杂环基包括但不限于氮丙啶、环氧乙烷(ethylene oxide)(环氧化物、环氧乙烷(oxirane))、环硫乙烷(环硫化物)、二环氧乙烷、氮杂环丁烷、氧杂环丁烷、硫杂环丁烷、二氧杂环丁烷、二硫杂环丁烷、二硫环丁烯、氮杂环戊烷、吡咯烷、吡咯啉、氧杂环戊烷、二氢呋喃以及呋喃。

[0032] 如本文所用,术语“清洁”是指一种用于促进或帮助去除污物、漂白、减少微生物群和其任何组合的方法。如本文所用,术语“微生物”是指任何非细胞或单细胞(包括菌落)生物体。微生物包括所有原核生物。微生物包括细菌(包括蓝细菌(cyanobacteria))、孢子、地衣、真菌、原虫、朊病毒、类病毒、病毒、噬菌体和一些藻类。如本文所使用,术语“微菌(microbe)”与微生物同义。

[0033] 如本文所用,术语“消毒剂”是指使用在以下参考文献中描述的程序杀灭包括大部分识别的病原性微生物的所有营养细胞的试剂:A.O.A.C.使用稀释方法(A.O.A.C.Use Dilution Methods),官方分析化学家协会的官方分析方法(Official Methods of Analysis of the Association of Official Analytical Chemists),第955.14段和适用部分,第15版,1990(EPA指南91-2)。如本文所用,术语“高水平消毒”或“高水平消毒剂”是指杀灭除高水平的细菌孢子外基本上所有生物体,并且使用由食品和药物管理局(Food and Drug Administration)作为灭菌剂的销售明确的化学杀菌物实现的化合物或组合物。如本文所用,术语“中间水平消毒”或“中间水平消毒剂”是指用由环境保护局(Environmental Protection Agency,EPA)登记为杀结核杆菌剂的化学杀菌物杀灭分枝杆菌(mycobacteria)、大部分病毒和细菌的化合物或组合物。如本文所用,术语“低水平消毒”或“低水平消毒剂”是指用由EPA登记为医院消毒剂的化学杀菌物杀灭一些病毒和细菌的化合物或组合物。

[0034] 如本文所用,术语“公认为安全的”或“GRAS”是指由食品和药物管理局归类为安全直接供人类食用的组分;或者归类为基于目前的优良生产规范使用条件的成分,如21C.F.R.第1章,§170.38和/或570.38中的实例中所定义。

[0035] 术语“硬表面”是指固体、基本上非柔性表面,如工作台面、瓷砖、地板、墙壁、嵌板、窗户、卫生洁具、厨房和浴室家具、电器、发动机、电路板和餐盘。硬表面可包括例如健康护理表面和食品加工表面。

[0036] 如本文所用,术语“不相容性”是指过滤中的材料的化学性质与膜结构不相容的条件或情况。材料的不相容性可对膜不利并且导致过滤能力降低、膜破坏、膜完全失效等。如本文中所提到,膜“可相容”的处理组合物和方法不会由于膜物理破坏造成过滤能力的明显降低,其可通过膜通量的减少来测量。一方面,过滤能力降低超过1%、2%、3%、4%、5%、6%、7%、8%、9%、10%或更高表示不相容性。

[0037] 术语“膜”意思是横向尺寸比可供发生质量转移的厚度大得多的结构,膜可用于过滤液体。

[0038] 如本文所用,术语“混合”或“混合物”在涉及“过羧酸组合物”、“过羧酸”、“过氧羧酸组合物”或“过氧羧酸”使用时是指包括超过一种过羧酸或过氧羧酸的组合物或混合物。

[0039] 出于本专利申请的目的,当微生物群减少至少约50%,或显著大于通过用水洗涤实现的时,实现成功微生物减少。微生物群的较大减少提供更大水平的保护。

[0040] 如本文所用,术语“消毒杀菌剂”是指根据公共卫生要求判断,使细菌污染物的数量降低到安全水平的试剂。在一实施例中,用于本发明中的消毒杀菌剂将提供至少3个对数降低并且更优选为5个对数阶降低。这些降低可使用以下参考文献中阐述的程序来评估:消毒剂的杀菌和去污剂消毒杀菌作用(Germicidal and Detergent Sanitizing Action of Disinfectants),官方分析化学家协会的官方分析方法,第960.09段和适用部分,第15版,1990(EPA指南91-2)。根据这一参考文献,消毒杀菌剂相对于若干测试生物体应提供在室温(25±2℃)下在30秒内99.999%的降低(5个对数阶降低)。

[0041] 如本文所用,术语“污物”或“污渍”是指可或可不含有如矿物质粘土、沙子、天然矿物质、碳黑、石墨、高岭土、环境粉尘等颗粒物质的非极性油性物质。

[0042] 如本发明中所用,术语“杀孢子剂(sporicide)”是指能够造成蜡样芽孢杆菌(*Bacillus cereus*)或枯草杆菌(*Bacillus subtilis*)的孢子群在60℃下在10秒内大于90%的降低(1个对数阶降低)的物理或化学试剂或过程。在某些实施例中,本发明的杀孢子组合物提供这类群在60℃下在10秒内大于99%的降低(2个对数阶降低)、大于99.99%的降低(4个对数阶降低)、或大于99.999%的降低(5个对数阶降低)。

[0043] 抗微生物剂的“杀生物(-cidal)”或“生物抑制(-static)”活性的区分,所述定义描述功效程度,并且用于测量这一功效的官方实验室方案是理解抗微生物剂和组合物的相关性的考虑因素。抗微生物组合物可实现两种类别的微生物细胞损伤。第一类为导致微生物细胞完全破坏或功能丧失的致死性不可逆作用。第二类细胞损伤为可逆的,使得如果使生物体呈现不含所述试剂,那么其可再次倍增。前者被称为杀微生物,而后者被称为抑制微生物。按照定义,消毒杀菌剂和消毒剂是提供抗微生物或杀微生物活性的试剂。相比之下,防腐剂一般被描述为抑制剂或抑制微生物组合物。

[0044] 术语“基本上类似的清洁性能”一般是指通过具有大体上相同程度(或至少程度不

显著更小)的清洁度或大体上相同气力消耗(或至少消耗不显著更小)的或两方面的替代清洁产品或替代清洁系统来实现。

[0045] 如本文所使用,术语“磺基过氧羧酸”、“磺化过酸”或“磺化过氧羧酸”是指磺化羧酸的过氧羧酸形式。在一些实施例中,本发明的磺化过酸为中链磺化过酸。如本文所使用,术语“中链磺化过酸”是指包括附接到碳上的磺酸酯基的过酸化合物,所述碳是来自过羧酸链的碳主链中过羧酸基团的碳的至少一个碳(例如,三位或进一步),其中至少一个碳不在末端位置。如本文所使用,术语“末端位置”是指最远离过羧酸基团的过羧酸的碳主链上的碳。

[0046] 术语“阈值剂”是指抑制水硬离子从溶液结晶,但是不需要与水硬离子形成具体络合物的化合物。阈值剂包括但不限于聚丙烯酸酯、聚甲基丙烯酸酯、烯烃/马来酸共聚物等。

[0047] 如本文所用,术语“水”包括食品处理或运输水。食品处理或运输水包括生产运输水(例如,如见于水槽、管运输、切割器、切片刀、热烫机、蒸馏系统、洗涤机等)、用于食品运输线路的带喷雾、洗鞋和洗手的水滴盘、第三洗涤槽漂洗水等。水还包括家用和娱乐用水,如池、温泉、休闲水槽和水道、喷泉等。

[0048] 如本文所用,术语“重量百分比(weight percent)”、“wt%”、“重量百分比(percent by weight)”、“重量%”和其变化形式是指呈以下形式的物质浓度:所述物质的重量除以组合物的总重量并且乘以100。应理解,如本文所用,“百分比”、“%”等旨在与“重量百分比”、“wt%”等同义。术语PPM是指百万分之一。

[0049] 本发明的方法、系统、装置和组合物可包含以下、基本上由以下组成或由以下组成:本发明的组分和成分以及本文所述的其它成分。如本文所用,“基本上由……组成”意思是方法、系统、装置和组合物可包括另外的步骤、组分或成分,但前提是另外的步骤、组分或成分不会实质性地改变所要求的方法、系统、装置和组合物的基本特征和新颖特征。

[0050] 清洁膜的方法

[0051] 本发明包含可用作清洁组合物(也就是抗微生物清洁组合物、辅助剂或作为碱性、酸和/或酶清洁组合物的一部分)的过氧甲酸组合物和使用其的方法。如本文中所提到,去除微生物、生物膜和矿物质沉积物是指减少膜表面上的微生物、生物膜和矿物质沉积物、支出膜表面上的微生物、生物膜和矿物质沉积物和/或灭活膜表面上的微生物、生物膜和矿物质沉积物。

[0052] 一方面,过氧甲酸组合物被施用到或接触需要去除微生物生长和矿物质沉积物的膜。膜用于各种分离方法以将物质的混合物转换转化成不同混合物,其中的至少一种富含混合物组分中的一种或多种。可根据本发明处理的膜包括被设计以用于定期清洁并且通常用于需要通过过滤来分离的各种应用的任何膜。使用可根据本发明处理的膜的示例性工业包括食品业、饮料业、生物技术工业、制药业、化学工业和净水工业。在食品业和饮料业的情况下,包括牛奶、乳清、果汁、啤酒和红酒的产品通常通过用于分离的膜来处理。净水工业通常依赖于用于脱盐、污染物去除和废水处理的膜。化学工业中膜的示例性用途包括电镀工艺。本发明尤其适用作抗微生物洗液以用于去除蛋白质、脂肪和矿物质,如来自牛奶或乳酪制备工艺中的乳清的那些。

[0053] 可根据本发明处理的膜包括以螺旋卷绕膜、板状膜和框架膜、管状膜、毛细管膜、中空纤维膜等形式提供的那些。在螺旋卷绕膜的情况下,期望通常工业上可获得的3.8英

寸、6.2英寸和8.0英寸的直径可使用本发明的方法处理。膜一般可根据过滤中的粒子的尺寸表征。四种常见类型的膜类型包括微过滤 (MF) 膜、超过滤 (UF) 膜、纳米过滤 (NF) 膜和反渗透 (RO) 膜。

[0054] 一方面,微过滤膜尤其适于根据本发明的处理,其采用分离方法,用所述分离方法大于 $0.1\mu\text{m}$ 的粒子和溶解的大分子不穿过膜并且可为压力驱动的。另一方面,微过滤膜的孔径可在约 0.05 到约 $1\mu\text{m}$ 的范围内。另一方面,微过滤膜目标为特定材料和污染物,如细菌和悬浮固体。

[0055] 一方面,超过滤 (UF) 膜尤其适于根据本发明的处理。超过滤是一种过滤方法,其中流体静压力迫使滤液抵靠半透膜,保留高分子量的悬浮固体和溶质,而水和低分子量溶质穿过膜,其用于纯化和浓缩大分子的 (10^3 - 10^6 Da) 溶液的工业和研究。其可以横向流动或尽头模式施用,并且用超过滤的分离可经历浓度极化。用于施用和分类超过滤的精确边界和界限以及方案阐述于科学参考文献中:Munir Cheryan的超过滤和微过滤手册,第二版,由CRC出版公司 (CRC Press LLC) 出版, (1998), 其以引用的方式并入本文中。另一方面,超过滤膜的孔径可在约 0.005 到约 $0.5\mu\text{m}$ 的范围内。另一方面,超过滤膜目标为特定材料和污染物,如细菌和悬浮固体,外加黑腐酸 (humic acid) 和某些病毒。

[0056] 一方面,纳米过滤膜尤其适于根据本发明的处理,其采用分离方法,用所述分离方法大于 1nm 的粒子和溶解的大分子不穿过膜并且可为压力驱动的。另一方面,纳米过滤膜的孔径可在约 0.0005 到约 $0.01\mu\text{m}$ 的范围内。另一方面,纳米过滤膜目标为污染物,如病毒、细菌和悬浮固体,并且进一步目标为包括溶解的金属和盐的特定材料。

[0057] 一方面,反渗透 (RO) 膜尤其适于根据本发明的处理。反渗透是使用流体静力 (热力学参数) 克服水中的渗透压 (依数性) 以从水去除一种或多种非所需物品的净水技术,RO可以是渗透压被流体静力克服的基于膜的分离方法,其可以被化学势驱动,RO可以被压力驱动,RO可以从溶液去除许多类型的分子和离子并且用于工业过程和生产生活饮用水中,在加压的RO方法中,溶质保留在膜的加压侧并且使纯溶剂传送到另一侧,为了具有“选择性”,RO膜可以被尺寸设定成不允许大分子或离子通过孔 (空穴),并且通常仅允许较小的溶液组分 (如溶剂) 自由通过,在一些情况下,大于 0.5nm 的溶解的分子不穿过膜。另一方面,RO膜的孔径可在约 0.0001 到约 $0.001\mu\text{m}$ 的范围内。另一方面,反渗透膜目标为污染物,如单价离子、多价离子、病毒、细菌和悬浮固体,并且进一步目标为包括较小溶解的金属和盐的特定材料。

[0058] 由于孔径,每种膜方法在最佳压力下操作。微过滤膜系统一般在小于约 30psig 的压力下操作。超过滤膜系统一般在约 15 - 150psig 的压力下操作。纳米过滤膜系统一般在约 75 - 500psig 的压力下操作。反渗透膜系统一般在约 200 - 2000psig 的压力下操作。膜可由通常用于形成膜的各种材料形成,所述材料包括乙酸纤维素、聚酰胺、聚砜、偏二氟乙烯、丙烯腈、不锈钢、陶瓷等。这些各种膜化学类型和构造的其它材料可具有具体pH、氧化剂、溶剂、化学相容性限制和/或压力限制。

[0059] 膜可包含各种聚合物组分和/或由各种聚合物组分组成,包括例如纤维素、乙酸纤维素、三乙酸纤维素酯、硝化纤维素、聚砜、聚醚砜、全芳香族聚酰胺、聚偏二氟乙烯、聚四氟乙烯、聚丙烯腈、聚丙烯、碳、有机膜材料,如 α -氧化铝或氧化锆,并且可包括不进一步指定的衬底材料。膜可进一步或在替代方案中包含陶瓷和不锈钢和/或由陶瓷和不锈钢组成。另

外的合适材料公开于美国专利第7,871,521号中,其以全文引用的方式并入。用过氧甲酸组合物处理膜的方法可包括复数个步骤。第一步骤可称为产物去除步骤或排出,其中产物(例如乳清、牛奶等)从过滤系统去除。产物可被有效地回收并且与工厂废水(plant effluent)相反地放电使用。一般来说,产物去除步骤可表征为交换步骤,其中水、气体或多种相流动取代来自膜系统的产物。产物去除步骤可持续与去除并且回收来自过滤系统的产物一样长的时间。一般来说,期望产物去除步骤会耗费至少几分钟以用于大多数过滤系统。

[0060] 用于接触膜的过氧甲酸组合物的投用有足够量的时间以接触膜上的微生物和/或矿物质沉积物。一方面,过氧甲酸组合物接触膜至少15秒到2小时、至少30秒到1小时、至少45秒到45分钟、至少60秒到1,或在其之间的任何范围的时间。

[0061] 一方面,过氧甲酸组合物在约0.001%到约0.1%的活性过氧甲酸、约0.005%到约0.1%的活性过氧甲酸、约0.01%到约0.01%的活性过氧甲酸、或约0.025%到约0.05%的活性过氧甲酸的使用溶液中接触膜。

[0062] 过氧甲酸和膜可接触以形成经过处理的目标组合物,其包含任何合适浓度的所述过氧甲酸,例如,至少约10ppm、至少约100ppm、或优选约10-1,000ppm的过氧甲酸。在形成经过处理的目标组合物之后,用于本发明方法的组合物可将任何合适浓度或百分比的过氧甲酸活性保留任何合适的时间。在一些实施例中,在形成经过处理的目标组合物之后,用于本发明方法的组合物将至少约50%、55%、60%、65%、70%、75%、80%、85%或90%的初始过氧甲酸活性保留任何合适的时间。在其它实施例中,在形成经过处理的目标组合物之后,用于本发明方法的组合物将至少约60%的初始过氧甲酸活性保留至少1、2、3、4、5、6、7、8、9、10、11、12、13、14、15、20、25、30分钟、1小时或2小时。

[0063] 一方面,膜处理的温度可在约2℃到60℃与之间、在约15℃到50℃与之间、在约18℃到40℃与之间或在其之间的任何范围。一方面,膜处理的温度可为环境温度,如20℃到30℃。

[0064] 有益的是,处理膜的方法并未不利地干扰膜的相容性,正如可通过通过膜的通量(即通过膜所处理的水或溶液的流动速率)来测量。在有益的方面,处理膜的方法不产生任何对性能的消极影响,如可通过本领域的技术人员理解的通量、压力或其它测量值来测定。此外,处理根据本发明的膜的方法不对将另外产生化学不相容性的膜材料产生消极或不利的化学反应。

[0065] 处理根据本发明的膜的方法提供广泛的抗微生物功效。在特定方面,处理根据本发明的膜的方法提供生物膜抗微生物和杀菌功效。易受本发明的过酸组合物影响的示例性微生物包括:革兰氏阳性细菌(gram positive bacteria)(例如,金黄色酿脓葡萄球菌(*Staphylococcus aureus*)、芽孢杆菌物种(属)(*Bacillus species* (sp.)),如枯草杆菌、梭菌属(*Clostridia* sp.))、革兰氏阴性细菌(gram negative bacteria)(例如,大肠杆菌(*Escherichia coli*)、假单胞菌属(*Pseudomonas* sp.)、肺炎克雷伯氏杆菌(*Klebsiella pneumoniae*)、嗜肺性退伍军人杆菌(*Legionella pneumophila*)、肠杆菌属(*Enterobacter* sp.)、沙雷氏菌属(*Serratia* sp.)、脱硫弧菌属(*Desulfovibrio* sp.)和脱硫肠状菌属(*Desulfotomaculum* sp.))、酵母(例如,酿酒酵母(*Saccharomyces cerevisiae*)和白色念珠菌(*Candida albicans*))、霉菌(例如,黑曲霉(*Aspergillus niger*)、头孢霉属枝顶孢属(*Cephalosporium acremonium*)、特异青霉(*Penicillium notatum*)和出芽短梗霉

(*Aureobasidium pullulans*))、丝状真菌(*filamentous fungi*) (例如,黑曲霉和芽枝霉属(*Cladosporium resinae*))、海藻(例如,普通小球藻(*Chlorella vulgaris*)、超微眼虫藻(*Euglena gracilis*)和羊角月牙藻(*Selenastrum capricornutum*))和其它类似微生物和单细胞生物(例如,浮游植物(*phytoplankton*)和原虫(*protozoa*))。易受本发明的过酸组合物影响的其它示例性微生物包括公开于美国专利申请US 2010/0160449中的示例性微生物,例如,硫还原或硫酸盐还原的细菌,如脱硫弧菌属和脱硫肠状菌属。

[0066] 处理根据本发明的膜的方法提供矿物质垢去除和通常发现于膜上的矿物质积聚的去除。在特定方面,处理根据本发明的膜的方法提供污垢和矿物质去除并且防止积聚或聚积。矿物质垢为可溶性盐,其在系统(如采用膜的过滤系统)中沉淀出为晶体矿物质垢。矿物质垢的实例包括碳酸钙、硫酸钙、磷酸钙、硫酸钡、硫酸锶、氢氧化铁、二氧化硅(*silicone dioxide/silica*)、草酸钙等。

[0067] 通常使用的另一步骤可称为预漂洗步骤。一般来说,可使水和/或碱性溶液流过过滤系统以去除污物。应理解,大规模过滤系统是指工业系统,其具有至少约10个膜的容器、至少约40个膜,并且膜的总面积为至少约200m²。用于乳制品和啤酒厂应用的工业过滤系统通常包括约10个到约200个膜的容器、约40个到约1,000个膜,并且膜的总面积为约200m²到约10,000m²。

[0068] 一方面,在过氧甲酸组合物接触膜之前或之后,用过氧甲酸组合物处理膜的方法可进一步包含以下的另外的处理循环:酸性处理、碱性处理、酶处理和/或中性处理中性处理。

[0069] 在替代性方面,在过氧甲酸组合物接触膜之前或之后,用过氧甲酸组合物处理膜的方法可不包括任何选自以下的另外的处理循环:酸性处理、碱性处理、酶处理和/或中性处理。

[0070] 一方面,碱性处理采用碱性使用溶液来在过氧甲酸组合物已施用到表面的同时和/或之前和/或之后接触膜。适用于本发明方法的示例性碱性源包括但不限于碱性盐、胺、烷醇胺、碳酸盐和硅酸盐。用于本发明方法的其它示例性碱性源包括氢氧化钠(NaOH)、氢氧化钾(KOH)、三乙醇胺(TEA)、二乙醇胺(DEA)、单乙醇胺(MEA)、碳酸钠和吗啉、偏硅酸钠以及硅酸钾。所选择的碱性源可以与待清洁的表面相容。在一些实施例中,碱性过量使用溶液(*alkaline override use solution*)包括活化剂络合物。在其它实施例中,在施用碱性过量使用溶液之前将活化剂络合物施用到表面上。所选碱性过量使用溶液取决于各种因素,包括但不限于:待去除的污物类型和污物从其去除的表面。

[0071] 在一些实施例中,碱性过量使用溶液的pH为约10到约13。在一些实施例中,pH为约12。配制所述pH的碱性过量使用溶液以有助于污物从所选表面去除,同时还与所选表面相容。在一些实施例中,用于清洁表面的全部溶液的pH(即,在活性氧使用溶液和碱性过量使用溶液已施用到表面上之后的溶液的pH)为约10到约11.5。

[0072] 一方面,酸性处理采用酸性使用溶液来在过氧甲酸组合物已施用到表面的同时和/或之前和/或之后接触膜。适合与本发明方法一起使用的示例性酸源包括但不限于矿物酸(例如,磷酸、硝酸、硫酸)和有机酸(例如,乳酸、乙酸、羟基乙酸、柠檬酸、谷氨酸、戊二酸、甲磺酸、膦酸(例如,HEDP)和葡糖酸)。在一些实施例中,一旦由碱性过量使用溶液进行中和,理想的另外的酸性组分提供良好螯合。在一些实施例中,存在于活性氧使用溶液中的另

外的酸性组分包括羧酸。一般而言,羧酸具有化学式 $R-COOH$,其中R可代表任何数目的不同基团,包括脂肪族基团、脂环族基团、芳香族基团、杂环基团,所有的所述基团可为饱和或不饱和的以及被取代或未被取代的。用于本发明方法的羧酸可包括具有一个、两个、三个或更多个羧基的那些。

[0073] 一方面,与用常规酸性和碱性清洁方法处理的膜相比,用根据本发明的过氧甲酸组合物处理的膜不减少膜的使用寿命。一方面,根据本发明处理的膜适用于至少6个月到一年、至少6个月、至少7个月、至少8个月、至少9个月、至少10个月、至少11个月、至少12个月、至少13个月、至少14个月、至少15个月、至少16个月、至少17个月、至少18个月、至少19个月、至少20个月、至少21个月、至少22个月、至少23个月、或至少24个月。本领域的技术人员确定膜的使用寿命受包括处理方法、压力、pH、温度等各种因素影响。

[0074] 膜过滤清洁组合物

[0075] 一在一个方面,本发明采用原位或在处理根据本发明的膜的使用点产生的过氧甲酸组合物,本发明包含使甲酸与过氧化氢接触以形成包含过酸的所得水性组合物,所述过酸包含过氧甲酸,其中在所述接触之前,所述甲酸的浓度(w/v)与所述过氧化氢的浓度(w/v)之间的比率为约2或更高,所述形成的所得水性组合物中所述过酸的浓度(w/w)与所述过氧化氢的浓度(w/w)之间的比率在所述接触的约1小时内、或优选在所述接触的约10分钟内达到约2或更高。

[0076] 用于本发明方法的甲酸可以任何合适的方式提供。

[0077] 在一些实施例中,在接触步骤之前,甲酸可以包含甲酸的组合物提供,例如,包含甲酸的水溶液。在其它实施例中,在接触步骤之前,甲酸可以包含与水性组合物接触后产生甲酸的物质的组合物提供。产生甲酸的任何合适的物质可用于本发明方法。物质可为甲酸盐,例如,甲酸盐的钠盐或铵,或甲酸酯。甲酸酯的示例性酯包括甘油甲酸酯、季戊四醇甲酸酯、甘露糖醇甲酸酯、丙二醇甲酸酯、山梨糖醇甲酸酯和糖甲酸酯。示例性糖甲酸酯包括蔗糖甲酸酯、糊精甲酸酯、麦芽糊精甲酸酯和淀粉甲酸酯。在一些实施例中,甲酸酯可以固体组合物提供,如淀粉甲酸酯。

[0078] 用于本发明方法的过氧化氢可以任何合适的方式提供。在一些实施例中,在接触步骤之前,过氧化氢可以包含过氧化氢的组合物提供,例如,包含过氧化氢的水溶液。在其它实施例中,在接触步骤之前,过氧化氢可以包含与水性组合物接触后产生过氧化氢的物质的组合物提供。产生过氧化氢的任何合适的物质可用于本发明方法。物质可包含过氧化氢的前体。任何合适的过氧化氢前体可用于本发明方法。举例来说,过氧化氢的前体可为过碳酸钠、过硼酸钠、尿素过氧化氢或PVP-过氧化氢。

[0079] 在一些实施例中,以第一水性组合物提供的甲酸与以第二水性组合物提供的过氧化氢以在所得水性组合物中形成过氧甲酸。在其它实施例中,以第一水性组合物提供的甲酸与以第二固体组合物提供的与水性组合物接触后产生过氧化氢的物质接触以在所得水性组合物中形成过氧甲酸。在再其它实施例中,以第一固体组合物提供的与水性组合物接触后产生甲酸的物质与以第二水性组合物提供的过氧化氢接触以在所得水性组合物中形成过氧甲酸。在又其它实施例中,以第一固体组合物提供的与水性组合物接触后产生甲酸的物质和以第二固体组合物提供的与水性组合物接触后产生过氧化氢的物质与第三水性组合物接触以在所得水性组合物中形成过氧甲酸。在又其它实施例中,与水性组合物接触

后产生甲酸的物质和与水性组合物接触后产生过氧化氢的物质以第一固体组合物提供,并且第一固体组合物与第二水性组合物接触以在所得水性组合物中形成过氧甲酸。

[0080] 包含过氧甲酸的所得水性组合物可为任何合适类型的水性组合物。举例来说,所得水性组合物可为水溶液。在另一实例中,所得水性组合物可为水性悬浮液。

[0081] 在接触步骤之前,甲酸的浓度(w/v)与过氧化氢的浓度(w/v)之间的比率可在任何合适的范围内。在一些实施例中,在接触之前,甲酸的浓度(w/v)与过氧化氢的浓度(w/v)之间的比率可为约2到约100,例如,约2-3、3-4、4-5、5-6、6-7、7-8、8-9、9-10、10-15、15-20、20-25、25-30、30-35、35-40、40-45或45-50或更高、约50-100。

[0082] 所形成的水性组合物中过酸的浓度(w/w)与过氧化氢的浓度(w/w)之间的比率可达到任何合适的范围。在一些实施例中,所形成的水性组合物中过酸的浓度(w/w)与过氧化氢的浓度(w/w)之间的比率可在约接触的4小时、或优选2小时内达到约2到1,500,例如,约2-3、3-4、4-5、5-6、6-7、7-8、8-9、9-10、10-15、15-20、20-25、25-30、30-35、35-40、40-45、45-50、50-60、60-70、70-80、80-90、90-100、100-200、200-300、300-400、400-500、500-600、600-700、700-800、800-900、900-1,000、1,000-1,100、1,100-1,200、1,200-1,300、1,300-1,400或1,400-1,500。在其它实施例中,所形成的水性组合物中过酸的浓度(w/w)与过氧化氢的浓度(w/w)之间的比率在接触的约30分钟内达到至少约10,优选在接触的约30分钟内达到至少约10-40。

[0083] 所形成的水性组合物可包含任何合适浓度的过氧化氢。在一些实施例中,所形成的水性组合物可包含约5% (w/w) 或更低的过氧化氢,例如,约5% (w/w)、4.5% (w/w)、4% (w/w)、3.5% (w/w)、3% (w/w)、2.5% (w/w)、2% (w/w)、1.5% (w/w)、1% (w/w)、0.9% (w/w)、0.8% (w/w)、0.7% (w/w)、0.6% (w/w)、0.5% (w/w)、0.4% (w/w)、0.3% (w/w)、0.2% (w/w)、0.1% (w/w)、0.05% (w/w)、0.01% (w/w)、0.005% (w/w)、或0.001% (w/w)的过氧化氢。在其它实施例中,所形成的水性组合物在接触的约1小时内、或优选在接触的约10分钟内达到约2% (w/w) 或更低的过氧化氢。在再其它实施例中,所形成的水性组合物在接触的约1小时内达到约1% (w/w) 或更低的过氧化氢。在又其它实施例中,所形成的水性组合物达到约0% (w/w) 到约0.001% (w/w)的过氧化氢并且将约0% (w/w) 到约0.001% (w/w)的过氧化氢保持约1小时。

[0084] 甲酸和过氧化氢可在 C_2 - C_{22} 羧酸和/或 C_2 - C_{22} 过羧酸不存在下接触,并且所形成的水性组合物中的过酸仅包含过氧甲酸。

[0085] 甲酸和过氧化氢可在 C_2 - C_{22} 羧酸存在下接触,并且所形成的水性组合物中的过酸包含过氧甲酸和 C_2 - C_{22} 过羧酸。任何合适的 C_2 - C_{22} 羧酸可用于本发明方法。在一些实施例中, C_2 - C_{22} 羧酸为乙酸、辛酸和/或磺化油酸,并且所形成的水性组合物中的过酸包含过氧甲酸以及过氧乙酸、过氧辛酸和过氧磺化油酸中的一种或多种。

[0086] 本发明方法可在任何合适的温度下进行。在一些实施例中,本发明方法可在以下范围内的温度下进行:约-2℃到约70℃、约10℃到约70℃,例如,约10℃-15℃、15℃-20℃、20℃-25℃、25℃-30℃、30℃-35℃、35℃-40℃、40℃-45℃、45℃-50℃、50℃-55℃、55℃-60℃、60℃-65℃、或65℃-70℃。在其它实施例中,本发明方法可在环境条件下进行。在再其它实施例中,本发明方法可在加热下进行,例如,在以下范围内的温度下进行:约30℃-35℃、35℃-40℃、40℃-45℃、45℃-50℃、50℃-55℃、55℃-60℃、60℃-65℃、或65℃-70℃。

[0087] 本发明方法可在催化剂存在下进行。任何合适的催化剂可用于本发明方法。在一些实施例中，催化剂可为矿物酸，例如，硫酸、甲磺酸、硝酸、磷酸、焦磷酸、聚磷酸、或膦酸。

[0088] 本发明方法可在阳离子酸交换树脂体系存在下进行。任何合适的阳离子酸交换树脂体系可用于本发明方法。在一些实施例中，阳离子酸交换树脂体系为强阳离子酸交换树脂体系。在其它实施例中，酸交换树脂体系为磺酸交换树脂，例如，市售为Dowex M-31或Nafion。

[0089] 以第一水性组合物提供的甲酸可与以还包含过氧乙酸的第二水性组合物提供的过氧化氢接触以形成所得水性组合物，其包含含有过氧甲酸和过氧乙酸的全部过酸。在接触步骤之前，甲酸的浓度(w/v)与过氧化氢的浓度(w/v)之间的比率可为任何合适的范围。所得水性组合物中全部过酸的浓度(w/w)与过氧化氢的浓度(w/w)之间的比率还可达到任何合适的范围。在一些实施例中，在接触之前，甲酸的浓度(w/v)与过氧化氢的浓度(w/v)之间的比率可为约5或更高，并且所得水性组合物中全部过酸的浓度(w/w)与过氧化氢的浓度(w/w)之间的比率在接触的约2分钟内达到至少约5。在其它实施例中，所得水性组合物中全部过酸的浓度(w/w)与过氧化氢的浓度(w/w)之间的比率可在接触的约20分钟内达到至少约10。在又其它实施例中，在接触之前，甲酸的浓度(w/v)与过氧化氢的浓度(w/v)之间的比率可为约20或更高，并且所得水性组合物中全部过酸的浓度(w/w)与过氧化氢的浓度(w/w)之间的比率可在接触的至少约1分钟内达到至少约10。所得水性组合物中的过氧化氢的浓度(w/w)可达到任何合适的浓度。在一些实施例中，所得水性组合物中的过氧化氢的浓度(w/w)可在接触的至少约4小时、或优选2小时内达到约0% (w/w) 到约0.001% (w/w) 的过氧化氢。在其它实施例中，所得水性组合物中的过氧化氢的浓度(w/w)可在约0% (w/w) 到约0.001% (w/w) 下保持最少1小时。

[0090] 所得水性组合物可包含用于过酸的稳定剂。任何合适的稳定剂可用于本发明方法。示例性稳定剂包括膦酸盐和/或杂环二羧酸，例如，吡啶二羧酸。

[0091] 本发明方法可进一步包含减少所得水性组合物中过氧化氢浓度的步骤。所得水性组合物中的过氧化氢的浓度(w/w)可使用任何合适的方法减小。举例来说，所得水性组合物中的过氧化氢的浓度可使用催化酶或过氧化酶减小。

[0092] 所得水性组合物可包含任何合适浓度的过氧甲酸。在一些实施例中，所得水性组合物包含约0.001% (w/w) 到约20% (w/w) 的过氧甲酸，例如，约0.001%-0.005% (w/w)、0.005%-0.01% (w/w)、0.01%-0.05% (w/w)、0.05%-0.1% (w/w)、0.1%-0.5% (w/w)、0.5%-1% (w/w)、1%-2% (w/w)、2%-3% (w/w)、3%-4% (w/w)、4%-5% (w/w)、5%-6% (w/w)、6%-7% (w/w)、7%-8% (w/w)、8%-9% (w/w)、9%-10% (w/w)、10%-11% (w/w)、11%-12% (w/w)、12%-13% (w/w)、13%-14% (w/w)、14%-15% (w/w)、15%-16% (w/w)、16%-17% (w/w)、17%-18% (w/w)、18%-19% (w/w)、19%-20% (w/w) 的过氧甲酸。

[0093] 本发明方法可用于以任何合适的方式或在任何合适的位置产生过氧甲酸。在一些实施例中，本发明方法可用于原位产生过氧甲酸以用于施用所形成的过氧甲酸。

[0094] 使用本发明方法(存在组合物)形成的过氧甲酸可进一步包含其它过羧酸。过酸包括化学式 $R-(COOH)_n$ 的任何化合物，其中R可为氢、烷基、烯基、炔、无环(acyclic)、脂环基、芳基、杂芳基或杂环基，并且n为1、2或3，并且通过用过氧基给母体酸(parent acid)加前缀来命名。R优选包括氢、烷基或烯基。术语“烷基”、“烯基”、“炔”、“无环”、“脂环基”、“芳基”、

“杂芳基”和“杂环基”如本文所定义。参看过氧甲酸组合物和/或过氧甲酸溶液的本发明的各种实施例进一步理解为任选地包含另外的过羧酸。如本文所用，术语“过酸”还可被称作“过羧酸”或“过氧酸”。磺基过氧羧酸、磺化过酸和磺化过氧羧酸也包括于如本文中所用的术语“过酸”内。术语“磺基过氧羧酸”、“磺化过酸”或“磺化过氧羧酸”是指如公开于美国专利公开案第2010/0021557号、第2010/0048730号和第2012/0052134号中的磺化羧酸的过氧羧酸形式，其以全文引入的方式并入本文中。过酸是指具有被羟基置换的羧酸中的羟基的氢的酸。氧化过酸还可在本文中被称作过氧羧酸。

[0095] 在其它实施例中，采用混合的过酸，如包括至少一种受限水溶解度的过氧羧酸（其中R包括5-22个碳原子的烷基）和至少一种水溶性过氧羧酸（其中R包括1-4个碳原子的烷基）的过氧羧酸。举例来说，在一个实施例中，过氧羧酸包括过氧乙酸和至少一种其它过氧羧酸，如上文举出的那些。本发明的组合物优选包括过氧甲酸、过氧乙酸和/或过氧辛酸。混合过酸的其它组合较适用于本发明。有利的是，过氧羧酸的组合在高有机污物负载存在下为合乎需要的抗微生物活性提供组合物。混合的过氧羧酸组合物通常提供微小的协同功效。因此，本发明的组合物可包括过氧羧酸或其混合物。

[0096] 水

[0097] 根据本发明的过氧甲酸组合物可以视处理组合物的技术而变化的量包含水。水提供溶解、悬浮或承载组合物的其它组分的介质。水还可用以输送和弄湿物件上的本发明的组合物。

[0098] 在一些实施例中，水构成大部分的本发明的组合物，并且可为组合物除过氧甲酸组合物之外的其余部分。水量和类型将取决于组合物整体性质、环境存储和包括浓缩组合物的施用方法、组合物的形式和输送的预期方法以及其它因素。值得注意的是，载体应以不抑制为预期用途的本发明组合物中的功能性组分的功效的浓度而选择和使用。

[0099] 另外的功能性成分

[0100] 过氧甲酸组合物的组分可进一步与适用于膜处理的各种功能性组分组合。在一些实施例中，过氧甲酸组合物构成大量、或甚至大体上所有的用于如本文所公开的膜的处理组合物。举例来说，在一些实施例中，其中安置很少或没有另外的功能性成分。

[0101] 在其它实施例中，另外的功能性成分可包括在组合物中。功能性成分为组合物提供期望特性和功能。出于本申请的目的，术语“功能性成分”包括在分散或溶解于使用中和/或浓缩溶液（如水溶液）中时为特定用途提供有益特性的材料。功能性材料的一些特定实例在下文中更详细地进行讨论，但是所讨论的特定材料仅作为实例给出，并且可使用各种各样的其它功能性成分。

[0102] 在一些实施例中，过氧甲酸组合物可包括表面活性剂，例如非离子表面活性剂和阴离子表面活性剂、消泡剂、抗再沉积剂、漂白剂、溶解度改性剂、分散剂、漂洗助剂、金属保护剂、稳定剂、腐蚀抑制剂、多价螯合剂和/或螯合剂、润湿剂、水质调节剂或螯合剂、酶、香料和/或染料、流变改性剂或增稠剂、水溶助剂或偶合剂、缓冲剂、溶剂等。

[0103] 助洗剂

[0104] 本发明组合物或清洁使用溶液可包括助洗剂。助洗剂包括螯合剂(chelating agent/chelator)、多价螯合剂(sequestering agent/sequestrant)等。助洗剂可用以使清洁组合物或使用溶液稳定。助洗剂的实例包括但不限于膦酸盐和磷酸盐、氨基酸酸盐和其

衍生物、焦磷酸盐、聚磷酸盐、乙二胺和乙三胺衍生物、羟基酸以及单羧酸盐、二羧酸盐和三羧酸盐以及其对应的酸。其它示例性助洗剂包括铝硅酸盐、硝酸乙酸盐和其衍生物以及其混合物。再其它示例性助洗剂包括氨基羧酸盐,其包括乙二胺四乙酸(EDTA)、羟基乙二胺四乙酸(HEDTA)和二乙烯三胺五乙酸的盐。关于螯合剂/多价螯合剂的进一步讨论,参见Kirk-Othmer,《化工技术百科全书(Encyclopedia of Chemical Technology)》,第三版,第5卷,第339-366页和第23卷,第319-320页,其以全文并入。根据本发明的一方面,优选的助洗剂可溶于水、可生物降解并且不含磷。如果存在的话,那么清洁组合物或使用溶液中的助洗剂的量通常在清洁组合物或使用溶液中的约10ppm与约1000ppm之间。

[0105] 酸化剂和催化剂

[0106] 酸化剂可包括为根据本发明的组合物中的另外的功能性成分。一方面,可使用强矿物酸(如硝酸、硫酸、磷酸)或更强的有机酸(如甲基磺酸(MSA))。强矿物酸或更强的有机酸与过酸组合物的组合使用提供提高的抗微生物功效。另外,某些强矿物质和有机酸(如硝酸)提供另一益处:降低通过根据本发明的过酸组合物来接触的腐蚀金属的风险。在一些实施例中,本发明组合物不包含矿物酸或强矿物酸。

[0107] 一方面,形成过氧甲酸的方法可在催化剂存在下进行。任何合适的催化剂可用于本发明方法。在一些实施例中,催化剂可为矿物酸或强有机酸,例如,硫酸、甲磺酸、硝酸、磷酸、焦磷酸、聚磷酸、或膦酸。这类催化剂可以至少约0重量%到约10重量%、优选至少约0.1重量%到约5重量%、更优选约1重量%到约5重量%的量存在于形成过氧甲酸的组合物中。

[0108] 酸化剂可以足以提供预期抗微生物功效和/或防腐蚀益处的量采用。这类试剂可以至少约0.1重量%到约10重量%、优选至少约0.1重量%到约5重量%、更优选约0.1重量%到约1重量%的量存在于使用溶液中。

[0109] 表面活性剂

[0110] 上文所述的表面活性剂可单独或与本发明的方法组合使用。确切地说,可以组合使用非离子表面活性剂和阴离子表面活性剂。半极性非离子、阳离子、两性和两性离子表面活性剂可以与非离子表面活性剂或阴离子表面活性剂的组合使用。以上实例仅是可以在本发明范畴内发现可用的诸多表面活性剂的具体说明。应理解,对特定表面活性剂或表面活性剂的组合的选择可以基于许多因素,包括在预期的使用浓度和包括温度和pH的预期环境条件下与膜的相容性。因此,应理解,可在使用条件期间破坏特定膜的表面活性剂不应与其膜一起使用。然而,期望相同的表面活性剂可适用于其它类型的膜。另外,在使用条件下和在组合物的后续回收中起泡的水平和程度可能是选择特定表面活性剂和表面活性剂的混合物的一个因素。举例来说,在某些应用中,可能需要将起泡降到最低,并且因此将选择提供减少的起泡的表面活性剂或表面活性剂的混合物。另外,可能需要选择呈现相对较快速分解的泡沫的表面活性剂或表面活性剂的混合物,以使得组合物可以可接受的量的停工时间被回收和再使用。另外,可取决于待去除的特定污物选择表面活性剂或表面活性剂的混合物。

[0111] 应理解,用于本发明的方法的组合物不必包括表面活性剂或表面活性剂混合物,并且可包括其它组分。另外,组合物可包括与其它组分组合的表面活性剂或表面活性剂混合物。可提供于组合物内的另外的示例性组分包括助洗剂、水质调节剂、非水性组分、佐剂、载剂、加工助剂、酶和pH调节剂。当表面活性剂包括于使用溶液中的过氧甲酸组合物中时,

可以至少约0.1重量%到约10重量%的量包括其。

[0112] 阴离子表面活性剂

[0113] 过氧甲酸组合物可含有表面活性剂组分,其包括去污量的阴离子表面活性剂或阴离子表面活性剂的混合物。由于其润湿、去污特性和通常情况下与膜的良好相容性,阴离子表面活性剂在清洁组合物中合乎需要。可根据本发明使用的阴离子表面活性剂包括清洁工业中可获得的任何阴离子表面活性剂。阴离子表面活性剂的合适群组包括磺酸盐和硫酸盐。可以阴离子表面活性剂组分提供的合适的表面活性剂包括烷基芳基磺酸盐、仲烷烃磺酸盐、烷基甲基酯磺酸盐、 α 烯烃磺酸盐、烷基醚硫酸盐、烷基硫酸盐和醇硫酸盐。可用于清洁组合物的合适的烷基芳基磺酸盐可具有含有6到24个碳原子的烷基,并且芳基可为苯、甲苯和二甲苯中的至少一个。合适的烷基芳基磺酸盐包括直链烷基苯磺酸盐。合适的直链烷基苯磺酸盐包括直链十二烷基苄基磺酸盐,其可提供为被中和以形成磺酸盐的酸。另外的合适的烷基芳基磺酸盐包括二甲苯磺酸盐和异丙苯磺酸盐。可用于清洁组合物的合适的烷烃磺酸盐可具有含6到24个碳原子的烷烃基团。可使用的合适的烷烃磺酸盐包括仲烷烃磺酸盐。合适的仲烷磺酸盐包括C14-C17仲烷基磺酸钠。可用于清洁组合物的合适的烷基甲基酯磺酸盐包括具有含有6到24个碳原子的烷基的那些。可用于清洁组合物的合适的 α 烯烃磺酸盐包括具有含有6到24个碳原子的 α 烯烃基团的那些。可用于清洁组合物的合适的烷基醚硫酸盐包括具有约1个与约10个之间的重复烷氧基、约1个与约5个之间的重复烷氧基的那些。一般来说,烷氧基将含有约2个与约4个之间的碳原子。合适的烷氧基为乙氧基。合适的烷基醚硫酸盐为十二烷基醚乙氧基化物硫酸钠。可用于清洁组合物的合适的烷基硫酸盐包括具有含有6到24个碳原子的烷基的那些。合适的烷基硫酸盐包括但不限于十二烷基硫酸钠和十二烷基/十四烷基硫酸钠。可用于清洁组合物的合适的醇硫酸盐包括具有含有约6到约24个碳原子的醇基团的那些。

[0114] 合适的阴离子表面活性剂的另外实例在《表面活性剂和去污剂(Surface Active Agents and Detergents)》(第I卷和第II卷,Schwartz、Perry和Berch)中给出。各种这类表面活性剂一般也公开在第3,929,678号中。涉及阴离子表面活性剂的以上文献的本公开以引入的方式并入本文中。

[0115] 非离子表面活性剂

[0116] 过氧甲酸组合物可含有表面活性剂组分,其包括去污量的非离子表面活性剂或非离子表面活性剂的混合物。非离子表面活性剂可包括于组合物中以增强污物去除特性。适用于本发明的非离子表面活性剂的一般特征在于存在有机疏水基团和有机亲水基团,并且通常通过有机脂肪族、烷基芳香族或聚氧化烯疏水性化合物与亲水性碱性氧化物部分,按照惯例是环氧乙烷或其多水合产物聚乙二醇的缩合产生。实际上,任何具有带有反应性氢原子的羟基、羧基、氨基或酰胺基的疏水性化合物都可与环氧乙烷或其多水合加合物,或其与环氧烷(如环氧丙烷)的混合物缩合以形成非离子表面活性剂。可容易地调整与任何特定疏水性化合物缩合的亲水性聚氧化烯部分的长度,以产生在亲水性与疏水性之间具有期望平衡程度的水分散性或水溶性化合物。

[0117] 可用于组合物的非离子表面活性剂包括聚烷醚表面活性剂(也称为聚氧化烯表面活性剂或聚二醇表面活性剂)。合适的聚烷醚表面活性剂包括聚环氧丙烷表面活性剂和聚氧乙烯乙二醇表面活性剂。这种类型的合适的表面活性剂为合成的有机聚环氧丙烷(PO)-

聚氧乙烯 (EO) 嵌段共聚物。这些表面活性剂包括包含EO嵌段和PO嵌段、聚环氧丙烷单元 (PO) 的中心嵌段并且具有接枝到聚环氧丙烷单位上的聚氧乙烯的嵌段或具有附接的PO嵌段的EO的中心嵌段的二嵌段聚合物。此外,这一表面活性剂可在分子中具有聚氧乙烯或聚环氧丙烷的其它嵌段。适用的表面活性剂的合适的平均分子量范围可为约1,000到约40,000, 并且环氧乙烷的重量百分比含量可为约10-80重量%。

[0118] 另外的非离子表面活性剂包括醇烷氧基化物。合适的醇烷氧基化物包括直链醇乙氧基化物。另外的醇烷氧基化物包括烷基酚乙氧基化物、支链醇乙氧基化物、仲醇乙氧基化物、蓖麻油乙氧基化物、烷基胺乙氧基化物、牛脂胺乙氧基化物、脂肪酸乙氧基化物、山梨糖醇油酸盐乙氧基化物、末端封端的乙氧基化物或其混合物。另外的非离子表面活性剂包括酰胺,如脂肪醇酰胺、烷基二乙醇酰胺、椰子二乙醇酰胺、月桂酰胺二乙醇酰胺、椰油酰胺二乙醇酰胺、聚乙二醇椰油酰胺、油酸二乙醇酰胺或其混合物。另外的合适的非离子表面活性剂包括聚烷氧基化脂肪族碱、聚烷氧基化酰胺、二醇酯、甘油酯、胺氧化物、磷酸酯、醇磷酸酯、脂肪甘油三酯、脂肪三酸甘油酯、烷基醚磷酸酯、烷酯、烷基酚乙氧基化物磷酸酯、烷基多糖、嵌段共聚物、烷基葡萄糖苷或其混合物。

[0119] 用于本发明的方法的其它示例性非离子表面活性剂公开于论文非离子表面活性剂 (Nonionic Surfactants), Schick, M.J. 编, 表面活性剂系列 (Surfactant Science Series) 的第1卷, Marcel Dekker, Inc., 纽约, 1983 中, 其内容以引用的方式并入本文中。非离子类别和物质的这些表面活性剂的物种的典型清单还在美国专利第3,929,678号中给出。其它实例在《表面活性剂和去污剂》(第I卷和第II卷, Schwartz, Perry和Berch) 中给出。涉及非离子表面活性剂的文献的本公开以引入的方式并入本文中。

[0120] 两性表面活性剂

[0121] 两性表面活性剂还可用于提供所需去污特性。

[0122] 两性 (amphoteric/ampholytic) 表面活性剂含有碱性和酸性亲水性基团以及有机疏水性基团。这些离子实体可以是本文关于其它类型的表面活性剂所述的阴离子或阳离子基团中的任一个。碱性氮和酸性羧酸酯基是被用作碱性和酸性亲水基团的典型官能团。在一些表面活性剂中, 磺酸根、硫酸根、膦酸根或磷酸根提供负电荷。合适的两性表面活性剂包括但不限于: 磺基甜菜碱 (sultaine)、两性丙酸盐、两性二丙酸盐、氨基丙酸盐、氨基二丙酸盐、两性乙酸盐、两性二乙酸盐和两性羟丙基磺酸盐。

[0123] 两性表面活性剂大体上可以描述为脂肪族仲胺和叔胺的衍生物, 其中脂肪族基可以是直链或支链并且其中脂肪族取代基中的一个含有约8到18个碳原子并且一个含有阴离子水助溶基, 例如羧基、磺酸基、硫酸根合 (sulfato)、磷酸根合 (phosphato) 或膦酰基。两性表面活性剂再分成两个主要类别。第一类包括酰基/二烷基乙二胺衍生物 (例如, 2-烷基羟乙基咪唑啉衍生物) 和其盐。第二类包括N-烷基氨基酸和其盐。认为一些两性表面活性剂可符合这两类。

[0124] 两性离子表面活性剂

[0125] 在一些实施例中, 两性离子表面活性剂与本发明方法一起使用。两性离子表面活性剂可被认为两性表面活性剂的子集。两性离子表面活性剂大体上可描述为仲胺和叔胺的衍生物、杂环仲胺和叔胺的衍生物, 或季铵、季磷或叔硫化合物的衍生物。两性离子表面活性剂通常包括带正电荷的季铵离子, 或在一些情况下, 铈或磷离子; 带负电荷的羧基; 以及

烷基。两性离子表面活性剂一般含有阳离子基团和阴离子基团,其在分子的等电位区域中以几乎相同的程度离子化并且其可在正-负电荷中心之间产生强“内盐”吸引力。这类合成的两性离子表面活性剂的实例包括脂肪族季铵、磷和钼化合物的衍生物,其中脂肪族基团可为直链或支链,并且其中脂肪族取代基中的一个含有8到18个碳原子并且一个含有阴离子水增溶基团,例如羧基、磺酸根、硫酸根、磷酸根或膦酸根。甜菜碱(betaine)和磺基甜菜碱为用于本文中的示例性两性离子表面活性剂。

[0126] 这些表面活性剂的两性离子类别和物质的典型清单提供在美国专利第3,929,678号中所描述。其它实例在《表面活性剂和去污剂》(第I卷和第II卷,Schwartz、Perry和Berch)中给出。以上文献中的两性离子表面活性剂的本公开以引入的方式并入本文中。

[0127] 本说明书中的所有公开和专利申请都指示本发明所属领域的普通技术人员的水平。所有公开和专利申请都以引用方式并入本文中,并入程度就如同每一篇单独的公开或专利申请都专门地并且单独地表明为以引用方式并入一般。

[0128] 实例

[0129] 在以下非限制性实例中进一步定义本发明的实施例。应理解,这些实例虽然指示本发明的某些实施例,但是仅是为了举例说明而给出。根据以上讨论和这些实例,本领域的技术人员可确定本发明的基本特征,并且在不脱离其精神和范畴的情况下,可对本发明的实施例做出各种改变和修改以使本发明适于不同用途和条件。因此,除了本文中所示出和描述的那些之外,本领域的技术人员根据前述说明将清楚本发明的实施例的各种修改。希望这些修改也在所附权利要求书的范畴内。

[0130] 在此提供以下实例中所用的材料:

[0131] 各种可商购的储备溶液用于配制物(可从各种来源获得)包括:甲磺酸(70%)、直链烷基苯磺酸盐(96%)、二甲苯磺酸钠(40%)、甲酸(85%)、和过氧化氢(50%)。

[0132] POAA:含有5.25到6.4%过氧乙酸和25.6到29.4% H_2O_2 的市售产品。

[0133] 用于实例的示例性过氧甲酸组合物在下表1中列出:

[0134] 表1

[0135]

组分	PFA-30-1(重量%)	PFA-30-2(重量%)	FA-30-3(重量%)
水	0.00	0.00	16.25
MSA(70%)	3.0	3.0	3.0
LAS(96%)	4.93	0	4.93
甲酸(85%)	75.82	80.75	75.82
H_2O_2 (50%)	16.25	16.25	0
总计	100.00	100.00	100.00
PFA(混合后5分钟)	10.19%	9.22%	0.00%

[0136] 表1中所示的过氧甲酸组合物由两部分体系制成。部分A提供甲酸并且任选地具有不包括 H_2O_2 的其它成分。用于配制物PFA 30-1和PFA 30-2的部分B提供 H_2O_2 并且任选地具有不包括提供于部分A中的甲酸的其它成分。关于在环境条件下混合部分A和部分B,过氧甲酸(PFA)在5分钟内达到最大水平,即,准备好使用组合物。组合物30-3为甲酸组合物并且不为过氧甲酸组合物。

[0137] 因此,所形成的过氧甲酸提供针对微生物(尤其是孢子和生物膜)的优良杀生物

剂,其适合于根据本发明的实施例在本文中所公开的用途。此外,组合物中的甲酸(由组合物30-3表示)充当在溶解在螺旋结合的膜元件上的矿物质污垢积聚中有效的质子源。

[0138] 实例1

[0139] 测试生物膜的去除以测定生物膜去除的功效和绿脓杆菌(*Pseudomonas aeruginosa*)的杀灭速率。假单胞菌属作为常见的‘先行’细菌是熟知的并且通常测试生物膜抑制剂的有效性。细菌已知会分泌多糖并且极迅速地在各种表面上产生生物膜(包括例如,膜过滤元素)以及通常显示对各种抗微生物组合物的耐性。然而,在生物膜中存在的细菌为不同于相同基因型的悬浮细胞的表现型;因此实验室中对生物膜的研究需要解释这一差异的方案。实验室生物膜在被设计以生产具体生物膜类型的生长反应器中进行工程改造。改变体系参数相应地导致生物膜的变化。

[0140] 绿脓杆菌(ATCC 700888)为使用生物。经分离的群落从R2A板无菌地去除并且被放入100mL的无菌细菌液体生长培养液(300mg/L)中并且在环境摇动器中在35℃下培育20-24小时。活的细菌密度应等于108CFU/ml,并且可通过连续稀释和接种来检测。在室温下将绿脓杆菌生长在CDC反应器系统中48小时。参见Goeres,D.M.,等人,《用于生长生物膜的实验室方法的统计评估(Statistical assessment of a laboratory method for growing biofilms)》,微生物学151:757-762(2005)。生物膜难题在整个来自48小时生长的测试中为大约8个对数。

[0141] 小Koch HFK-131UF膜矩形通过冲出螺旋卷绕膜并且将膜盘放入用于充当“成帧材料”的塑料矩形中来制备。将膜放入CDC棒并且用于测试。

[0142] 在生物膜发育之后,膜矩形被去除并且放入无菌塑料离心管中。每个示例性组合物在室温下被两次重复地滴入离心管并且暴露于膜矩形维持指定的暴露时间(5或10分钟)。在指定暴露时间之后,溶液在中和剂培养液中进行中和、涡动、超声处理、连续稀释和接种以用于板计数。每个被评估的组合物的平均对数下降值如下所得:过氧甲酸(配制物30-1和30-2)、不含过氧甲酸的未处理的对照组(配制物30-3)和可商购的抗微生物组合物(POAA,过氧乙酸组合物)。这些实验的结果展示于图1中。

[0143] 如图1中可见,所有三个示例性组合物在指定暴露时间下有效地减少绿脓杆菌生物膜。以0.3%(产物)的浓度的组合物30-1和30-2在5和10分钟的暴露时间下提供明显对数下降值(>6.68),而仅含有甲酸的组合物30-3的平均对数下降值(5分钟下为4.15并且10分钟下为3.02)针对测试微生物具有显著较少功效。通常需要生物膜生物中的至少3个对数下降值作为遵守EPA需要的生物膜处理的市售临限值。因此,根据本发明的PFA组合物提供合适的组合物以用于膜处理。

[0144] 因此,所形成的过氧甲酸提供针对微生物(尤其是孢子和生物膜)的优良杀生物剂,其适合于根据本发明的实施例在本文中所公开的用途。此外,组合物中的甲酸(由组合物30-3表示)充当有效的质子源并且也对处理膜提供益处。

[0145] 实例2

[0146] 在乳制品生产期间,以原料乳存在的嗜温性细菌孢子内壁(也称为在此实例中的孢子)能够使得从巴氏灭菌和碰到的其它不利条件存活。因此,检测嗜温性孢子去除和杀灭速率的功效。在5分钟的暴露时间下并且与过氧乙酸组合物(0.2%或0.25%的过氧乙酸组合物)相比,实例1中概述的程序根据较低活性浓度(0.15%的PFA组合物30-1和0.2%的PFA

组合物30-1) 针对改变过氧甲酸活性剂的浓度遵循嗜温性孢子的区域分离株置换绿脓杆菌。这些实验的结果展示于图2中。

[0147] 如图2所示, 比起实例1中评估的内容, 在5分钟暴露时间下于较低的活性剂浓度下配制物30-1和30-2的浓度(0.15%和0.2%) 都在减少嗜温性孢子中尤其有效。组合物30-3(0.15%和0.2%) 展示与过氧乙酸组合物类似的对数下降值。

[0148] 实例3

[0149] 在膜过滤期间, 除生物膜干扰之外, 矿物质污垢也充当明显的妨碍, 其减少输出并且减少膜过滤元素的寿命。测试矿物质积聚的抑制以测定示例性组合物的功效以溶解过量矿物质。

[0150] 对于这些实验, 制备待测试的组合物30-1(0.3%)、30-2(0.3%) 和30-3(0.3%)。产物稀释在DI水中进行并且记录溶液的初始pH。在25℃下将测试稀释液随后添加到烧杯中并且搅拌。添加过量的钙矿物质(磷酸盐或碳酸盐固体)直到溶液不透光, 并且记录所添加的矿物质的量。使过量矿物质稳定约5分钟, 并且记录酸性溶液的最终pH。随后过滤溶液并且使用标准ICP-MS方法以测定在各种配制物中钙和磷溶解能力。这些实验的结果提供于下表2A和2B中, 其展示过氧甲酸和甲酸组合物溶解矿物质沉积物的能力。因为除垢能力取决于用于组合物的酸的量, 不提供对照数据组, 相反提供过氧甲酸的组合物30-1和30-2与提供甲酸的30-3相比。

[0151] 表2A

配制物	约 100 g	$\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ g	温度	pH (初始)	pH (最终)	ICP Ca ppm
PFA-30-1 (0.3%)	100.6	0.50	25℃	2.53	3.60	629
PFA-30-2 (0.3%)	100.1	0.50	25℃	2.52	3.94	964
甲酸 30-3 (0.3%)	100.2	0.50	25℃	2.49	3.61	769

[0153] 表2B

配制物	约 100 g	CaCO_3 g	温度	pH (初始)	pH (最终)	ICP Ca ppm
PFA-30-1 (0.3%)	100.4	0.50	25℃	2.55	5.53	943
PFA-30-2 (0.3%)	100.1	0.50	25℃	2.53	5.97	1210
甲酸 30-3 (0.3%)	99.9	0.50	25℃	2.49	5.44	1050

[0155] 所有三个配制物在溶解碳酸钙和磷酸钙中非常有效。一般来说, 高于400ppm的ICP Ca视为显示有效的溶解能力, 其表示如针对清洁膜所需溶解矿物质。如表2A和2B中可见, 配制物30-2(0.3%) 显示所测试的配制物的最高溶解能力, 而配制物30-1和30-3还展示合乎需要的溶解能力。如图所示, 过氧甲酸组合物提供合乎需要的矿物质污垢积聚的溶解, 如发现于膜元件上的污垢。甲酸组合物还提供溶解矿物质污垢积聚中的有效的质子源, 如发现于膜元件上的污垢。结果确认使用过氧甲酸组合物和甲酸组合物适于替代强酸清洁, 其在膜的碱性清洁步骤中通常以交替方式使用。相反, 根据本发明的实施例, 杀菌过氧甲酸组合物和甲酸组合物可用于膜清洁以替换已知与膜不利的(不相容的)强酸。

[0156] 实例4

[0157] 重要的是用于膜过滤清洁的任何可能的配制物与膜相容并且不影响膜功能。为测定膜相容性, 配制物30-1(0.5%) 与POAA相比, 并且DI水用作阴性对照。

[0158] 膜初始用DI水漂洗以去除残余存储缓冲器并且放入1加仑缸中。将测试溶液添加到1加仑缸中并且放入50℃的烘箱中维持24小时。24小时后,测试溶液被去除并且被新鲜测试溶液替换。缸放在烘箱后面24小时并且再重复这一相同方案2次维持总共4天。基于下表3A和3B,4天相当于为每日膜清洁而暴露的1.5年。

表 3A
每日应用

洗涤时间:	10	分钟
洗涤/周	7	洗涤
周/年	52	周
暴露时间/年	3640	分钟/年
	1.5	年
总暴露	5460	分钟
总暴露	91	小时
总暴露	3.791667	天

[0159]

表 3B
每周应用

洗涤时间:	10	分钟
洗涤/周	1	洗涤
周/年	52	周
暴露时间/年	520	分钟/年
	1.5	年
总暴露	780	分钟
总暴露	13	小时
总暴露	0.541667	天

[0160] 4天的暴露后,用DI水漂洗膜并且将其放在平片膜滑道(型号M20)上。在标准UF压力和温度下用DI水漂洗膜24小时。一旦24小时完成,膜经历碱性调节步骤直到溶液pH为11。将15.14克的NaCl添加到再循环水(2000ppm NaCl)中并且使体系继续循环。随后测量和记录每个渗透管和进料的导电性,并且以百分比排斥能力展示。百分比排斥能力通过(进料导电性-渗透导电性)/(进料导电性)来测定。图3展示测试与POAA(0.25%)和DI水对照相比,30-1(0.5%)的膜相容性的两种不同的操作(系列1和系列2)。

[0161] 平均全新的(原始的)RO膜将测量至少(>)97%的排斥能力。这一高百分比的排斥能力是指被排斥(即不穿过膜)的渗透的百分比。百分比越高,包括高于97%的排斥能力,充分表明实验配制物显示膜相容性并且不破坏膜。如图3中可见,与通过原始RO膜的水对照相比,所有被评估的配制物对膜没有影响。配制物30-1(0.5%)呈现与POAA相当的平均百分比排斥能力。

[0162] 在组合中,实例1-4展示本发明的示例性配制物可尤其适用作抗菌洗液以溶解矿物质污垢并且杀灭生物膜同时不减少膜过滤元件的寿命。实际上,以上实例中所示的结果表明示例性组合物针对微生物是优良的,并且在溶解膜上的矿物质污垢中非常有效,此外,与水对照相比,组合物在评估条件下对膜没有影响。

[0163] 实例5

[0164] 确切地说,与已知对照化学品相比,测试PFA对含有聚酰胺结构的逆渗透构件的影响。测试三个不同的膜,包括Koch HRX、Hydranautics CPA5和Hydranautics ESPA2+。两次重复将膜浸没在根据表4的化学物质中。

[0165] 表4

[0166]	化学物质	浓度
	无	N/A
	氯气和NaOH	pH=11下的50ppm氯气
	乙酸	57ppm
	PFA	300ppm

[0167] 随后在50℃下在pH为11的超硅110中调节膜90分钟,随后用DI水漂洗。随后制备膜

以用于根据实例4在表5中所示的测试条件下进行测试。

[0168] 表5

化学物质	模拟时间	浸没时间 (hr)	温度 (°F)
无	N/A	0	77
氯气和NaOH	3年	936	122
乙酸	3年	234	77
PFA	1年	78	77
PFA	3年	234	77

[0170] 除PFA之外,每日更新每个化学物质。每小时一次更新PFA。模拟暴露后,用DI水漂洗膜并且将其放在平片膜滑道(型号M20)上。在标准UF压力和温度下用DI水漂洗膜24小时。一旦24小时完成,膜经历碱性调节步骤直到溶液pH为11。将15.14克的NaCl添加到再循环水(2000ppm NaCl)中并且使体系继续循环。随后测量和记录每个渗透管和进料的导电性,并且以百分比排斥能力展示。百分比排斥能力通过(进料导电性-渗透导电性)/(进料导电性)来测定。

[0171] 图4表明用于测试膜的清洁水通量的结果,而图5描绘用于每个所测试的膜的盐排斥能力。在组合中,图4-5展示膜与PFA的相容性。表6证明通量和盐排斥能力的初始数值。表格7-8呈现图4-5中所示的数值结果。

[0172] 表6

膜	初始水通量 (LMH)	初始盐排斥能力 (%)
Koch HRX	40.08	95.73
Hydranautics CPA5	57.72	97.02
Hydranautics ESPA2+	62.53	96.58

[0174] 表7

膜	水通量 (LMH) 过乙酸	盐排斥能力 (%) 过乙酸	水通量 (LMH) 氯气	盐排斥能力 (%) 氯气
Koch HRX	75.22	93.88	*	*
Hydranautics CPA5	75.22	94.88	124.16	82.92
Hydranautics ESPA2+	89.03	96.40	138.31	84.02

[0176] 表8

膜	水通量 (LMH) PFA 1 YR	盐排斥能力 (%) PFA 1 YR	水通量 (LMH) PFA 3 YR	盐排斥能力 (%) PFA 3 YR
Koch HRX	65.40	91.26	75.84	87.50
Hydranautics CPA5	66.99	91.89	80.58	89.71
Hydranautics ESPA2+	86.13	93.50	96.38	93.01

[0178] 如图所示,比起50ppm和11的pH下的常规氯气处理,300ppm下的PFA与RO膜更加相容。模拟的1年的膜暴露于300ppm下的PFA提供与3年下的可商购的对照过氧乙酸组合物类

似的结果。出人意料地,在所用水水平下的过氧甲酸和甲酸都不对根据本发明的实施例处理的膜有反应性。证实RO膜相容性表示本发明的化学物质和方法适合于最灵敏的膜类型(RO),表明较不灵敏(孔径范围和过滤水平较大)的膜(包括微过滤膜、超过滤膜和纳米过滤膜)的相容性。这是明显的,因为膜孔径为决定相容性的膜的已知因素(不管膜中的其它差异,包括例如,构造材料,例如,粘着剂)。

[0179] 虽然本发明可以按许多不同形式实施,但本文中详细描述了本发明的特定优选实施例。本公开是本发明的原理的范例并且不打算使本发明限于所说明的特定实施例。本文中提及的所有专利、专利申请、科学论文和任何其它参考的材料都以全文引用的方式并入。此外,本发明涵盖本文中提及、本文中描述和/或本文中并入的各种实施例中的一些或全部的任何可能组合。另外,本发明涵盖还具体排除了本文中提及、本文中描述和/或本文中并入的各种实施例中的一些或全部的任何可能组合。

[0180] 以上公开内容意图是说明性并且不是穷尽性的。本说明书将使本领域一般技术人员能想到多种变型和替代方案。所有这些替代方案和变型都意图包括在权利要求书的范畴内,其中术语“包含”意指“包括但不限于”。熟悉本领域的人员可以认识到本文所描述的特定实施例的其它等效物,所述等效物也意图由与权利要求书涵盖。

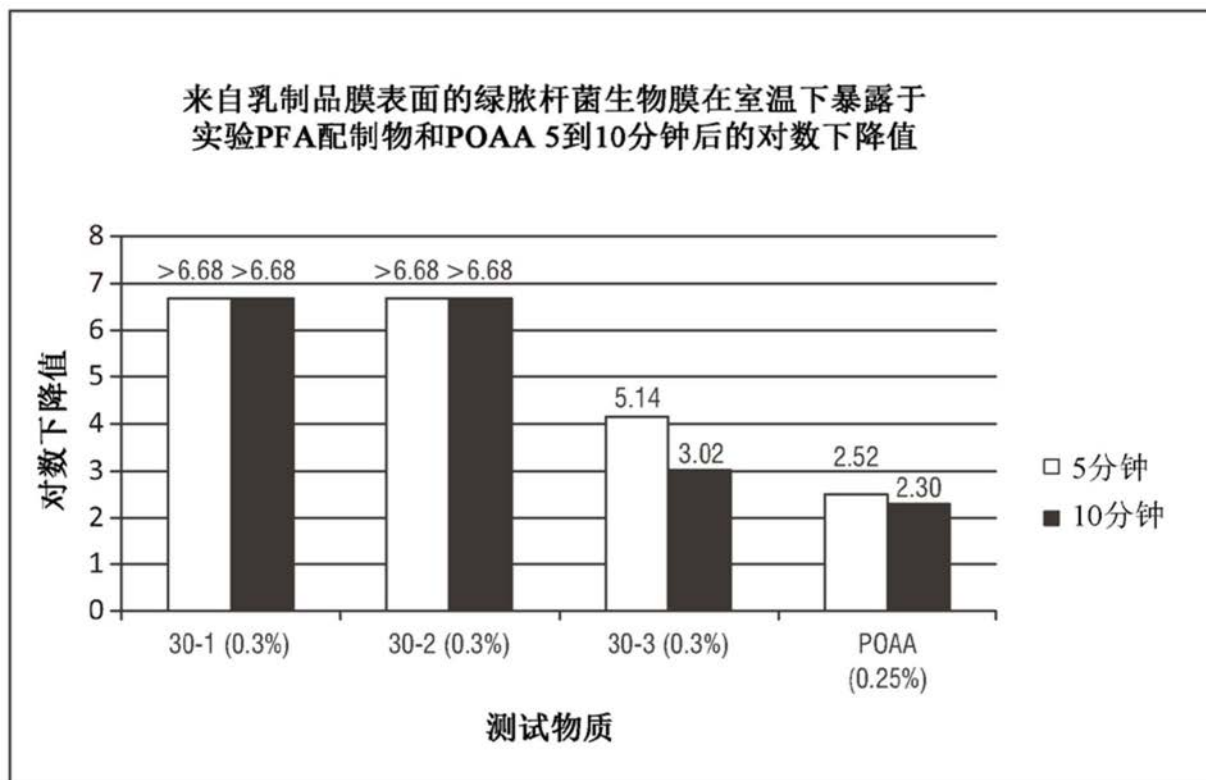


图1

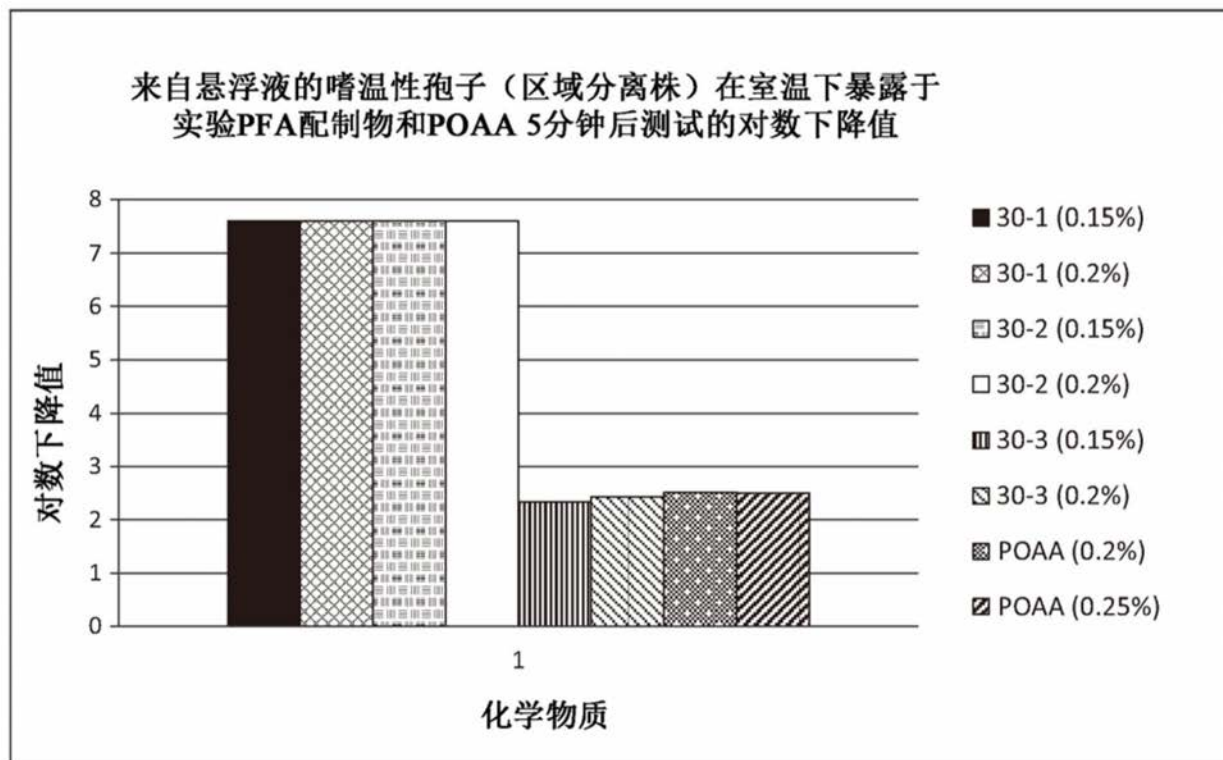


图2

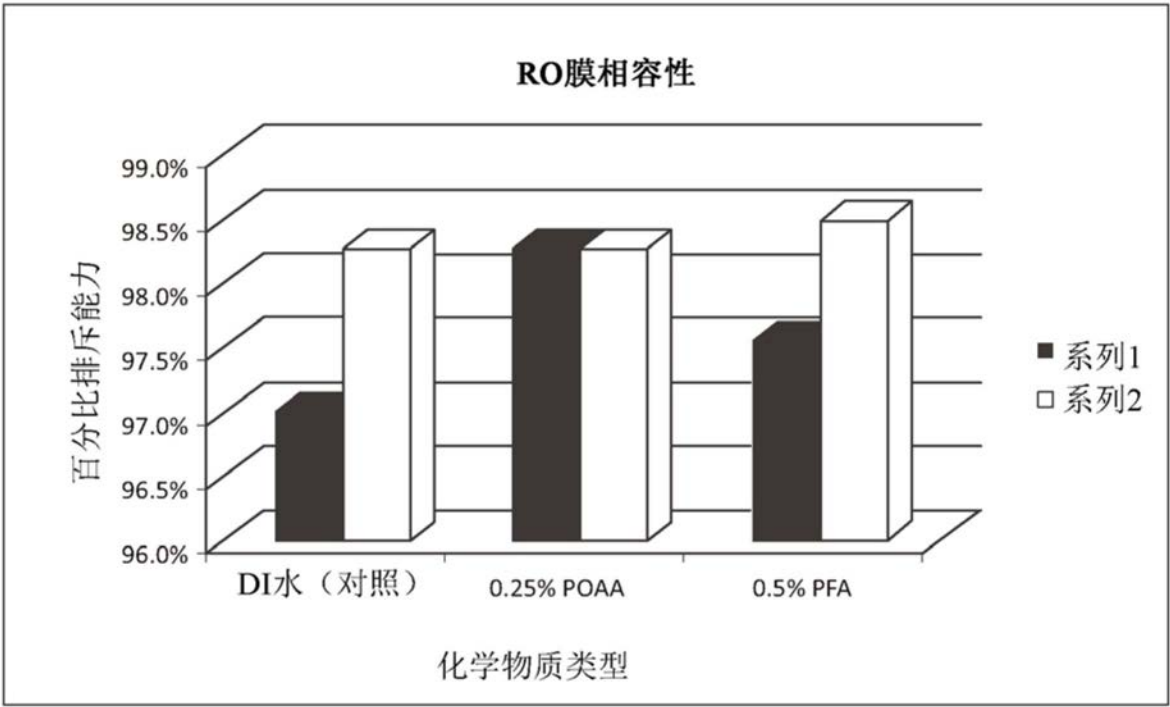


图3

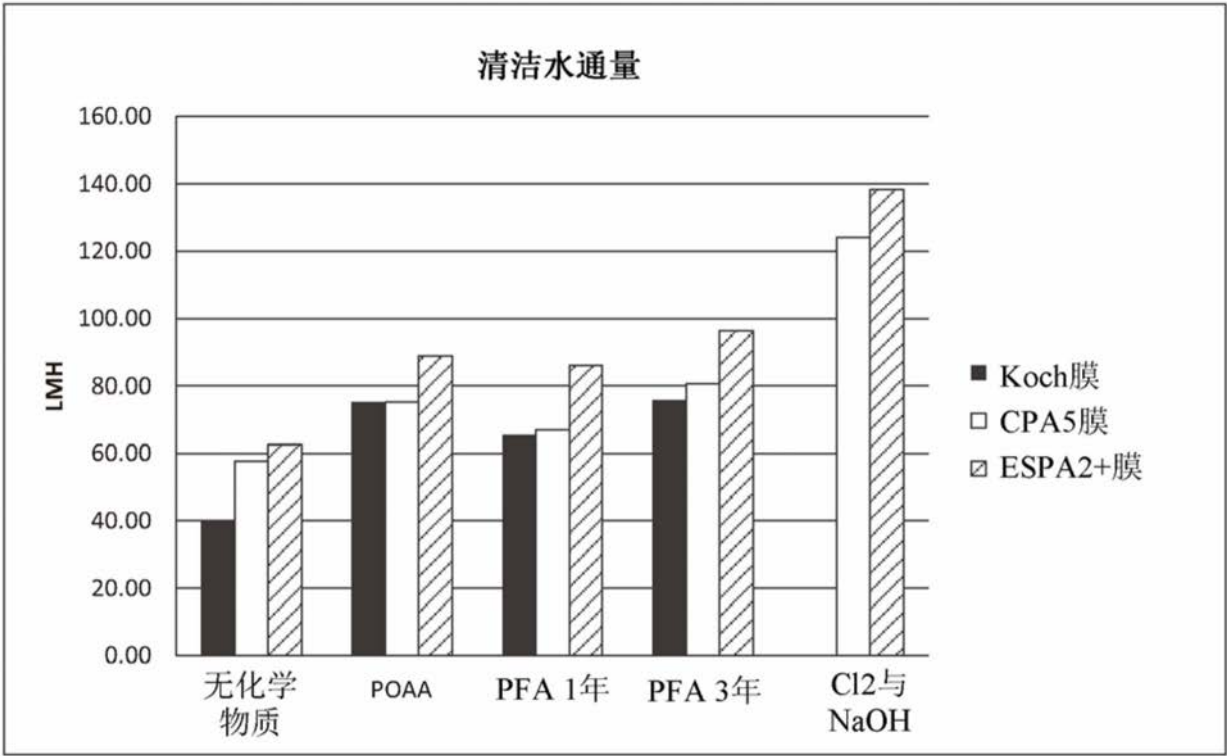


图4

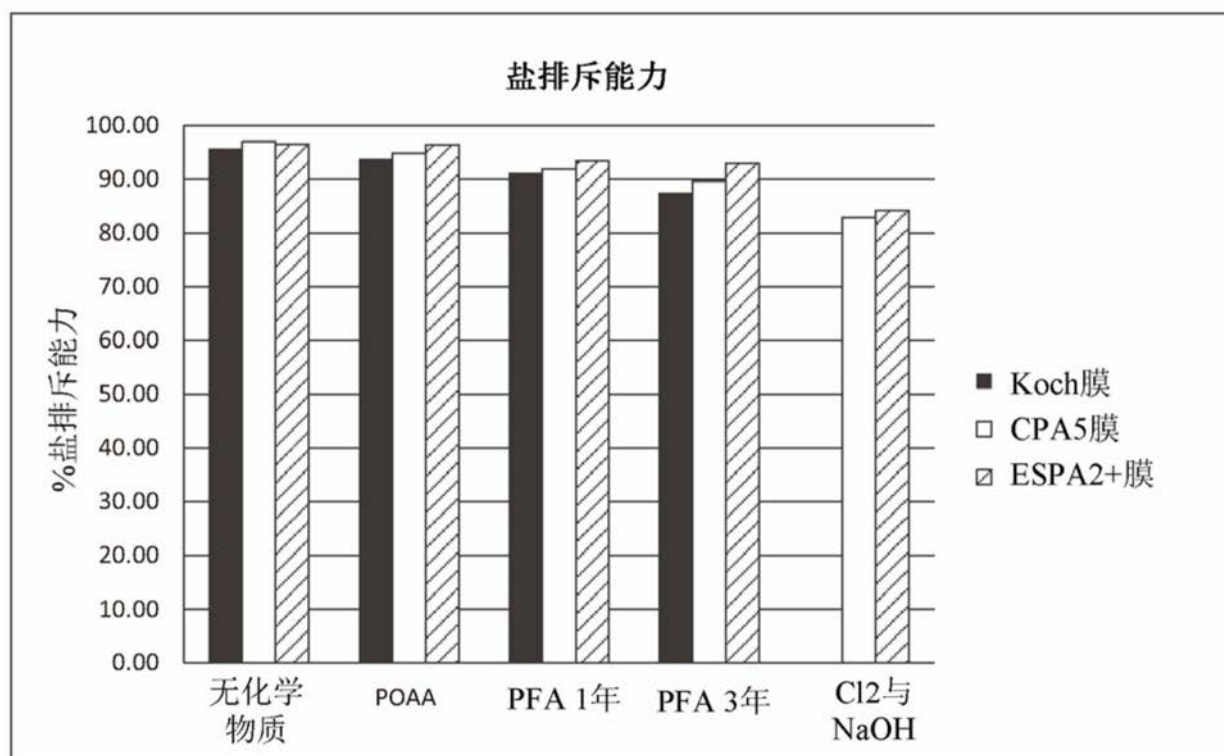


图5