



(19) RU⁽¹¹⁾ 2 161 645⁽¹³⁾ C2
(51) МПК⁷ C 11 D 3/386, 3/20, 1/44, 1/722

РОССИЙСКОЕ АГЕНТСТВО
ПО ПАТЕНТАМ И ТОВАРНЫМ ЗНАКАМ

(12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ПАТЕНТУ РОССИЙСКОЙ
ФЕДЕРАЦИИ

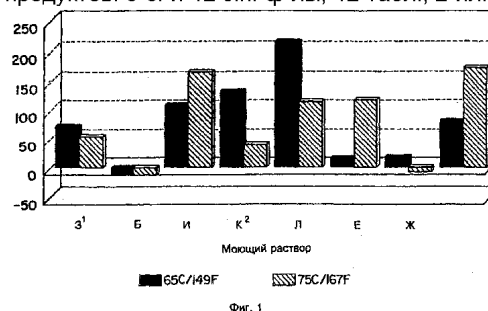
(21), (22) Заявка: 97104918/04, 08.05.1995
(24) Дата начала действия патента: 08.05.1995
(30) Приоритет: 31.08.1994 US 08/298,950
(46) Дата публикации: 10.01.2001
(56) Ссылки: US 4238345 A, 09.12.1980. SU 889689 A1, 15.12.1981. US 4243543 A, 06.01.1981. EP 0080748 A1, 08.06.1983. EP 0385526 A1, 05.09.1990.
(85) Дата перевода заявки РСТ на национальную фазу: 31.03.1997
(86) Заявка РСТ: US 95/05878 (08.05.1995)
(87) Публикация РСТ: WO 96/06910 (07.03.1996)
(98) Адрес для переписки: 193036, Санкт-Петербург, а/я 24, "НЕВИНПАТ", Поликарпову А.В.

(71) Заявитель: ЭКОЛЭБ, ИНК. (US)
(72) Изобретатель: ОУКС Томас Р. (US), ВИК Кристин К. (US), КОРДЗ Брюс Р. (US), БУЛЛ Сандра Л. (US), РИХТЕР Френсис Л. (US)
(73) Патентообладатель: ЭКОЛЭБ, ИНК. (US)

(54) СТАБИЛИЗИРОВАННАЯ ТВЕРДАЯ БЛОЧНАЯ ФЕРМЕНТИЗИРОВАННАЯ МОЮЩАЯ КОМПОЗИЦИЯ С НИЗКИМ ПЕНООБРАЗОВАНИЕМ, СПОСОБ ЧИСТКИ И ДЕЗИНФИЦИРОВАНИЯ УЗЛА ОБРАБОТКИ ПИЩЕВЫХ БЕЛОКСОДЕРЖАЩИХ ПРОДУКТОВ, СТАБИЛИЗИРОВАННАЯ ФЕРМЕНТИЗИРОВАННАЯ МОЮЩАЯ КОМПОЗИЦИЯ В ФОРМЕ ЧАСТИЦ

(57) Изобретение относится к способу чистки и дезинфицирования узла обработки пищевых продуктов, а также к твердой блочной композиции с ферментами. Описан способ чистки и дезинфицирования узла обработки пищевых белоксодержащих продуктов, который включает обработку поверхности моющей композицией протеазного фермента с низким пенообразованием и денатурирование активной протеазы окислителем. Описана стабилизированная твердая блочная ферментизированная моющая композиция с низким пенообразованием, содержащая 10-90 мас.% отвердителя, эффективное количество фермента, эффективное для стабилизации фермента количество диспергируемого в воде стабилизирующего состава. Кроме того, композиция содержит секвестрант жесткости воды, солеобразную модифицированную

добавку и ПАВ. Также описана ферментизированная моющая композиция в форме частиц указанного выше состава, не включающая отвердитель. Технический результат - эффективное удаление устойчивых к обычной обработке загрязнений и исключение химических соединений, не совместимых с обработкой пищевых продуктов. 3 с. и 12 з.п. ф-лы, 12 табл., 2 ил.





RUSSIAN AGENCY
FOR PATENTS AND TRADEMARKS

(19) **RU** (11) **2 161 645** (13) **C2**
(51) Int. Cl.⁷ **C 11 D 3/386, 3/20, 1/44, 1/722**

(12) **ABSTRACT OF INVENTION**

(21), (22) Application: 97104918/04, 08.05.1995
(24) Effective date for property rights: 08.05.1995
(30) Priority: 31.08.1994 US 08/298,950
(46) Date of publication: 10.01.2001
(85) Commencement of national phase: 31.03.1997
(86) PCT application:
US 95/05878 (08.05.1995)
(87) PCT publication:
WO 96/06910 (07.03.1996)
(98) Mail address:
193036, Sankt-Peterburg, a/ja 24,
"NEVINPAT", Polikarpovu A.V.

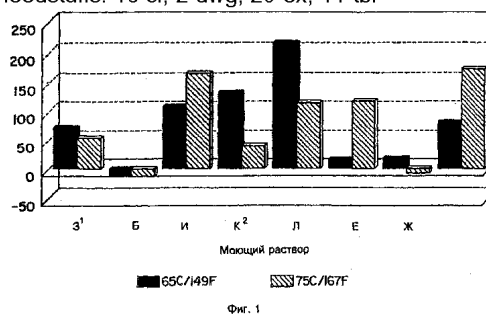
(71) Applicant:
EhKOLEhB, INK. (US)
(72) Inventor: OUKS Tomas R. (US),
VIK Kristin K. (US), KORDZ Brjus R. (US), BULL
Sandra L. (US), RIKhTER Frensis L. (US)
(73) Proprietor:
EhKOLEhB, INK. (US)

(54) STABILIZED, SOLID, BLOCK FERMENTED DETERGENT COMPOSITION WITH LOW FOAM FORMATION, METHOD OF CLEANING AND DISINFECTING UNIT FOR TREATING FOOD PROTEIN- CONTAINING FOODSTUFFS, STABILIZED, FERMENTED DETERGENT COMPOSITION IN PARTICLE FORM

(57) Abstract:

FIELD: cleaning and disinfection of unit for treatment of foodstuffs. SUBSTANCE: described is method of cleaning and disinfecting the unit for treatment of food protein-containing foodstuffs which comprises treating surface with detergent composition of protease enzyme with low foam formation and denaturing active protease with oxidizing agent. Described is stabilized, block, fermented detergent composition with low foam formation comprising 10-90 wt % of hardening agent, effective amount of enzyme, amount of stabilizing composition dispersed in water which is effective for stabilizing enzyme. Composition comprises water hardness sequestrant, modifying salt-like additive and surfactant. Also described is fermented

detergent composition in the form of particles of said composition which includes no hardening agent. EFFECT: effective removal of contaminant resistant to standard treatment, and elimination of chemical compounds which are used in treating foodstuffs. 16 cl, 2 dwg, 29 ex, 11 tbl



Изобретение относится к стабилизированным ферментизированным твердым моющим композициям, существенно свободным от гидроксида щелочного металла и источника активного хлора, а также к способу чистки и дезинфицирования узла обработки пищевых белоксодержащих продуктов с применением такой композиции, обеспечивающему быстрое удаление сильных белоксодержащих загрязнений.

Периодические очистка и дезинфицирование оборудования в пищевой промышленности предписаны законом, и это предписание строго выполняют для поддержания высоких стандартов пищевой гигиены и сроков хранения, которых требует сегодня потребитель. Загрязнения остатками пищи, остающиеся на соприкасающихся с пищевыми продуктами частях оборудования в течение продолжительного времени, могут привести к появлению и развитию патогенных и гнилостных микроорганизмов, способных заразить пищевые компоненты, обрабатываемые в непосредственной близости от очага загрязнения. Защита потребителя от потенциально вредных для здоровья пищевых патогенов и токсинов и приданию высоких вкусовых и питательных качеств пищевым продуктам требуют тщательной чистки и удаления загрязнений с любых поверхностей, непосредственно соприкасающихся с пищевым продуктом или связанных с обрабатываемыми узлами.

Термин "очистка", применяемый в смысле ухода за пищеобрабатывающими поверхностями и оборудованием и их обслуживания, обозначает обработку всех поверхностей, соприкасающихся с пищевым продуктом, после каждого периода работы для капитального удаления остаточных пищевых загрязнений, включая любой остаток, который может способствовать появлению или развитию любых болезнетворных микроорганизмов. Отсутствие таких остатков, однако, не означает, что оборудование совершенно чисто. Значительные популяции микроорганизмов могут существовать на обрабатывающих поверхностях, несмотря на их видимую чистоту. Понятие чистоты в применении к предприятию пищевой промышленности подразумевает непрерывный процесс, конечной целью которого является абсолютная чистота; на практике, однако, достижимы лишь меньшие степени чистоты.

Термин "дезинфицирование" обозначает противомикробную обработку всех поверхностей после очистки, уменьшающую популяцию микробов до безопасного уровня. В любой области пищевой промышленности главной целью процедуры очистки и дезинфицирования является снижение популяций микроорганизмов на обрабатываемых поверхностях до безопасных уровней, устанавливаемых требованиями служб здравоохранения или признанных приемлемыми на основании опыта. Результатом является "продезинфицированная поверхность" или "дезинфекция". Согласно правилам Агентства по охране окружающей среды (АОС) продезинфицированной является поверхность, подвергнутая вначале очистке, а затем дезинфицированию. Дезинфекция очищенной поверхности, соприкасающейся с

пищевым продуктом, должна приводить к уменьшению популяции данного микроорганизма по меньшей мере на 99,999% (на 5 порядков). Дезинфицирующая обработка регламентирована документом "Germicidal and Detergent Sanitizing Action of Disinfectants", Official Methods of Analysis of the Association of Official Analytical Chemists, paragraph 960.09 and applicable sections, 15th Edition, 1990 (EPA Guideline 91-2). Дезинфицирующие обработки поверхности, не соприкасающейся с пищевым продуктом, должны приводить к уменьшению популяции данного микроорганизма на 99,9% (на 3 порядка), как это регламентировано документом "Non-Food Contact Sanitizer Method, Sanitizer Test" (для инертных не соприкасающихся с пищевыми поверхностями), составленным на основе EPA DIS/TSS-10, 7/01/82. Хотя рассмотрение химизма способов дезинфицирования выходит за рамки изобретения, необходимо отметить, что микробиологическая эффективность этих способов существенно падает, если поверхность не очищают перед дезинфицированием. Остаточное пищевое загрязнение способно подавить дезинфицирующее воздействие, поскольку создает физический барьер, защищающий микроорганизмы, находящиеся в загрязняющем слое, от бактерицидного воздействия или дезактивирует механизм бактерицидного действия, вступая в химическую реакцию с дезинфектантом. Таким образом, чем более быстропортящимся является пищевой продукт, тем более тщательной должна быть очистка.

Технология очистки в пищевой промышленности традиционно эмпирична. Необходимость в очистке существовала до того, как было достигнуто понимание процесса загрязнения и разработаны способы удаления. Требования к качеству пищевых продуктов и требования здравоохранения обусловили высокие практические стандарты чистоты и дезинфекции. Этого не удается достичь без крупных затрат, и поэтому существует значительный интерес к более эффективным и менее дорогостоящим технологиям. По мере накопления знаний о загрязнениях, действии очищающих химических составов и эффективности процедур очистки, и по мере того, как улучшения в проектировании заводов и обрабатывающего оборудования становились очевидными, происходило повышение экономической эффективности и расширение возможностей способов очистки, то есть способности чистящих составов и применяемых процедур окончательно удалять следы остаточных загрязнений. Результатом этого стало повышение стандартов в пищевой промышленности и в общественном потреблении.

Поиски все более эффективных и экономичных способов очистки в сочетании с возрастающей потребностью в удобных в использовании и безвредных для окружающей среды очищающих химических составах вызвали рост количества исследований, которые существенно углубили теоретическое (а не эмпирическое) понимание процессов возникновения загрязнений и их удаления (например "Theory and Practice of Hard-Surface Cleaning", Jennings, W.G., Advances in Food Research, Vol. 14, pp.

325-455 (1965); или "Forces in Detergency", Harris, J. C., Soap and Chemical Specialties, Vol. 37(5), Part I, pp. 68-71 and 125; Vol. 37(6), Part II, pp. 50-52; Vol. 37(7), Part III, pp. 53-55; Vol. 37(8), Part IV, pp. 61-62, 104, 106; Part V, pp. 61-64: (1961) или "Physico-chemical aspects of hard-surface cleaning. 1. Soil removal mechanisms", Koopal, L.K., Neth. Milk Dairy J., 39, pp. 127-154 (1985)). Эти исследования подтверждают, что образование загрязнения на поверхности, последующая адсорбция прилипшего загрязнения поверхностью, удаление загрязнения с поверхности и образование суспензии загрязнения в очищающем растворе могут быть описаны в терминах установившихся общепринятых концепций коллоидной и поверхностной химии. Значение этой связи в том, что она дает средства предсказания, помогающие создавать чистящие химические соединения, предназначенные для удаления определенных типов загрязнений или компенсации недостатков других чистящих средств и процедур.

Эти концепции предполагают, что добиться чистоты поверхности трудно, и при отложении загрязнения происходит высвобождение энергии (рост энтропии), способствующие физико-химической стабильности, то есть загрязненность является более естественным и стабильным состоянием поверхности. Чтобы обратить этот процесс и очистить поверхность, необходимо затратить энергию. Обычно это механическая и тепловая энергии, передаваемые загрязненной поверхности. Химические (моющие) добавки к чистящему раствору (обычно это вода) уменьшают количество энергии, необходимое для того, чтобы обратить энергетически выгодный процесс загрязнения. Так, "моющее средство" определяют как "любое вещество, которое само по себе или в смеси уменьшает объем работы, требуемый процессом очистки" (Definition of word "Detergent", Bourne, M.C. and Jennings, W. G., The Journal of the American Oil Chemists' Society, 40, p. 212 (1963)). Проще говоря, моющие средства используют потому, что они облегчают чистку. Следовательно, слово "моющая способность" понимают в смысле "очистки или удаления загрязнения с поверхности с помощью жидкой среды" (там же).

Удаление загрязнений нельзя рассматривать как спонтанный процесс, так как его кинетика требует конечного периода. Чем дольше чистящийся раствор находится в контакте с отложившимся загрязнением, тем больше загрязнений будет удалено - до определенного предела. Удаление окончательных следов загрязнения становится все более затруднительным. В последней фазе процесса удаления загрязнения очистка требует преодоления весьма значительных сил адгезии между загрязнением и поверхностью, а не более слабых сил сцепления внутри загрязнения; в конце концов состояние равновесия наступает тогда, когда отложение загрязнения происходит с такой же скоростью, что и удаление. Таким образом, главными рабочими параметрами очистки пищевого оборудования являются уровень механической работы, температура раствора, состав и концентрация моющего средства и продолжительность

контакта. Конечно, другие такие факторы, как характеристики поверхности оборудования, состав загрязнения, его концентрация и состояние; а также состав воды влияют на процесс очистки. Эти факторы, однако, неконтролируемы и должны быть должным образом компенсированы.

В пищевой промышленности пришли к решению полагаться больше на эффективность моющего средства для компенсации недостатков применяемых процедур очистки. Нельзя утверждать, что в пищевой промышленности не учтены эти факторы; в самом деле, за последние годы в процессах очистки были произведены существенные изменения, обусловленные технологическими достижениями в части обрабатываемого оборудования для пищевых продуктов и созданием специализированного чистящего оборудования. Современная пищевая промышленность революционизировала процедуры очистки благодаря безразборной мойке и автоматизации.

Главной целью создания моющего средства для пищевой промышленности является успешное удаление устойчивых к обычной обработке загрязнений и исключение химических соединений, несовместимых с обработкой пищевых продуктов. Одно из таких загрязнений - белок, а одно из таких химических соединений - хлор или выделяющие его вещества, входящие в состав моющих соединений или добавляемые отдельно при очистке для удаления белка.

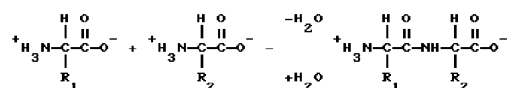
Остаточные белковые загрязнения, часто называемые белковыми пленками, обычны в пищевой промышленности, но наибольшие проблемы возникают при производстве молока и молочных продуктов, поскольку они являются наиболее скоропортящимися среди основных продуктов питания, и любые остаточные загрязнения серьезно сказываются на качестве. То, что остаточные белковые загрязнения обычны на предприятиях по обработке жидкого молока и молочных продуктов, включая молочные фермы, не может вызывать удивления, поскольку белок составляет около 27% естественных сухих веществ молока ("Milk Components and their Characteristics", Harper, W. J., in Dairy Technology and Engineering (editors Harper, W.J. and Hall, C.W.), pp. 18-19, The AVI Publishing Company, Westport, 1976).

Белки представляют собой биомолекулы, встречающиеся в клетках, тканях и биологических жидкостях всех живых организмов, с молекулярной массой в пределах примерно от 6000 (простая белковая цепь) до нескольких миллионов (комплексы белковых цепей), и которые упрощенно можно описать как полиамиды, построенные из ковалентно связанных альфа-аминокислот (то есть группа $-NH_2$ присоединена к углероду, соседнему с группой $-COOH$) общей структуры:



где R представляет функциональную группу, специфичную для каждой альфа-аминокислоты. Из более чем 100 встречающихся в природе аминокислот только

20 участвуют в биосинтезе белка, а их число и порядок следования определяют каждый белок. Ковалентную связь аминокислот в белке называют пептидной связью; она является результатом реакции между альфа-группой $-NH_3^+$ одной аминокислоты и альфа-группой $-COO^-$ другой (реакция проходит в растворе, при этом при физиологическом pH происходит ионизация альфа-группы $-NH_2$ и альфа-группы $-COOH$ вследствие протонизации аминогруппы, получающей положительный заряд, и депротонизации карбоксильной группы, получающей отрицательный заряд), как это показано для дипептида:



где R_1 и R_2 представляют характеристические аминокислотные группы. Молекулы, построенные со многими последовательными пептидными связями называют полипептидами, а в структуру макромолекул белков входят одна или более полипептидных цепей.

Сами по себе полипептиды не образуют биологически активного белка. Должна также существовать уникальная конформация или трехмерная структура, определяемая взаимодействием между полипептидом и водной средой и обусловленная такими фундаментальными силами, как силы ионного или электростатического взаимодействия, гидрофобного взаимодействия, водородных и ковалентных связей и обменного взаимодействия. Сложная трехмерная структура макромолекулы белка есть та конформация, которая обеспечивает максимальную стабильность и минимум энергии, необходимой для ее сохранения. Фактически влияние на структуру белка существует на четырех структурных уровнях: трех внутримолекулярных, обусловленных одиночными полипептидными цепями, и четвертом - межмолекулярными ассоциациями внутри многоцепочечной молекулы. Главные особенности структуры белка описаны в современных учебниках биохимии (например Biochemistry, Armstrong, F. B., 3-rd edition, Oxford University Press, New York, 1989, или Physical Biochemistry, Freifelder, D., 2-nd edition, W.H. Eruman Company, San Francisco, или Principles of Protein Structure, Schultz, G.E. and Schumer, R.H., Springer-Verlag, Berlin, 1979).

Изучение взаимодействия между белком и поверхностями продолжались десятилетиями, причем ранние исследования были посвящены вопросам, связанным с плазмой и сывороткой крови, а более поздние - вопросам так называемой биосовместимости биоматериалов или вживлению медицинских приборов. Эти работы пролили свет на взаимосвязь поверхности с белком в растворе и породили ряд новых концепций и средств экспериментальных исследований.

Достаточно полный обзор этой литературы имеется в двух работах ("Principles of Protein Adsorption", in Surface and Interfacial Aspects of Biomedical Polymers, Andrade, J.D., (editor Andrade, J.D.), Vol. 2, pp. 1-80, Plenum Press, New York, 1985 и

"Protein Adsorption and Materials Biocompatibility: a Tutorial Review and Suggested Hypotheses", Andrade, J.D. and Hlady, V., Advances in Polymer Science, Vol. 79, pp. 1-63, Springer-Verlag Berlin Heidelberg, 1986).

Ныне в литературе растет количество информации об адсорбции белка, в частности, касающейся загрязнений. Исследованиями установлено, что притяжение белков и их связь с поверхностями обусловлены теми же внутренними взаимодействиями и ассоциациями внутри молекулы белка, которые обуславливают трехмерную структуру. Благодаря размеру и сложной структуре белки содержат гетерогенные модули, состоящие из электрически заряженных (как отрицательно, так и положительно), гидрофобных и гидрофильных полярных областей, аналогичных по характеру участкам на поверхностях оборудования, обрабатывающего пищевые продукты, на которых появляются остаточные пищевые загрязнения. Таким образом, белок может взаимодействовать с твердой поверхностью многими различными путями в зависимости от конкретной ориентации относительно поверхности, количества сайтов связывания и общей энергии связывания.

Поскольку такие биологические жидкости, как молоко, являются биологическими смесями, кинетическая картина процесса адсорбции белка затемнена рядом явлений, одновременно происходящих в пограничных слоях в растворе и на поверхности оборудования. На нее влияют температура, pH, количества и концентрации белков и присутствие других неорганических и органических компонентов. Однако существует общее мнение, что адсорбция белка обратима и протекает быстро и что при покрытии менее 50% поверхности фракции располагаются на покрываемой поверхности случайным образом, а скорость зависит от массопереноса, то есть процессы адсорбции и десорбции зависят от масс растворенного вещества, переходящих к поверхности и обратно. При покрытии более 50% поверхности на ней происходит упорядочение, и через некоторое время в адсорбированном белке происходят конформационные изменения и изменения в ориентации, приводящие к оптимизации взаимодействий в пограничном слое и стабилизации системы. Белки, адсорбированные неоптимально, десорбируются, или же их замещают более крупные белки с большим количеством сайтов связывания. Скорость процесса теперь будет лимитирована скоростью реакции на поверхности (участвующими массами). При увеличении длительности контакта адсорбция белка становится необратимой.

Следует отметить содержательные статьи, посвященные исследованиям отложения пищевых загрязнений ("Fouling of Heating Surfaces - Chemical Fouling Due to Milk", Sandu, C. and Lund, D., in Fouling and Cleaning in Food Processing (editors Lund, D., Plett, E. and Sandu, C.), pp. 122-167, University of Wisconsin-Madison Extension Duplicating, Madison, 1985; "Model Studies of Food Fouling", Gotham, S.M., Fryer, P.J. and Pritchard, A.M., in Fouling and Cleaning in Food Processing (editors Kessler, H.B. and Lund, D.B.), pp. 1 - 13, Druckerei

Walch, Augsburg, 1989; "Fouling of Milk Proteins and Salts - Reduction of Fouling by Technological Measures", Kessler, H.B., Ibid., pp. 37 - 45).

Теория предполагает, что необратимая адсорбция начинается с появления липкого мономолекулярного слоя, тесно связанного силами взаимодействия между белком и поверхностью в пограничном слое. Затем происходит образование многослойного белкового налета, в котором слои связаны белок-белковыми когезионными силами, причем в последовательности слоев энергия связи падает с увеличением расстояния от поверхности. Экспериментальные данные и практический опыт подтверждают, что в установках для переработки молока обычно протекают несколько циклов "загрязнение - очистка", прежде чем белковые пленки становятся видимыми благодаря окраске в цвета от голубовато-коричневого до темно-синего-черного. Точное аналитическое подтверждение можно получить с помощью простого качественного теста поверхности с использованием красителя кумасси бриллиантовый синий, который существует в двух цветовых вариантах - красном и синем; при соприкосновении с белком красный цвет быстро переходит в синий. Этот окрашенный белковый комплекс имеет высокий коэффициент экстинкции, что позволяет получить высокую чувствительность как качественной, так и количественной реакции на белок ("The Use of Coomassie Brilliant Blue G250 Perchloric Acid Solution for Staining in Electrophoresis and Isoelectric Focusing on Polyacrylamide Gels", Reisner A.H., Nemes, P. and Bucholtz, C., Analytical Biochemistry, Vol. 64, pp. 509 - 516 (1975); "A Rapid and Sensitive Method for the Quantitation of Microgram Quantities of Protein Utilizing the Principle of Protein-Dye Binding", Bradford, M.M., Analytical Biochemistry, Vol. 72, pp. 248 - 254 (1976).

Накладываясь один на другой, слои белка могут достичь максимальной толщины, выше которой когезионные белок-белок связывающие силы могут оказаться превзойденными механической, тепловой и детергентной энергиями, действующими на загрязнение в процессе очистки. Это помогает объяснить результаты экспериментов по элюированию, в которых поверхности вначале загрязняли молоком и чистили, после чего проводили повторную процедуру чистки, вырабатывая при этом повышенное количество механической, тепловой и детергентной энергии, чтобы снять присоединенные остатки белка. Тем не менее, на практике было установлено, что белковая пленка остается даже при экстремальных режимах очистки. Для удаления белковой пленки необходим механизм, отличный от конкурентного замещения при абсорбции.

Исследователи, экспериментировавшие с удалением загрязнений в 1950-е годы в соответствии с новой тогда концепцией рециркуляционной очистки (позднее названной безразборной мойкой и объединяющей несколько методологий), наблюдали появление белковых пленок на поверхностях обрабатывающего оборудования. Впоследствии было установлено, что добавление гипохлорита к

щелочным моющим соединениям, используемым для безразборной мойки, способствует удалению белковой пленки, и поставщики моющих соединений для пищевой промышленности используют этот способ до сих пор (например, "Effect of Added Hypochlorite on Detergent Activity of Alkaline Solutions in Recirculation Cleaning", MacGregor, D.R., Elliker, P.R. and Richardson, G.A., Jnl. of Milk & Food Technology, Vol. 17, pp. 136 - 138 (1954); "Further Studies on In-Place Cleaning", Kaufmann, O.W., Andrews, R.H. and Tracy, P.H., Journal of Dairy Science, Vol. 38, N 4, pp. 371 - 379 (1955); "Formation and Removal of an Iridescent Discoloration in Cleaned-In-Place Pipelines", Kaufmann, O.W. and Tracy, P.H., Ibid., Vol. 42, pp. 1883 - 1885 (1959)).

Хлор уменьшает величину молекулы белка путем окислительного расщепления и гидролиза пептидных связей, дробя макромолекулы на мелкие пептидные цепи. Распад конформационной структуры резко уменьшает энергию связей, что ведет к десорбции с поверхности и последующему растворению или суспендированию в чистящем растворе.

Использование хлорированных моющих растворов не лишено проблем. Постоянную проблему составляют коррозия, а также разлагающее воздействие на полимерные уплотнения, шланги и приспособления. Практика показывает, что начальная концентрация хлора, необходимая для эффективного удаления белковой пленки, должна быть не менее 75, а предпочтительно 100 млн⁻¹.

При концентрациях хлора менее 50 млн⁻¹ происходит образование нерастворимых клейких хлорбелков, способствующих отложению белковых загрязнений ("Cleanability of Milk-Filmed Stainless Steel by Chlorinated Detergent Solutions", Jensen, J. M., Journal of Dairy Science, Vol. 53, N 2, pp. 248 - 251 (1970). Определять и поддерживать концентрацию хлора в моющих растворах нелегко. Точно установлено рассеяние свободного хлора в растворе остаточными загрязнениями, кроме того, хлор может образовывать с белком нестойкие хлораминовые производные, которые титруются как свободный хлор.

Эффективность хлора при удалении белкового загрязнения падает с уменьшением температуры и pH раствора - пониженная температура уменьшает скорость реакции, а понижение pH способствует появлению дополнительных хлорсодержащих компонентов. Кроме того, существуют некоторые доказательства стойкости и биокумулятивности воздействия галогеноорганических соединений, а также того, что многие из этих соединений даже в очень малых дозах могут оказывать весьма вредное, хотя и не канцерогенное, воздействие на эндокринную, иммунную и нервную системы, прежде всего потомства подвергнутых их действию людей и диких животных. Следовательно, существует потребность в нехлорном агенте для моющих составов в пищевой промышленности, удаляющем белковую пленку и способном устранить описанные выше и до сих пор не устраненные трудности.

Вариантом удовлетворения этой потребности является использование ферментов. Хотя ферменты были открыты в начале 1930-х годов, и их важность побудила биохимиков к дальнейшим исследованиям, первые публикации об исследованиях, направленных на использование ферментов в моющих средствах, появились в 1915 г., в котором 4-го мая О. Рому, основателю фирмы Rohm & Haas, был выдан патент Германии 283923 на применение панкреатического фермента в стиральных средствах. Э. Яг из швейцарской фирмы Gebrueder Schnyder развивал идею использования ферментов в моющих средствах в течение последующих 30 лет и в 1959 г. выпустил в продажу стиральное средство Bio 40, которое содержало бактериальную протеазу, значительно превосходящую панкреатический трипсин. Однако эта протеаза была еще недостаточно стойкой при нормальном использовании при pH 9-10 и оказывала побочное действие на типичные пятна. Потребовалось еще несколько лет исследований, пока в середине 1960-х годов не началось коммерческое использование бактериальной щелочной протеазы, которая обладала pH стабильностью и характеристиками реактивности в отношении загрязнений, необходимыми для применения в моющих средствах.

Хотя ферменты использовались в чистящих композициях и ранее (например, патент США 1882279, выдан 11.10.32 (Frelinghuysen)), широкое коммерческое применение ферментизированных стиральных средств было осуществлено в США в течение 1966 г. С этого времени было выдано большое количество патентов, хотя и узко специализированных, и опубликованы статьи, в которых описаны моющие составы, содержащие щелочную протеазу или ферментные смеси, главным образом протеаз, карбогидраз и эстераз. Подавляющее большинство этих патентов относится к применению ферментов в моющих составах, используемых для предварительного замачивания или в цикле стирки, или в моющих составах для автоматической мойки посуды. Детальное рассмотрение этих патентов раскрывает эволюцию продуктов этих категорий от простых порошков, содержащих щелочную протеазу (например, патент США 3451935, выдан 24.06.69 (Roald et al.)), до более сложных гранулированных или жидких многоферментных композиций (например, патент США 3519570, выдан 7.07.70 (McCarthy)), которые нашли наиболее широкое применение.

По экономическим и технологическим соображениям в жидких ферментизированных композициях предпочтительно использовать воду. Однако, при введении ферментов в водную композицию возникают затруднения. Обычно водная среда денатурирует или расщепляет ферменты, что приводит к значительному уменьшению или полной потере их активности. Эта нестойкость обусловлена, по меньшей мере, двумя механизмами. Ферменты имеют трехмерную белковую структуру, которая может быть физически или химически изменена такими другими ухудшающими каталитическое действие ингредиентами раствора, как ПАВ и основные компоненты. С другой стороны,

присутствующая в композиции протеаза вызывает протеолитическое расщепление других не являющихся протеазами ферментов, либо самой себя из-за процесса, именуемого автолизом.

Из ранее предложенных решений известны попытки устранить вызываемые нестойкостью ферментов трудности, снижая содержание воды (патент США 3697451, выдан 10.10.72 (Mausner et al.)) или полностью исключая ее из жидкой ферментизированной композиции (патент США 4753748, выдан 28.06.88 (Laillem et al.)). Как в них указано, вода наиболее удобна для растворения фермента(ов) и других таких водорастворимых ингредиентов, как модифицирующие добавки, и способна эффективно вносить их в неводный носитель жидкого моющего средства (или приводить к их соединению с носителем), способствуя созданию однородной изотропной жидкости, либо такой, которая не будет распадаться на фазы.

Для массового сбыта водной ферментизированной композиции фермент должен быть стабилизирован так, чтобы он сохранял свою функциональность в течение продолжительных периодов (срок годности при хранении). Если фермент не стабилизирован, то обычно необходимо обеспечивать наличие избыточного количества фермента, чтобы компенсировать потери. Ферменты, однако, дороги и представляют собой наиболее дорогостоящие ингредиенты коммерческого моющего средства, даже если они присутствует в сравнительно небольших количествах. Таким образом, не вызывает удивления, что способы стабилизации ферментизированных водных моющих композиций широко описаны в патентной литературе (патент США 4238345 (Guilbert)). Хотя стабилизаторы, используемые в водных ферментизированных моющих композициях, задерживают дезактивацию фермента путем химического вмешательства, в литературе также описаны ферментизированные композиции с высоким процентным содержанием воды, в которых, однако, вода или фермент или оба находятся в связанном состоянии, или физически разделены иным способом для предотвращения гидролитического взаимодействия. Так, известен (патент США 4087368, выдан от 2.05.78 (Borello)) пример фермента в воде в форме капсул, полученных экструзией. Известна (патент США 5064553, выдан 12.11.91 (Dixit et al.)) гелеобразное водное ферментизированное моющее средство. Известна также (патент США 4243543, выдан 6.01.81 (Guilbert et al.)) бинарная композиция с отдельной упаковкой компонентов, в которой фермент изолирован от щелочных добавок, основных компонентов и секвестрантов.

Ферментизированные моющие композиции находят весьма ограниченное применение в пищевой промышленности. В 1985 г. на международной конференции по вопросам порчи продуктов и очистки в пищевой промышленности была представлена статья Д. Р. Кейна и Н.Е. Миддлмисса "Cleaning Chemicals - State of the Knowledge in 1985" (in Foulting and Cleaning in Food Processing; editors Lund, D., Plett, E. and Sandu, C.; pp. 312 - 335, University of Wisconsin - Madison Extension Duplicating, Madison,

1985). В этой работе уделено особое внимание безразборной мойке в молочной промышленности. В этой работе авторы пришли к заключению, что ферменты не нашли широкого применения в очистке по нескольким причинам, включая нестойкость фермента при высоких pH и его недолговечность, высокую стоимость фермента и стабилизатора для него, вредное влияние остатков фермента на качество пищевых продуктов, несовместимость фермента с хлором, низкую его активность, приводящую к удлинению циклов очистки и экономической неэффективности.

К настоящему времени имеются несколько описаний ферментизированных моющих композиций, применяемых для чистки оборудования в пищевой промышленности. Так, известна (патент США 4169817, выдан 2.10.79 (Weber)) жидкая моющая композиция, содержащая основные моющие компоненты, ПАВ, фермент и стабилизирующий агент. Как утверждает патентообладатель, ее можно использовать как средство для стирки и вымачивания перед стиркой и как чистящее средство общего назначения для оборудования в молочной и сыроваренной промышленности. Моющий раствор обычно имеет pH от 7,0 до 11,0. Авторы предлагают пенообразующие ПАВ, но не моющие средства, пригодные для использования в системах безразборной мойки. Известна (патент США 4212761, выдан 15.07.80 (Ciaccio)) композиция в виде неразбавленного или готового к употреблению раствора, содержащего в определенном соотношении карбонат и бикарбонат натрия, ПАВ, щелочную протеазу и, по желанию, триполифосфат натрия. Этот моющий раствор используют для чистки оборудования для обработки молока, включая безразборную мойку. pH готового к употреблению раствора составляет от 8,5 до 11.

Практические примеры использования концентрированного моющего средства в описании к патенту не приведены. В нем лишь указано, что желательной формой моющего средства является предварительно приготовленная смесь макрочастиц. Из приведенных концентраций ингредиентов специалисту очевидно, что такие композиции будут слишком влажными, липкими и илообразными, чтобы найти широкое коммерческое применение.

Известна (патент США 4243543 (Guilbert)) бинарная (из двух отдельных упаковок) жидкая чистящая композиция для безразборной мойки, в которой один компонент представляет собой концентрат, состоящий в основном из протеолитического фермента, стабилизатора для него, ПАВ и воды, а второй компонент состоит из щелочей, модифицирующих добавок, секвестрантов и воды. После смешивания компонент в предназначенном для использования растворе pH полученного раствора составляет обычно 11 или 12.

Известна также (патент США 5064561, выдан 12.11.91 (Rouillard)) бинарная чистящая композиция для использования в устройствах безразборной мойки. Первый компонент представляет жидкий концентрат, состоящий из сильной щелочи (NaOH), пеногасителя, улучшающей растворимость добавки или эмульгатора, секвестранта и

воды. Второй компонент является жидким концентратом, содержащим фермент протеазу обычно в виде жидкости или суспензии в неводном носителе, обычно спирте, ПАВ, полиоле или их смеси. Используемый здесь раствор обычно имеет pH примерно от 9,5 до 10,5.

В указанном описании предложено использовать сильные щелочи, а также, как это ни странно, буферы (по выбору) для стабилизации pH композиции. Здесь описаны композиции, в которых для получения изотропного жидкого концентрата нестабильные смеси неорганических солей и органического пеногасителя в воде необходимо дополнять включением повышающего растворимость агента или эмульгатора. Далее здесь отмечено, что наличие пеногасителя не обязательно, если фермент во втором концентрате представлен в жидкой (так можно истолковать термин "водный стабилизированный") форме.

Упомянутое изобретение, по-видимому, основано на опыте использования Esperase 8.0 SLTM в качестве источника фермента, проверенного на практике. В описании, кроме того, указано, что Esperase 8.0 SLTM представляет собой протеолитический фермент, суспендированный в Tergito'e 15-S-9TM, ПАВ с высоким пенообразованием, что обусловило необходимость в пеногасителе и эмульгаторе или агенте, усиливающим растворимость. Далее отмечено, что протеолитический фермент (Esperase 8.0 SLTM) не чистит так эффективно, как сильнощелочное хлорированное моющее средство, если ему не сопутствует щелочной концентрат.

Наиболее близкой к заявленным является известная (патент США 4238345, C 11 D 3/386, 09.12.80) стабилизированная ферментизированная моющая композиция, содержащая 20-90% воды, протеолитически эффективное количество фермента, распределенного в воде, 1-70% анионного и/или неионного поверхностно-активного вещества, однородно распределенного в воде, 0,5-30,0% диспергируемой в воде стабилизирующей системы для протеолитического фермента, распределенной в водной фазе, причем эта система содержит комбинацию: 1) 0,1-5% диспергируемого в воде антиоксиданта, 2) 1-25% органического, гидрофильного водорастворимого полиола с молекулярной массой около 500 и содержащего 2-6 гидроксильные группы, 3) забуферивающее количество слабого основания для поддержания pH композиции в пределах 5,2 - 9,0. Недостатками этой композиции являются недостаточная стабильность фермента и недостаточно высокая экономическая эффективность.

Наиболее близким к заявленному способу является известный (патент США 4238345, C 11 D 3/386, 09.12.80) способ чистки и дезинфицирования узла обработки пищевых белоксодержащих продуктов, при котором поверхность оборудования обрабатывают вышеуказанной композицией. Недостатком этого способа является сохранение остатков фермента на обрабатываемом оборудовании, что отрицательно сказывается на качестве пищевых продуктов.

Таким образом, задачей, на решение

которой направлены заявленные композиции и способ чистки и дезинфицирования узла обработки пищевых белоксодержащих продуктов, является обеспечение пищевой промышленности безопасными для окружающей среды и оборудования, высокоэффективными, стабильными моющими средствами, равными или превышающими по эффективности существующие хлорсодержащие сильнощелочные средства, а также создание способа очистки и дезинфицирования оборудования, обеспечивающего полную дезактивацию фермента перед контактом оборудования с пищевым продуктом.

Поставленная задача решается тем, что предложена стабилизированная твердая блочная ферментизированная моющая композиция с низким пенообразованием, существенно свободная от гидроксида щелочного металла и свободная от источника активного хлора, содержащая:

- (а) 10-90% (по массе) отвердителя,
- (б) протеолитически эффективное количество композиции ферментов,
- (в) эффективно стабилизирующее фермент количество диспергируемого в воде стабилизирующего состава, содержащего композицию антиоксидантов и органическое растворимое или диспергируемое в воде соединение полиола, имеющее 2-10 гидроксильных групп,

- (г) секвестрант жесткости воды
- (д) солеобразную модифицирующую добавку или секвестрант; и

- (е) ПАВ, выбранное из группы, состоящей из: $R-(EO)_e-(PO)_pH$, $R-(EO)_e-(BO)_bH$, $R-(EO)_e-R^1$, $R-(PO)_p-(EO)_eH$, $R-(PO)_p-(EO)_e-(PO)_pH$, $R-(PO)_p-(EO)_e$ -бензил, $(PO)_p-(EO)_e-(PO)_p$; $[(PO)_p-(EO)_e]_2-NCH_2CH_2N-[(EO)_e-(PO)_p]_2$ или их смесей,

где R - C_{6-18} алкильная, C_{6-18} алкилфенольная или диалкилфенольная или C_{6-18} алкил- $(PO)_p$ -группа; R^1 - C_{1-8} алкил; каждое из e независимо принимает значение примерно 1-20; каждое из p независимо принимает значение примерно 1-20 и каждое из b независимо принимает значение примерно 1-10.

Предпочтительной является композиция по изобретению, представляющая собой твердое блочное моющее средство, включающее литые твердые блоки, в которых отвердитель содержит полиэтиленгликоль с молекулярной массой более 5000, мочевины, анионное ПАВ, неионогенное ПАВ или их смеси.

Предпочтительно, чтобы указанная композиция по изобретению дополнительно содержала алканоламин или гидротропный солюбилизатор.

Целесообразно, чтобы заявленная композиция дополнительно содержала липазу, амилазу или их смеси.

Предпочтительной является композиция по изобретению, в которой композиция антиоксидантов содержит растворимую в воде металлическую соль окисляемого аниона окисленной серы.

Целесообразно также, чтобы в композиции по изобретению секвестрант жесткости воды был выбран из группы, состоящей из полимера полиакриловой кислоты,

конденсированного фосфата натрия или калия, соли, образованной щелочным металлом и этилендиаминтетрауксусной кислотой, или их смеси.

- 5 Предпочтительной является композиция по изобретению, которая дополнительно содержит растворимую в воде модифицирующую добавку, содержащую силикат, карбонат или их смеси.

- 10 Поставленная задача решается также тем, что предложена стабилизированная ферментизированная моющая композиция в форме частиц, существенно свободная от гидроксида щелочного металла или от источника активного хлора, содержащая компоненты (б) - (е) вышеописанной композиции по изобретению.

15 Для решения указанной задачи предложен способ чистки и дезинфицирования узла обработки пищевых белоксодержащих продуктов, который включает:

- 20 (а) введение поверхности узла обработки пищевых продуктов, покрытых остаточной белковой пленкой, в контакт с разбавленным, готовым к употреблению раствором стабилизированной твердой блочной ферментизированной моющей композиции по изобретению в течение промежутка времени, достаточного для существенного удаления

- 25 белкового загрязнения с поверхности узла обработки пищевых продуктов, причем протеаза сохраняет остаточную активность и (б) денатурирование активной протеазы окислителем, таким, что на продукт, обрабатываемый на указанном узле обработки, не влияет остаточная ферментативная активность, с тем, что денатурированные ферменты оказывают незначительное, или не оказывают никакого влияния, на белоксодержащие продукты.

30 Предпочтительным является способ по изобретению, при котором моющая композиция протеазного фермента с низким пенообразованием содержит:

- 40 (а) 10-90% (по массе) жидкой среды, (б) протеолитически эффективное количество композиции ферментов,

- 45 (в) эффективно стабилизирующее фермент количество растворимого или диспергируемого в воде стабилизирующего состава, содержащего композицию антиоксидантов и органическое растворимое или диспергируемое в воде соединение, полиола, имеющее 2-10 гидроксильных групп,

- 50 (г) ПАВ, выбранное из группы, состоящей из: $R-(EO)_e-(PO)_pH$, $R-(EO)_e-(BO)_bH$, $R-(EO)_e-R^1$, $R-(PO)_p-(EO)_eH$, $R-(PO)_p-(EO)_e-(PO)_pH$, $R-(PO)_p-(EO)_e$ -бензил, $(PO)_p-(EO)_e-(PO)_p$; $[(PO)_p-(EO)_e]_2-NCH_2CH_2N-[(EO)_e-(PO)_p]_2$ или их смесей,

55 где R - C_{6-18} алкильная, C_{6-18} алкилфенольная или диалкилфенольная или C_{6-18} алкил- $(PO)_p$ -группа; R^1 - C_{1-8} алкил; каждое из e независимо принимает значение примерно 1-20; каждое из p независимо принимает значение примерно 1-20 и каждое из b независимо принимает значение примерно 1-10.

60 Также предпочтительным является способ по изобретению, при котором моющая композиция протеазного фермента с низким пенообразованием содержит:

- (а) 10-90% (по массе) водной среды,

(б) протеолитически эффективное количество композиции ферментов,

(в) эффективно стабилизирующее фермент количество диспергируемого в воде стабилизирующего состава, содержащего, стабилизирующую фермент композицию антиоксидантов и органическое растворимое или диспергируемое в воде соединение полиола, имеющее 2-10 гидроксильных групп,

(г) секвестрант жесткости воды и

(д) ПАВ, выбранное из группы, состоящей из: $R-(EO)_e-(PO)_pH$, $R-(EO)_e-(BO)_bH$, $R-(EO)_e-R^1$, $R-(PO)_p-(EO)_eH$, $R-(PO)_p-(EO)_e-(PO)_pH$, $R-(PO)_p-(EO)_e$ -бензил, $(PO)_p-(EO)_e-(PO)_p$, $[(PO)_p-(EO)_e]_2-NCH_2CH_2N-[(EO)_e-(PO)_p]_2$ или их смесей,

где R - C_{6-18} алкильная,

C_{6-18} алкилфенольная или диалкилфенольная или C_{6-18} алкил- $(PO)_p$ -группа; R^1 - C_{1-8} алкил; каждое из e независимо принимает значение примерно 1-20; каждое из p независимо принимает значение примерно 1-20 и каждое из b независимо принимает значение примерно 1-10.

Еще одним предпочтительным воплощением способа по изобретению является способ, при котором моющая композиция протеазного фермента с низким пенообразованием содержит жидкую ферментизированную часть и водную модифицирующую добавку, при этом каждая часть отдельно упакована для обеспечения ферментативной активности при смешивании и применении, причем указанный набор из двух частей содержит:

(а) жидкую ферментизированную часть, содержащую:

(i) активно чистящее количество протеолитического фермента;

(ii) стабилизирующий состав, содержащий примерно от 0,5% до 30% (по массе) антиоксиданта и примерно от 1% до 25% полиола;

(iii) жидкую среду и

(iv) эффективно моющее количество ПАВ; и

(б) водную модифицирующую добавку, содержащую:

(i) примерно от 10 до 50% (по массе) солеобразной модифицирующей добавки в виде карбоната или силиката щелочного металла и

(ii) эффективно секвестрирующее жесткость количество хелатирующего агента.

При реализации заявленного способа целесообразно перед контактом поверхности узла обработки пищевых продуктов с содержащей протеазу моющей композицией промывать эту поверхность водой для удаления массивных загрязнений.

Предпочтительным является способ по изобретению, при котором окислитель выбирают из группы, содержащей перекись водорода, водный озон, водный гипохлорит, межгалогенные соединения и водную пероксикарбоновую кислоту, в которой карбоновая кислота содержит

C_{1-24} монокарбоновую кислоту, C_{1-24} дикарбоновую кислоту или их смеси.

Денатурированные ферменты, остающиеся в системе после денатурации, почти или полностью безвредны для любого белкового пищевого продукта. Качество

продукта не изменяется. Денатурирование предпочтительно проводить после чистки оборудования, обрабатывающего молоко и молочные продукты, пиво и другие продукты брожения солода, пуддинги, супы, йогурт или другие жидкие, сгущенные или полутвердые белоксодержащие пищевые продукты.

Композиции по изобретению предназначены для режимов безразборной мойки и мойки с разборкой в пищевой промышленности, в частности на молочных фермах, на предприятиях по обработке молока и молочных продуктов, пищевых продуктов, а также свежих, замороженных, консервированных или готовых к употреблению пищевых продуктов.

На фиг. 1 представлен тест по удалению загрязняющей белковой пленки.

На фиг. 2 представлено удаление загрязняющей белковой пленки.

Ферменты

Ферменты представляют собой существенный и важный компонент биологических систем, в которых они катализируют и осуществляют органические и неорганические реакции. Например, ферменты играют важную роль в метаболических реакциях в животном и растительном мире.

Ферменты, используемые в изобретении, представляют собой простые белки или сконъюгированные белки, продуцируемые живыми организмами и функционирующие как биохимические катализаторы, которые при применении в моющих средствах разлагают или модифицируют один или более видов остаточного загрязнения, встречающегося на поверхностях оборудования для обработки пищевых продуктов, и, действуя таким образом, удаляют загрязнение или облегчают удаление загрязнения моюще-чистящими средствами. Как разложение, так и модификация остаточных загрязнений улучшают смываемость, уменьшая физико-химические силы, связывающие загрязнение с очищаемой поверхностью, то есть загрязнение становится более растворимым в воде.

Как известно специалистам, ферментами называют простые белки, если для каталитической активности требуется только их белковая структура. Ферменты определяют как сконъюгированные белки в случаях, когда они активны лишь при наличии небелкового компонента, называемого кофактором и являющегося металлом или органической биомолекулой, часто называемой коферментом. Кофакторы не участвуют в ферментном катализе. Скорее, их роль заключается в поддержании фермента в активной конфигурации. В нашем случае под активностью фермента понимают его способность выполнять каталитические функции в процессе разложения или модификации загрязнения, и стабильность фермента есть его способность оставаться или быть поддерживаемым в активном состоянии.

Ферменты являются исключительно эффективными катализаторами. На практике очень малые их количества могут повысить скорость реакций разложения или модификации загрязнения, не будучи израсходованными в течение процесса. Ферменты также обладают избирательностью

к субстрату (загрязнению), определяющей диапазон их каталитического действия. Некоторые ферменты взаимодействуют с молекулами только одного специфического субстрата (абсолютная избирательность), тогда как другие имеют широкую избирательность и катализируют реакции семейства структурно подобных молекул (групповая избирательность).

Проявляемая ферментами каталитическая активность обусловлена тремя общими факторами: образованием нековалентных комплексов с субстратом, избирательностью к субстрату и скоростью катализа. Связываться с ферментом могут многие соединения, но это вызовет последующую реакцию только для некоторых из них. Последние называют субстратами; они удовлетворяют требованиям избирательности данного фермента. Вещества, которые связываются, но не реагируют химически, могут оказать как положительное, так и отрицательное влияние на протекание ферментативной реакции. Например, нереагирующие вещества, называемые ингибиторами, нарушают активность фермента.

Ферменты, разлагающие или модифицирующие один или более типов загрязнений, то есть способствующие удалению загрязнений с очищаемых поверхностей, идентифицированы и могут быть сгруппированы в шесть главных классов в соответствии с типами химических реакций, которые они катализируют в процессе такого разложения и модификации. Этими классами являются: (1) оксидоредуктазы, (2) трансферазы, (3) гидролазы, (4) лиазы, (5) изомеразы и (6) лигазы.

Несколько ферментов могут принадлежать более чем одному классу (смотри "Industrial Enzymes", Scott, D., in Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology, 3-rd edition, (editors Grayson, M. and Eckroth, D.), Vol. 9, pp. 173-224, John Wiley & Sons, New York, 1980).

Говоря в общем, оксидоредуктазы, гидролазы, лиазы и лигазы разлагают остаточные загрязнения, тем самым удаляя его или способствуя его удалению, а трансферазы и изомеразы модифицируют остаточные загрязнения с тем же результатом. Из этих классов согласно изобретению наиболее предпочтительными являются гидролазы (включая эстеразу, карбогидразу или протеазу).

Гидролазы катализируют присоединение воды к загрязнению, с который они взаимодействуют, и, в основном, вызывают разложение или разрушение остаточного загрязнения. На практике разрушение загрязнения при применении моющего средства особенно важно, поскольку загрязнения, прилипшие к поверхностям, отпадают и легче удаляются при моющем воздействии. Гидролазы, таким образом, представляют класс, наиболее предпочтительный для использования в чистящих композициях. Предпочтительными гидролазами являются эстеразы, карбогидразы и протеазы. Согласно изобретению, наиболее предпочтительным подклассом гидролаз являются протеазы.

Протеазы катализируют гидролиз пептидных связей в аминокислотных полимерах, включая пептиды, полипептиды,

белки и родственные вещества - обычно такие белковые комплексы, как казеин, который содержит в качестве составных частей белка углеводы (гликогруппу) и фосфор, и существует в виде отдельных глобулярных частиц, связанных фосфатом кальция, или как молочный глобулин, который можно рассматривать как белок и липидные "сэндвичи", содержащие глобулярные мембраны молочного жира. Таким образом, протеазы расщепляют присутствующие в остаточных загрязнениях сложные макромолекулярные белковые структуры на более простые короткие цепные молекулы, которых самих по себе легче десорбировать с поверхности, солиubilизировать или удалить моющим раствором, содержащим указанные протеазы.

Протеазы, представляющие собой подкласс гидролаз, дополнительно подразделяют на три четко выделенные подгруппы по pH-оптимуму (то есть значениям pH, при которых активность фермента оптимальна). Этими тремя подгруппами являются щелочные, нейтральные и кислые протеазы. Эти протеазы могут быть растительного, животного или микробного происхождения, причем предпочтительны последние, которые можно получить из дрожжей, плесневых грибов и бактерий. Более предпочтительны сериноактивные щелочные протеолитические ферменты бактериального происхождения. Особенно предпочтительны для воплощения изобретения бактериальные сериноактивные щелочные протеолитические ферменты, получаемые из алкалофильных штаммов *Bacillus*, особенно из *Bacillus subtilis* и *Bacillus licheniformis*. Можно использовать очищенные или неочищенные формы этих ферментов. Как близкие по структуре варианты ферментов сюда включены также протеолитические ферменты, продуцируемые химически или генетически модифицированными мутантами. Эти щелочные протеазы обычно не могут быть ни ингибированы металлическими хелатирующими агентами (секвестрантами) и тиоловыми ядами, ни активированы ионами металлов или восстанавливающими агентами. Все они обладают сравнительно широкой избирательностью к субстратам, ингибируются диизопропилфторфосфатом (DFP), представляют собой эндопептидазы, обычно имеют молекулярную массу в пределах от 20000 до 40000 и активны при pH от 6 до 12 и температуре в пределах примерно от 20°C до примерно 80°C.

Примерами приемлемых коммерчески доступных щелочных протеаз являются Alcalase[®], Savinase[®] и Esperase[®] производства Novo Industri AS, Denmark; Purafect[®] производства Genencor International; Maxacal[®], Maxapem[®] и Maxatase[®] производства Gist-Brocage International NV, Netherlands; Optimase[®] и Opticlean[®] производства Solvay Enzymes, USA и так далее.

Коммерческие щелочные протеазы могут быть получены в жидкой или высушенной форме, их продают в виде неочищенных водных растворов или в разной степени очищенных, обработанных и составных формах. Они содержат по массе примерно от 2 до примерно 80% активного фермента,

обычно в смеси со стабилизаторами, буферами, кофакторами, примесями и инертными носителями. Фактическое содержание активного фермента зависит от способа изготовления и не является критичным или определяющим по отношению к желаемой ферментативной активности. Выбор конкретного фермента для использования в продукте и способе согласно изобретению зависит от условий его конечного применения, включая физическую форму продукта, используемое pH, температуру и типы загрязнений, подлежащих разложению или модификации. Фермент можно выбирать для обеспечения оптимальной активности и стабильности для каждого сочетания условий применения. Например, Purafect® - предпочтительная щелочная протеаза для использования в моющих композициях согласно изобретению, применяемых в процедурах очистки при пониженных температурах примерно от 30°C до примерно 65°C, тогда как Esperase® - щелочная протеаза для высокотемпературных моющих растворов (примерно от 50°C до примерно 85°C).

В предпочтительном воплощении изобретения количество композита коммерческой щелочной протеазы, присутствующей в конечном разбавленном готовом к употреблению растворе находится в пределах примерно от 0,001% (10 млн⁻¹) от массы моющего раствора до примерно 0,02% (200 млн⁻¹) от массы раствора.

Хотя процентное содержание коммерческой щелочной протеазы по массе удобно задавать при производстве воплощений изобретения, отклонения в коммерческих концентратах протеазы и in situ аддитивное и негативное влияние окружающей среды на активность протеазы обуславливают потребность в более точных аналитических способах анализа на протеазу для количественного определения активности фермента и выявления влияния на эффективность удаления остаточных загрязнений, на стабильность фермента при конкретном воплощении изобретения и, в случае использования концентрата, на готовые к употреблению растворы. Активность щелочных протеаз согласно изобретению легко выражать в единицах активности, а именно КНПЕ (кило-ново протеазные единицы), которые представляют собой единицы активности, используемые в азоказеиновом методе анализа, хорошо известном специалистам. Процедура азоказеинового анализа подробно описана в работе "The Use of Azoalbumin as a Substrate in the Colorimetric Determination of Peptic and Triptic Activity", Tomarelli, R.M., Charney, J. and Harding, M.L, J. Lab. Clin. Chem. 34, 428 (1949), включенной сюда посредством ссылки.

В предпочтительном воплощении изобретения активность протеаз, присутствующих в готовом к использованию растворе находится в пределах примерно от 1.10⁻⁵ КНПЕ/г раствора до примерно 4.10⁻³ КНПЕ/г раствора.

Естественно, смеси различных протеолитических ферментов также могут быть включены в объем изобретения. Хотя ранее были описаны различные конкретные

ферменты, в этом воплощении могут быть использованы любые протеазы, способные придать желаемую протеолитическую активность композиции, и выбор протеолитических ферментов никоим образом не ограничен.

Для специалиста в данной области из вышеизложенного понятно, что, помимо протеаз, с композицией по изобретению могут быть использованы другие хорошо известные ферменты. Изобретение включает такие другие гидролазы, как эстеразы, карбоксилазы и тому подобное, а также другие классы ферментов.

Система стабилизации фермента

Система стабилизации фермента согласно изобретению представляет собой модификацию известных (патент США 4238345, выдан 9.12.80, и патент США 4243543, выдан 6.06.81, включены сюда посредством ссылки) систем.

Наиболее предпочтительная стабилизирующая система согласно изобретению состоит из растворимой соли - метабисульфита, гликоля, такого как пропиленгликоль, и алканоламинового соединения, такого как триэтаноламин. Содержание этой полной стабилизирующей системы для поддержания активности фермента в наиболее предпочтительном воплощении изобретения, предусматривающем две части и две концентрации продукта, обычно составляет по массе примерно от 0,5% до примерно 30% от общей ферментизированной композиции. В рамках общей стабилизирующей смеси метабисульфит натрия составляет по массе примерно от 0,1% до примерно 5,0%, пропиленгликоль - по массе примерно от 1% до примерно 25%, и триэтаноламин - по массе примерно от 0,7% до примерно 15%.

Эта стабилизирующая система обеспечивает стабилизирующее действие в отношении ферментов в содержащих воду композициях, содержащих воду, составляющую по массе примерно от 20% до примерно 90% (согласно вышеуказанным патентам). Представляются очевидным, что эта стабилизирующая фермент система будет обеспечивать определенную степень стабилизирующего действия в отношении ферментативной активности при любом содержании свободной или связанной воды в жидкой ферментизированной композиции, обычно присутствующей в количестве по массе примерно от 1% до примерно 99%.

Мы установили, что включение предпочтительной стабилизирующей фермент системы оказывает положительное влияние на чистящую способность щелочной протеазы, то есть облегчает удаление белковой пленки разведенными до готовности растворами. Ни одна из публикаций не указывает и не предполагает, что стабилизирующая фермент система, обычно предназначенная для поддержания активности фермента в концентрате при хранении, вносит некий вклад или оказывает некое ожидаемое кооперативное действие по улучшению ферментативной активности или выявленной чистящей способности в среде, представляющей собой разведенный для использования моющий раствор.

Более того, ни одна из публикаций не указывает или не предполагает, что такая

стабилизирующая фермент система может всерьез демонстрировать такое синергическое кооперативное действие при высокой температуре, в обычных условиях разрушающей ферменты или делающей их термолabileными.

Более подробные данные об этом явлении приведены в таблице А и на фиг. 1 и 2.

Поверхностно-активное вещество

Поверхностно-активное вещество или смесь поверхностно-активных веществ согласно изобретению могут быть выбраны из растворимых или диспергируемых в воде неионогенных, семиполярных неионогенных, анионогенных, катионогенных, амфотерных или цвиттерионных поверхностно-активных агентов или их любых сочетаний.

Выбор конкретного поверхностно-активного вещества или смеси поверхностно-активных веществ для использования в способах и продуктах по изобретению зависит от условий конечной полезности, включая способ изготовления, физическую форму продукта, используемое pH и температуру, контроль пенообразования и тип загрязнения.

Поверхностно-активные вещества согласно изобретению должны быть совместимы с ферментом и не должны содержать ферментореактивных примесей. Например, при использовании протеаз и амилаз ПАВ не должны содержать соответственно пептидных и гликозидных связей соответственно. Следует соблюдать осторожность при использовании катионогенных ПАВ, ибо, по имеющимся сведениям, они снижают эффективность фермента.

Предпочтительную систему ПАВ согласно изобретению выбирают из неионогенных и анионогенных разновидностей поверхностно-активных агентов или смесей каждого типа или обоих типов. В продаже имеется широкий выбор различных неионогенных и анионогенных ПАВ, недорогих и, что особенно важно, обладающих отличным моющим действием, имея под этим в виду смачивание поверхности, проникновение в загрязнение, удаление загрязнения с очищаемой поверхности и суспендирование загрязнения в моющем растворе. Такое предпочтение не исключает использования катионитов или подкласса неионогенов, называемых семиполярными неионогенами, или поверхностно-активных агентов, называемых цвиттерионными ПАВ, для которых характерно двойственное анионогенное и катионогенное поведение ионов, отличающее их от классических амфотерных соединений.

Специалисту в данной области понятно, что включение катионогенных, семиполярных неионогенных или цвиттерионных ПАВ, или их смесей повлияет на качественные показатели и/или избирательность различных воплощений изобретения. Примером служит стабилизация пены в моющих композициях, предназначенных для создания пены на оборудовании или на поверхности пола, стен и потолка помещения, в котором находится оборудование, или для желирования наносимых на загрязненные поверхности в виде липкого геля составов, или для защиты от микробов, или для предотвращения коррозии и так далее.

Наиболее предпочтительные системы ПАВ согласно изобретению выбраны из

неионогенных и анионогенных поверхностно-активных агентов или смесей каждого типа или обоих типов, которые обеспечивают низкое пенообразование при применении разбавленных до готовности и готовых к употреблению растворов моющих композиций. Предпочтительно, чтобы ПАВ или индивидуальные ПАВ, входящие в состав поверхностно-активной смеси, были сами низкопенными при нормальных используемых концентрациях и в пределах ожидаемых эксплуатационных параметров моющих композиций и процедур очистки. На практике, однако, бывает полезно смешивать низкопенные ПАВ с более высокопенными, поскольку последние часто улучшают моющую способность моющих композиций. В изобретении могут быть использованы смеси низкопенных и высокопенных неионогенов и смеси низкопенных неионогенов с высокопенными анионогенами, если результирующее пенообразование при нормальных условиях применения остается низким. Таким образом, рамки изобретения не исключают разумного использования высокопенных неионогенных и анионогенных агентов.

Особенно предпочтительные воплощения изобретения в виде концентратов предназначены для использования при безразборной мойке оборудования обработки пищевых продуктов, а в наибольшей степени для молочных ферм и предприятий по производству жидкого молока и побочных молочных продуктов. Пенообразование представляет главную проблему в этих имеющих насосы рециркуляционных системах с высокой интенсивностью перемешивания. Чрезмерное пенообразование ведет к снижению скорости потоков, вызывает кавитацию в насосах, ухудшает контакт моющего раствора с загрязненными поверхностями и удлиняет процесс слива. При безразборной мойке эти явления ухудшают эффективность чистки и дезинфицирования.

Слабое пенообразование, таким образом, является важным параметром моющего средства, который в широком смысле можно определить как такое количество пены, которое не порождает вышеперечисленных проблем при применении моющего средства для безразборной мойки. Поскольку идеальным является полное отсутствие пены, главной целью является определение максимально допустимого уровня или количества пены, который допустим при безразборной мойке и не вызывает нарушения работы механических узлов и процесса чистки; с учетом этого коммерчески целесообразным будет производство составов с уровнем пенообразования ниже этого допустимого максимума, а более практично - значительно ниже этого максимума, чтобы получить при безразборной мойке гарантированную оптимальную эффективность моющего средства.

Приемлемые уровни пенообразования при безразборной мойке были определены эмпирически, путем проб и ошибок. Конечно, сегодня в продаже имеются продукты с достаточно низким пенообразованием, пригодные для использования при безразборной мойке. Поэтому сравнительно несложно использовать такие коммерческие

продукты как эталоны для сравнения и создать лабораторные приборы и способы для оценки пенообразования, которые позволят имитировать, если не дублировать, условия безразборной мойки, то есть перемешивание, температуру и концентрацию.

На практике изобретение допускает добавление ПАВ в более высокой концентрации, чем в обычных хлорированных сильнощелочных чистящих средств для безразборной мойки и мойки с разборкой. Некоторые предпочтительные ПАВ или смеси ПАВ, предусмотренные в изобретении, физически несовместимы с обычно применяемыми щелочами и хлором или химически неустойчивы в их присутствии. Это главное отличие от существующего уровня не только обуславливает необходимость тщательного анализа пенообразующей способности ПАВ, включаемых в композицию согласно изобретению, но и требует детального исследования их способности удалять и суспендировать загрязнения. Способность системы ПАВ удалять массивные загрязнения с поверхностей оборудования и суспендировать их в моющем растворе играет в изобретении важную роль. Суспендирование загрязнений является таким же важным свойством ПАВ в системах безразборной мойки, как их удаление, для предотвращения повторного отложения загрязнений на очищенных поверхностях в ходе рециркуляции и более позднего повторного использования в системах безразборной мойки, экономя моющий раствор, что позволяет повторно использовать ПАВ в нескольких циклах очистки.

В общем, концентрация ПАВ или смеси ПАВ в разводимом перед употреблением или готовом к употреблению растворах согласно изобретению составляет по массе примерно от 0,002% (20 млн⁻¹) до примерно 0,1% (1000 млн⁻¹), предпочтительно примерно от 0,005% (50 млн⁻¹) до примерно 0,075% (750 млн⁻¹), наиболее предпочтительно примерно от 0,008% (80 млн⁻¹) до примерно 0,05% (500 млн⁻¹).

Концентрация ПАВ или смеси ПАВ в наиболее предпочтительных воплощениях изобретения в виде концентратов составляет примерно от 5% до примерно 75% от полной массы ферментизированной композиции.

Список типичных классов и разновидностей ПАВ, пригодных для использования здесь, известен (патент США 3664961, выдан 23.05.72 (Norris), включен посредством ссылки). В работе "Nonionic Surfactants", edited by Schick, M. J., Vol. 1 of Surfactant Science Series, Marcel Dekker, Inc., New York, 1983 имеется прекрасный обзор широкого спектра неионогенных соединений, обычно практически используемых в изобретении. Для неионогенных ПАВ, пригодных для использования в изобретении, обычно характерно наличие органических гидрофобной и гидрофильной групп, и их обычно получают конденсацией органического алифатического, алкилароматического или полиоксиалкиленового гидрофобного соединения с гидрофильной группировкой щелочного оксида, в качестве которого на практике обычно берут этиленоксид или продукт его полигидратации

полиэтиленгликоль. Практически любое гидрофобное соединение, имеющее гидроксильную, карбоксильную, амино- или амидогруппу с реакционноспособным атомом водорода, может быть сконденсировано с этиленоксидом или его полигидратационными продуктами присоединения, или его смесями с такими алкоксиленами, как пропиленоксид, с образованием в результате неиногенного поверхностно-активного агента. Длину гидрофильного полиоксиалкиленовой группировки, сконденсированной с любым конкретным гидрофобным соединением, можно легко изменить и получить растворимое или диспергируемое в воде соединение с желаемым соотношением гидрофильных и гидрофобных свойств. Пригодными для использования в изобретении неионогенными ПАВ являются:

1. Блочные

полиоксипропилен-полиоксиэтиленовые полимерные соединения на основе пропиленгликоля, этиленгликоля, глицерина, триметилпропана и этилендиамина в качестве инициаторного соединения с реактивным водородом. Примерами полимерных соединений, получаемых последовательными пропоксилированием и этоксилированием инициатора, являются имеющиеся в продаже под товарными наименованиями Pluronic[®] и Tetronic[®] производства BASF Corp.

Соединения Pluronic[®] бифункциональны (имеют два реакционноспособных атома водорода) и получены конденсацией этиленоксида с гидрофобным основанием, полученным добавлением пропиленоксида к двум гидроксильным группам пропиленгликоля. Эта гидрофобная часть имеет молекулярную массу примерно от 1000 до примерно 4000. Затем был добавлен этиленоксид, чтобы заключить этот гидрофобный фрагмент между двумя гидрофильными группами с контролируемой длиной, чтобы составить от примерно 10% до примерно 80% по массе конечной молекулы.

Соединения Tetronic[®] в виде тетрафункциональных блок-сополимеров получены последовательным добавлением пропиленоксида и этиленоксида к этилендиамина. Молекулярная масса гидротипа пропиленоксида составляет от примерно 500 до примерно 7000. Затем добавляют гидрофил - этиленоксид, чтобы составить от примерно 10% до примерно 80% от массы молекулы.

2. Продукты конденсации одного моля алкилфенола, где алкильная цепь в прямой или разветвленной конфигурации, или одиночная или двойная алкильная составляющая содержит от примерно 8 до примерно 18 атомов углерода, с этиленоксидом в количестве от примерно 3 до примерно 50 молей. Алкильная группа может быть представлена, например, диизобутиленом, диамилом, полимеризованным пропиленом, изооктилом, нонилом и динонилом. Примерами таких соединений служат имеющиеся в продаже под торговыми наименованиями Igepal[®] (Rhône-Poulenc) и Triton[®] (Union Carbide).

3. Продукты конденсации одного моля насыщенного или ненасыщенного спирта с

прямой или разветвленной цепью, имеющего от примерно 6 до примерно 24 атомов углерода, с этиленоксидом в количестве от примерно 3 до примерно 50 молей. Спиртовая группировка может состоять из смесей спиртов, имеющих вышеуказанное количество атомов углерода, или из спирта, имеющего специфическое количество атомов углерода в рамках этого диапазона. Примерами подобных ПАВ являются имеющиеся в продаже под торговыми наименованиями Noedol[®] производства Shell Chemical Co. и Alfonic[®] производства Vista Chemical Co.

4. Продукты конденсирования одного моля насыщенной или ненасыщенной карбоновой кислоты с прямой или разветвленной цепью, имеющей примерно от 8 до примерно 18 атомов углерода, с этиленоксидом в количестве примерно от 6 до примерно 50 молей. Кислотная группировка может состоять из смесей кислот, имеющих вышеуказанное количество атомов углерода, или она может состоять из кислоты, имеющей специфическое количество атомов углерода в пределах указанного диапазона. Примерами таких соединений являются имеющиеся в продаже под торговыми наименованиями Nopalcol[®] производства Henkel Corporation и Liporeg[®] производства Lipo Chemicals, Inc.

В дополнение к этоксилированным карбоновым кислотам, обычно называемым сложными эфирами полиэтиленгликоля, другие сложные эфиры алкановых кислот, получаемые реакцией с глицеридами, глицерином и содержащими несколько атомов водорода (сахарид или сорбитан/сорбит) спиртами, также могут найти применение в специальных воплощениях изобретения, в частности, в качестве не прямых пищевых добавок. Все эти сложно-эфирные группировки имеют на своих молекулах один или более реактивный водородный сайт, который может претерпевать дальнейшее ацилирование или присоединение этиленоксида (алкоксида) с целью контроля гидрофильности этих соединений. При добавлении этих сложных жирных эфиров или ацилированных углеводов к композициям согласно изобретению, содержащим ферменты амилазу и/или липазу, следует соблюдать осторожность ввиду возможной несовместимости.

Предпочтительны алкоксилированные неионогены с низким пенообразованием, хотя в рамках изобретения могут быть использованы другие, более высокопенные алкоксилированные неионогены, вместе с агентами с низким пенообразованием, так чтобы контролировать профиль пенообразования смеси в моющей композиции в целом. Примерами неионогенных низкопенных ПАВ являются:

5. Соединения из (1), модифицированные, в основном реверсированные, добавлением этиленоксида к этиленгликолю для получения гидрофила требуемой молекулярной массы, и затем добавлением пропиленоксида, чтобы получить снаружи гидрофобные блоки (концы). Гидрофобная часть молекулы имеет молекулярную массу примерно от 1000 до 3100, центральная же гидрофильная часть составляет по массе примерно от 10% до примерно 80% полной массы молекулы. Эти реверсированные продукты Pluronic[®] изготавливаются BASF Corporation

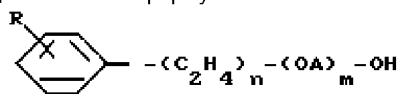
под торговым наименованием ПАВ Pluronic[®].

Аналогично этому BASF Corporation, производит ПАВ Tetraonic[®] последовательным добавлением этиленоксида и пропиленоксида к этилендиамину. Гидрофобная часть молекулы имеет молекулярную массу примерно от 2100 до 6700, центральная же гидрофильная часть составляет по массе примерно от 10% до примерно 80% полной массы молекулы.

6. Соединения из групп (1)-(4), которые с целью уменьшения пенообразования модифицированы путем "кэпирования" или "концевого блокирования" концевой гидроксильной группы или групп (многофункциональных группировок) путем реакции с такими малыми гидрофобными молекулами, как пропиленоксид, бутиленоксид, бензилхлорид, и короткоцепными жирными кислотами, спиртами и алкилгалогенидами, содержащими от 1 до примерно 5 атомов углерода, и их смесями. Сюда входят также такие реагенты, как тионилхлорид, превращающий концевые гидроксильные группы в хлоридные. Такие модификации концевых гидроксильных групп могут давать в результате полноблочные, гетероблочные, блочногетерогенные или полностью гетерогенные неионогены.

7. Дополнительными примерами эффективных ПАВ с низким пенообразованием служат:

алкилфеноксиполиэтоксиполканолы (патент США 2903486, выдан 8.09.59 (Brown et al.), включен посредством ссылки), представляемые формулой



в которой R - алкильная группа из 8-9 атомов углерода,

A - алкиленовая цепь из 3-4 атомов углерода,

n - целое число от 7 до 16,

m - целое число от 1 до 10;

конденсаты полиалкиленгликоля (патент США 3048548; выдан 7.08.62 (Martin et al.), включен посредством ссылки), имеющие чередующиеся гидрофильные оксиэтиленовые и гидрофобные оксипропиленовые цепи, причем молекулярные массы концевых гидрофобных цепей, средней гидрофобной части и гидрофильных связывающих единиц составляют каждая около одной трети молекулярной массы конденсата;

противовспенивающие неионогенные ПАВ (патент США 3382178, выдан 7.05.68 (Lissant et al.), включен посредством ссылки) формулы $Z[(\text{OR})_n\text{OH}]_z$, где Z - алкоксилируемый материал, R - радикал, полученный из алкилоксида, который может представлять собой этилен и пропилен, n - целое число, например от 10 до 2000 или более, а z - целое число, определяемое количеством оксиалкилируемых групп;

известные (патент США 2677700, выдан 4.05.54 (Jackson et al.), включен посредством ссылки) сконденсированные полиоксипропиленовые соединения формулы $Y(\text{C}_3\text{H}_6\text{O})_n(\text{C}_2\text{H}_4\text{O})_m\text{H}$, где Y - остаток органического соединения, имеющий примерно от 1 до 6 атомов углерода и один реакционноспособный атом водорода, n имеет среднее значение по меньшей мере примерно

6,4, как определено по гидроксильному числу, а m имеет значение, при котором оксиэтиленовая часть составляет примерно от 10% до примерно 90% массы молекулы;

известные (патент США 2674619, выдан 6.04.54 (Lundstedt et al.), включен посредством ссылки) сконъюгированные полиоксипропиленовые соединения формулы $Y[(V_3H_6O)_n(C_2H_4O)_mH]_x$, где Y - остаток органического соединения, имеющий примерно от 2 до 6 атомов углерода и x реакционноспособных атомов водорода, где x имеет значение по меньшей мере около 2, n имеет такое значение, что молекулярная масса полиоксипропиленовой гидрофобной основы равна по меньшей мере примерно 900, а m имеет значение, при котором содержание оксиэтилена молекулы составляет примерно от 10% до примерно 90% по массе. Соединения, удовлетворяющие определению Y , включают, например, пропиленгликоль, глицерин, пентаэритрит, триметилпропан, этилендиамин и тому подобное. Оксипропиленовые цепи возможно содержат, что является полезным, небольшие количества этиленоксида, а оксиэтиленовые цепи также возможно содержат, что является полезным, небольшие количества пропиленоксида.

Дополнительные сконъюгированные полиоксипропиленовые поверхностно-активные агенты, преимущественно используемые в композициях согласно изобретению, соответствуют формуле $P[(C_3H_6O)_n(C_2H_4O)_mH]_x$, где P - остаток органического соединения, имеющий примерно от 8 до 18 атомов углерода и x реакционноспособных атомов водорода, где x имеет значение 1 или 2, n имеет такое значение, что молекулярная масса полиоксипропиленовой части равна по меньшей мере примерно 44, а m имеет значение, при котором содержание оксипропилена в молекуле составляет от примерно 10% до примерно 90% по массе. В любом случае оксипропиленовые цепи могут возможно содержать, что является полезным, небольшие количества этиленоксида, а оксиэтиленовые цепи могут возможно содержать, что является полезным, небольшие количества пропиленоксида.

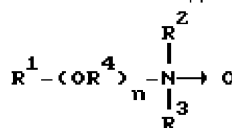
Наиболее предпочтительные неионогенные ПАВ, используемые в композициях согласно изобретению, включают соединения групп (5) - (7). Особенно предпочтительны модифицированные соединения, перечисленные в группах (6) и (7).

Примеры особенно предпочтительных коммерческих ПАВ приведены в таблице*.

Семиполярные неионогенные ПАВ
Еще один класс неионогенных ПАВ, пригодных для использования в композициях по изобретению, образуют неионогенные поверхностно активные агенты семиполярного типа. Вообще говоря, семиполярные неионогены являются сильными пенообразователями и стабилизаторами пены, что ограничивает их применение для безразборной мойки. Тем не менее, семиполярные неионогенные ПАВ могут быть непосредственно использованы в композиционных воплощениях изобретения, предназначенных для методологии высокопенистой чистки, такой как например легкая чистка, для которой часто используют

моющие растворы, нанесенные на поверхности в виде пены. Семиполярные неионогенные ПАВ включают аминоксиды, фосфиноксиды, сульфоксиды и их алкоксиллированные производные.

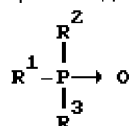
8. Аминоксиды представляют собой третичные аминоксиды общей формулы



в которой стрелка является традиционным изображением семиполярной связи, а R^1 , R^2 и R^3 могут быть алифатическими, ароматическими, гетероциклическими, алициклическими группами или их комбинациями. Обычно в аминоксидах для моющих средств R^1 - алкильный радикал, содержащий примерно от 8 до примерно 24 атомов углерода, R^2 и R^3 выбраны из группы, состоящей из алкила или гидроксиалкила, имеющих 1-3 атома углерода, и их смесей, R^4 - щелочная или гидроксиалкиленовая группа, содержащая 2 или 3 атома углерода, а n находится в пределах от 0 до примерно 20.

Полезные водорастворимые аминоксидные ПАВ выбраны из кокосовых или жировых алкилди-(низший алкил)аминоксидов, конкретными примерами которых являются додецилдиметиламиноксид, тридецилдиметиламиноксид, тетрадецилдиметиламиноксид, пентадецилдиметиламиноксид, гексадецилдиметиламиноксид, гептадецилдиметиламиноксид, октадецилдиметиламиноксид, додецилдипропиламиноксид, тетрадецилдипропиламиноксид, гексадецилдипропиламиноксид, тетрадецилдибутиламиноксид, октадецилдибутиламиноксид, бис(2-гидроксиэтил)додециламиноксид, бис(2-гидроксиэтил)-3-додексокси-1-гидроксипропиламиноксид, диметил-(2-гидроксидодецил)аминоксид, 3,6,9-триоктадецилдиметиламиноксид и 3-додексокси-2-гидроксипропилди-(2-гидроксиэтил)аминоксид.

Пригодными для использования семиполярными неионогенными ПАВ являются также водорастворимые фосфиноксиды следующей структуры:

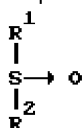


в которой стрелка является традиционным изображением семиполярной связи, а R^1 - алкильная, алкенильная или гидроксиалкильная группировка, содержащая в цепи примерно от 10 до примерно 24 атомов углерода, R^2 и R^3 каждый представляет собой алкильные группировки, независимо выбранные из алкильных или гидроксиалкильных групп, содержащих от 1 до 3 атомов углерода.

Примерами пригодных для использования фосфиноксидов являются диметилдодецилфосфиноксид, диметилтетрадецилфосфиноксид, метилэтилтетрадецилфосфиноксид, диметилгексадецилфосфиноксид,

диэтил-2-гидроксиоктилдецилфосфиноксид, бис(2-гидроксиэтил)додецилфосфиноксид и бис(гидроксиметил)тетрадецилфосфиноксид.

Семиполярные неионогенные ПАВ, используемые здесь, включают в себя также водорастворимые сульфоксидные соединения, имеющие структуру:



в которой стрелка является традиционным изображением семиполярной связи, а R^1 - алкильная или гидроксиалкильная группировка, содержащая примерно от 8 до примерно 28 атомов углерода, от 0 до примерно 5 эфирных связей и от 0 до примерно 2 гидроксильных заместителей, и R^2 - алкильная группировка, состоящая из алкильных или гидроксиалкильных групп, содержащих от 1 до 3 атомов углерода.

Полезными примерами таких сульфоксидов являются додецилметилсульфоксид, 3-гидрокситридецилметилсульфоксид, 3-метокситридецилметилсульфоксид, 3-гидрокси-4-додекоксибутилметилсульфоксид.

Анионогенные ПАВ

В изобретении могут быть использованы также поверхностно-активные вещества, классифицируемые как анионогенные из-за отрицательного заряда гидрофоба, или ПАВ, в которых гидрофобный компонент молекулы не несет заряда, до тех пор пока pH не повышают до нейтрального или выше (то есть карбоновые кислоты). Карбоксилат, сульфонат, сульфат и фосфат являются полярными (гидрофильными) солюбилизирующими группами, обнаруженными в анионогенных ПАВ. Из катионов (противоионов), ассоциированных с этими полярными группами, натрий, литий и калий повышают водорастворимость, аммоний и замещенные ионы аммония обеспечивают растворимость как в воде, так и в масле, а кальций, барий и магний повышают растворимость в масле.

Специалистам понятно, что, будучи прекрасными моющими ПАВ, анионогены являются хорошими добавками к моющим композициям, предназначенным для тяжелых условий. Обычно, однако, анионогенам свойственно высокое пенообразование, что ограничивает их применение в чистом виде или при высоких концентрациях в чистящих системах для безразборной мойки, требующей жесткого контроля пенообразования. Тем не менее, анионогены являются очень полезными добавками к предпочтительным композициям согласно изобретению; при низких концентрациях или в сочетании с низкопенящимся неионогенным или противоположенным агентом они могут быть использованы для безразборной мойки и в подобных ей режимах, требующих контроля пенообразования; при высоких концентрациях они полезны в моющих композициях, предназначенных для получения высокопенных моющих растворов. Очевидно, что анионогенные ПАВ представляют собой предпочтительные ингредиенты для различных воплощений изобретения, обеспечивающих создание и

использование пены, например, прилипающей пены для чистки наружных поверхностей.

Далее, анионогенные

поверхностно-активные соединения можно использовать для придания композиции специальных химических или физических свойств помимо моющих. Анионогены могут выступать в качестве желирующих агентов или как компоненты желирующих и загущающих систем. Они являются прекрасными солюбилизаторами и могут быть использованы для получения гидротропного эффекта и предотвращения замутнения, а также могут служить отвердителями в твердых композициях согласно изобретению и так далее.

Большинство крупнообъемных коммерческих анионогенных ПАВ можно разделить на пять главных химических классов и дополнительных подгрупп (согласно "Surfactant Encyclopedia", Cosmetics & Toiletries, Vol. 104 (2), 71 - 86 (1989), включено посредством ссылки):

А. Ациламинокислоты (и соли)

1. Ацилглутаматы
2. Ацилпептиды
3. Саркозинаты
4. Таураты

Б. Карбоновые кислоты (и соли)

1. Алкановые кислоты (и алканоаты)
2. Сложные эфиры карбоновых кислот
3. Простые эфиры карбоновых кислот

В. Сложные эфиры (и соли) фосфорной кислоты

- Г. Сульфоновые кислоты (и соли)
1. Ацилизетионаты
2. Алкиларилсульфонаты
3. Алкилсульфонаты
4. Сульфосукцинаты

Д. Сложные эфиры (и соли) серной кислоты

1. Алкилэфирсульфаты
2. Алкилсульфаты

Следует заметить, что некоторые из этих анионогенных ПАВ могут оказаться несовместимыми с ферментами, используемыми в изобретении. Например, ациламинокислоты и соли могут быть несовместимы с протеолитическими ферментами из-за их пептидной структуры.

Примерами подходящих синтетических водорастворимых анионоактивных моющих соединений служат соли аммония и такого замещенного аммония, как моно-, ди- и триэтаноламин, и таких щелочных металлов, как натрий, литий и калий, и таких алкильных мономерных ароматических сульфокислот, как алкилбензолсульфокислоты, имеющие в прямой или разветвленной цепи алкильной группы примерно от 5 до 18 атомов углерода, например алкилбензолсульфонаты или алкилтолуол-, ксилол-, кумол- и фенолсульфонаты; алкилнафталинсульфонат, диамилнафталинсульфонат, динонилнафталинсульфонат и их алкоксилированные производные. Другими анионогенными моющими веществами являются олефинсульфонаты, включая длинноцепные алкенсульфонаты и гидроксиалкансульфонаты или смеси алкенсульфонатов и гидроксиалкансульфонатов. Сюда могут быть включены также алкилсульфаты, алкил-поли(этиленокси)эфирсульфаты и ароматические поли(этиленокси)сульфаты,

такие как сульфаты или продукты конденсации этиленоксида и нонилфенола, обычно имеющие в молекуле от 1 до 6 оксиэтиленовых групп. Конкретные соли удобно выбирать в зависимости от конкретного препарата и требований к нему.

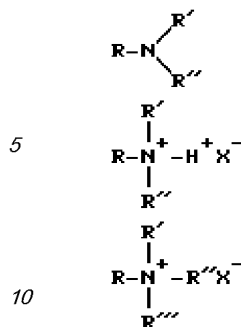
Наиболее предпочтительными анионогенными ПАВ для наиболее предпочтительных воплощений изобретения являются прямые или разветвленные моно-и/или ди-(C₆₋₁₄)алкилдифенилоксид моно-и/или дисульфонаты щелочных металлов, производимые Dow Chemical, например DOWFAX® 2A-1 и DOWFAX® C6L.

Катионогенные ПАВ

ПАВ классифицируют как катионогенные, если заряд гидротропной части молекулы положителен. ПАВ, в которых гидротроп не несет заряда до тех пор, пока pH не понижают до нейтрального или ниже, также включены в эту группу (например, алкаламины). Теоретически катионогенные ПАВ могут быть синтезированы из любого сочетания элементов, содержащих "ониевую" структуру R_nX⁺Y⁻, и могут включать помимо азотистых (аммоний) и такие соединения, как соединения фосфора (фосфоний) и серы (сульфоний). На практике среди катионогенных ПАВ преобладают азотсодержащие соединения, возможно, потому, что последовательность операций синтеза азотистых катионогенов проста и прямолинейна и дает высокий выход продукта, то есть они дешевле.

К катионогенным ПАВ относятся соединения, содержащие по меньшей мере одну длинную углеродную цепную гидрофобную группу и по меньшей мере один положительно заряженный азот. Длинноцепная углеродная группа может быть присоединена непосредственно к атому азота простым замещением или, что предпочтительнее, косвенно, посредством мостиковой функциональной группы или групп в так называемых разорванных алкаламинах и амидоaminaх, что повышает гидрофильность молекулы и, следовательно, ее диспергируемость в воде, и облегчает растворение в воде с помощью сопутствующих смесей ПАВ. Водорастворимость можно повысить, вводя дополнительные первичные, вторичные или третичные аминогруппы или кватернизируя аминный азот низкомолекулярными алкильными группами. Далее, азот может быть членом разветвленной или прямой цепной группировки с разными степенями ненасыщенности, либо насыщенного или ненасыщенного гетероциклического кольца. В дополнение к этому, катионогенные ПАВ могут иметь комплексные связи, содержащие более, чем один катионогенный атом азота.

Поверхностно-активные соединения, относящиеся к классам аминоксидов, амфотерных и цвиттерионных, сами по себе являются катионогенными в растворах с pH от почти нейтрального до кислого и перекрывают классификацию ПАВ. Полиоксиэтилированные катионогенные ПАВ ведут себя подобно неионогенным ПАВ в щелочных растворах и как катионогенные ПАВ в кислых растворах. Простейшие катионогенные амины, соли аминов и четвертичные соединения аммония могут быть схематически представлены следующим образом



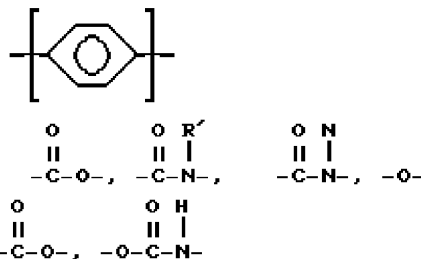
где R представляет длинную алкильную цепь, R', R'' и R''' могут быть либо длинными алкильными цепями, либо меньшими алкильными или арильными группами или водородом, а X - анион. В изобретении практически применимы только соли аминов и четвертичные аммониевые соединения, ибо они водорастворимы.

11. Большинство крупнотоннажных коммерчески доступных катионогенных ПАВ можно разделить на четыре главных класса и дополнительные подгруппы (согласно "Surfactant Encyclopedia", Cosmetics & Toiletries, Vol. 104 (2), 86 - 96 (1989), включено посредством ссылки):

- А. Алкаламины (и соли)
- Б. Алкилимидазолины
- В. Этоксильированные амины
- Г. Четвертичные соли
1. Соли алкилбензилдиметиламмония
2. Соли алкилбензола
3. Соли гетероциклического аммония
4. Соли тетраалкиламмония

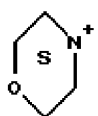
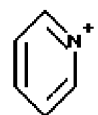
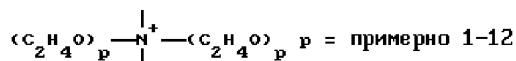
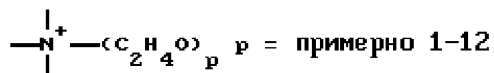
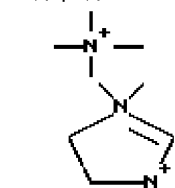
Согласно изобретению катионогены представляют специализированные ПАВ, предназначенные выполнять конкретное, например моющее, действие в композициях, используемых при pH ниже нейтрального, антимикробное, загущающее и желирующее действие в сочетании с другими агентами и так далее.

Катионогенные ПАВ, используемые в композициях согласно изобретению, имеют формулу R_m¹R_x²Y_LZ, где каждый R¹ представляет собой органическую группу, содержащую прямую или разветвленную алкильную или алкенильную группу, возможно замещенную фенилом или гидроксильной группой в количестве до трех и возможно разделенную (в количестве до 4) структурами, выбранными из следующей группы:



и их изомеров и смесей, которые содержат примерно от 8 до 22 атомов углерода. В дополнение к этому группы R¹ могут иметь до 12 этоксигрупп, а m имеет значение от 1 до 3. Если m = 2, то не более, чем одна группа R¹ в молекуле может иметь 16 или более атомов углерода, или более 12 таких атомов, если m = 3. Каждая R² представляет алкил или гидроксильный алкил, содержащий от 1 до 4 атомов углерода, или бензил, причем в

молекуле бензилом может быть не более, чем одна R², x имеет значение от 0 до 11, предпочтительно от 0 до 6. Оставшиеся углеродные позиции в группе Y заполнены водородом. Y выбран из группы, состоящей из:

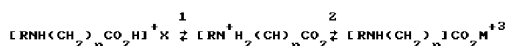


и их смесей.

L имеет значение 1 или 2, причем группы Y разделены группировкой, выбранной из аналогов R¹ и R² (предпочтительно алкилена или алкенилена), имеющих от 1 до примерно 22 атомов углерода и, в случае, когда L = 2, две свободные простые углеродные связи. Z - такой водорастворимый анион, как галогенид, сульфат, метилсульфат, гидроксид, или нитратный анион, особенно предпочтительны хлоридный, бромидный, иодидный, сульфатный или метилсульфатный анионы, в количестве, необходимом для электрической нейтрализации катионогенного компонента.

Амфотерные ПАВ

Амфотерные ПАВ содержат как щелочную, так и кислотную гидрофильные группы, а также органическую гидрофобную группу. Эти ионные группы могут быть анионогенными или катионогенными группами, описанными в предыдущих разделах. Основной азот и кислотная карбоксилатная группа являются главными функциональными группами, хотя в некоторых немногочисленных структурах отрицательный заряд создают сульфонаты, сульфаты, фосфонаты или фосфаты. Поверхностно-активные агенты называют амфотерными, если заряд на гидрофобе меняется как функция от pH раствора, как это показано:



Раствор с низким pH: катионогенный

гидрофоб

Раствор с промежуточным pH: изоэлектрический гидрофоб

Раствор с высоким pH: анионогенный гидрофоб

где X⁻ представляет анион, а M⁺ катион.

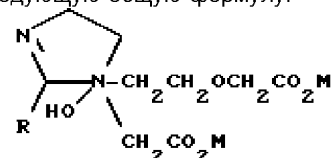
В общих чертах амфолитные ПАВ можно описать как производные алифатических вторичных и третичных аминов, в которых алифатический радикал может быть прямой или разветвленной цепью, причем один из алифатических заместителей содержит примерно от 8 до 18 атомов, и еще один содержит повышающую водорастворимость анионоактивную группу, например, карбокси, сульфо, сульфато, фосфато или фосфоно. Амфотерные ПАВ делят на два главных класса (согласно "Surfactant Encyclopedia", Cosmetics & Toiletries, Vol. 104(2)69-71(1989)):

А. Производные и соли ацил/диалкилэтилендиамина (производные 2-алкилгидроксиэтилимидазолина)

Б. N-алкиламинокислоты (и соли)

2-алкилгидроксиэтилимидазолин синтезируют конденсированием и замыканием в кольцо длинной цепи карбоновой кислоты (или производного) с диалкилэтилендиамином. Коммерческие амфотерные ПАВ дериватизируют последовательными гидролизом и размыканием имидазолинового кольца алкилированием, например хлоруксусной кислотой или этилацетатом. В процессе алкилирования одна или две карбоксиалкильные группы вступают в реакцию, образуя третичный амин и эфирную связь с иными алкилирующими агентами с образованием в результате различных третичных аминов.

Длинноцепные производные имидазола, примененные в изобретении, имеют следующую общую формулу:



в которой R - ациклическая гидрофобная группа, имеющая примерно от 8 до 18 атомов углерода, а M - катион, нейтрализующий заряд аниона, обычно натрий. Наиболее популярными коммерческими амфотериками - производными имидазолина являются, например, какаоамфопропионат, какаоамфоглицинат, какаоамфоксиглицинат; какаоамфопропилсульфонат и какаоамфоксипропионовая кислота.

Перечисленные карбоксиметилированные соединения (глицинаты) часто называют бетаинами. Бетаины образуют отдельный класс амфотериков, рассматриваемый в разделе "Цвиттерионные ПАВ".

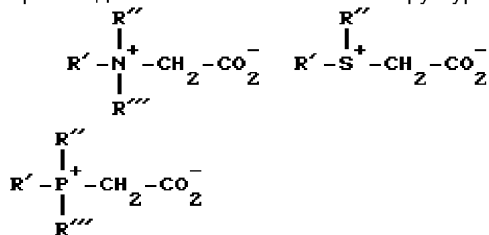
Длинноцепные N-алкиламинокислоты легко получать реакцией RNH₂(R = C₈-C₁₈)-жирных аминов с галогенизированными карбоновыми кислотами. Алкилирование первичных аминогрупп аминокислот дает вторичные и третичные амины. Алкильные заместители могут иметь дополнительные аминогруппы, обеспечивающие наличие более, чем одного реакционноспособного азотного центра. Большинство коммерческих N-алкиламинокислот представляют собой

алкилпроизводные бета-аланина или бета-N(2-карбоксиэтил)аланина.

Примерами коммерческих N-алкиламиноокислотных амфолитов, нашедших применение в изобретении, могут служить алкил-бета-аминодипропионаты, $RN(C_2H_4COOM)_2$ и $RNHC_2H_4COOM$, в которых R - ациклическая гидрофобная группа, содержащая примерно от 8 до примерно 18 атомов углерода, а M - катион, нейтрализующий заряд аниона.

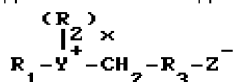
Цвиттерионные ПАВ

Наличие положительно заряженного четвертичного аммония или, в некоторых случаях, иона сульфония или фосфония, и отрицательно заряженной карбоксильной группы внутри соединения алифатического производного обычно бетаиновой структуры



порождает амфотерик особого вида, называемый цвиттерионом. Эти амфотерики содержат катионогенную и анионогенную группы, которые ионизируют примерно в одинаковой степени в изоэлектрической части молекулы и создают сильное "внутрисолевое" притяжение между центрами противоположных зарядов. Это приводит к тому, что поверхностно-активные бетаины не проявляют сильных катионогенных или анионогенных свойств при экстремальных pH и не теряют водорастворимости в изоэлектрическом диапазоне. В отличие от "внешних" солей четвертичного аммония, бетаины совместимы с анионогенными агентами.

Цвиттерионные синтетические ПАВ, используемые в изобретении, могут быть в общем описаны как производные соединений алифатического четвертичного аммония, фосфония и сульфония, в которых алифатические радикалы могут быть прямоцепными или разветвленными, и в которых один из алифатических заместителей имеет от 8 до 18 атомов углерода, и один содержит анионогенную группу, повышающую водорастворимость, например карбоксильную, сульфонатную, сульфатную, фосфатную или фосфонатную. Общая формула этих соединений имеет вид:



где R_1 содержит алкильные, алкенильные или гидроксисилановые радикалы, имеющий от 8 до 18 атомов углерода, содержащий от 0 до 10 этиленоксидных группировок и от 0 до 1 глиceryльных группировок; Y выбран из группы, содержащей атомы азота, фосфора и серы; R_2 - алкил или моногидроксисилан, содержащий от 1 до 3 атомов углерода; $x = 1$, когда Y - атом серы, и $x = 2$, когда Y - атом азота или фосфора; R_3 - алкилен или гидроксисилан, имеющий от 1 до 4 атомов углерода; Z - радикал, выбранный из группы, содержащей карбоксилатные, сульфонатные, сульфатные, фосфонатные и фосфатные

группы.

Примеры включают в себя:

- 4-[N,N-ди(2-гидроксиэтил)-N-октадециламмоний]-бутан-1-карбоксилат;
- 5-[S-3-гидроксипропил-S-гексадецилсульфоний]-3-гидроксипентан-1-сульфат;
- 3-[P,P-диэтил-P-3,6,9-триоксатетракозанфосфоний]-2-гидроксипропан-1-фосфат;
- 3-[N,N-дипропил-N-3-додексокси-2-гидроксипропил-аммоний]-пропан-1-фосфонат;
- 3-(N,N-диметил-N-гексадециламмоний)-пропан-1-сульфонат;
- 3-(N,N-диметил-N-гексадециламмоний)-2-гидрокси-пропан-1-сульфонат;
- 4-[N,N-ди(2(2-гидроксиэтил)-N(2-гидроксидодецил)аммоний)]-2-бутан-1-карбоксилат;
- 3-[S-этил-S-(3-додексокси-2-гидроксипропил)сульфоний]-пропан-1-фосфат;
- 3-[P,P-диметил-P-додецилфосфоний]-пропан-1-фосфонат; и
- S-[N,N-ди(3-гидроксипропил)-N-гексадециламмоний]-2-гидроксипентан-1-сульфат.

Алкильные группы в указанных моющих ПАВ могут быть прямыми или разветвленными, насыщенными или ненасыщенными.

При практическом применении изобретения перечисленные выше неионогенные и анионогенные ПАВ можно использовать поодиночке или в сочетаниях. Семиполярные неионогенные, катионогенные, амфотерные и цвиттерионные ПАВ обычно используют в сочетании с неионогенами или анионогенами. Приведенные выше примеры являются всего лишь конкретными иллюстрациями применения многочисленных ПАВ в рамках изобретения. Рассмотренные органические поверхностно-активные соединения согласно изобретению могут быть внесены в любую коммерчески предпочтительную композиционную форму, имеющую описанные параметры. Указанные композиции являются чистящими средствами в форме концентратов, предназначенными для загрязненных пищевыми продуктами поверхностей, которые после диспергирования или растворения в воде, разбавления в требуемой пропорции и нанесения на поверхность в виде раствора, геля или пены обеспечивают их очистку. Указанные чистящие средства используют в форме одиночного продукта или бинарной системы, с соблюдением требуемых пропорций. Указанные продукты являются концентратами, жидкими, или в виде эмульсии, твердого вещества, таблеток, капсул, порошка или частиц, геля или пасты, суспензии или ила.

Модифицирующие добавки

Модифицирующие добавки - это вещества, улучшающие моющую способность моющих средств или ПАВ и придающие щелочные свойства чистящему раствору. Моющие способности модифицирующих добавок проявляются в том, что они способствуют отделению загрязнения от поверхностей и поддерживают отделенные загрязнения во взвешенном состоянии в моющем растворе, замедляя повторное отложение. Сами по себе модифицирующие добавки могут быть осаждающими, секвестрирующими или диспергирующими агентами, влияющими на жесткость воды; при этом модифицирующее действие не зависит от их способности к

кондиционированию воды. Несмотря на наличие общих функций, модифицирующие добавки и умягчающие воду агенты, используемые согласно изобретению, будут рассматриваться отдельно.

Модифицирующие добавки и их соли могут быть органической или неорганической природы и могут быть выбраны из широкого и разнообразного спектра известных специалистам щелочных водорастворимых моющих соединений.

А. Водорастворимые неорганические щелочные солеобразные модифицирующие добавки, которые могут быть использованы согласно изобретению по отдельности или в смеси с другими модифицирующими добавками, среди прочих включают карбонаты, силикаты, фосфаты, полифосфаты и бораты щелочных металлов, аммония или замещенного аммония.

Карбонаты, используемые в изобретении, включают все физические формы карбонатов, бикарбонатов и сесквикарбонатов (с кальцитовыми затравками или без них) щелочных металлов, аммония и замещенного аммония, в виде гидратов или безводных форм, или их смеси.

Силикаты, используемые в изобретении, включают все физические формы кристаллических силикатов щелочных металлов (таких, как орто-, сескви- и метасиликаты), безводных или гидратов, и аморфных жидких или порошкообразных силикатов с более высоким содержанием SiO_2 и соотношением $\text{Na}_2\text{O}/\text{SiO}_2$ примерно от 1,6 до примерно 3,75, а также их смеси.

Фосфаты и полифосфаты, используемые в изобретении, включают все физические формы двузамещенных и тризамещенных ортофосфатов, пиропосфатов и конденсированных полифосфатов (таких, как триполифосфаты, триметафосфаты и их производные с открытым кольцом) и стекловидных полимерных полифосфатов общей структуры $\text{M}_{n+2}\text{P}_n\text{O}_{3n+1}$ (со степенью полимеризации n примерно от 6 до примерно 21) щелочных металлов, аммония и замещенного аммония, в виде гидратов или безводных форм, а также их смеси.

Бораты, используемые в изобретении, включают все физические формы метаборатов и пироборатов щелочных металлов (тетрабораты, бура), в виде гидратов или безводных форм, а также их смеси.

Б. Водорастворимые органические щелочные модифицирующие добавки, которые могут быть использованы согласно изобретению, включают алканол амины и циклические амины.

Водорастворимые алканол амины включают группировки, получаемые из аммиака и этиленоксида или пропиленоксида, то есть моно-, ди- и триэтаноламины, моно-, ди- и триизопропаноламины, замещенные алканол амины, и их смеси.

Предпочтительными модифицирующими соединениями для композиций согласно изобретению являются водорастворимые неорганические щелочные модифицирующие солеобразные карбонаты, силикаты и фосфаты/полифосфаты.

Наиболее предпочтительными модифицирующими солями для наиболее предпочтительных композиций согласно

изобретению являются соли - карбонаты, бикарбонаты и сесквикарбонаты, а также их смеси.

В общем, концентрация модифицирующей добавки или смеси таких добавок в разводимом перед использованием, готовом к использованию растворах согласно изобретению составляет по массе примерно от 0% (0 млн^{-1}) до примерно 0,1% (1000 млн^{-1}), предпочтительно примерно от 0,0025% (25 млн^{-1}) до примерно 0,05% (500 млн^{-1}), наиболее предпочтительно примерно от 0,005% (50 млн^{-1}) до примерно 0,025% (250 млн^{-1}).

Концентрация модифицирующей добавки или смеси таких добавок, используемых в наиболее предпочтительных воплощениях изобретения, составляет примерно от 10% до примерно 50% от полной массы состава, образующего композицию, содержащую модифицирующую добавку.

Кондиционирующий воду агент

Действие кондиционирующих воду агентов заключается в инактивации жесткости воды и предотвращении взаимодействия ионов кальция и магния с загрязнениями, ПАВ, карбонатами и гидроксидами. Таким образом, кондиционирующие воду агенты улучшают моющие свойства и предотвращают такие длительные процессы, как повторное отложение нерастворимых загрязнений, образование минеральной накипи и сочетание этих процессов. Кондиционирование воды осуществляют разными способами, включая секвестрирование, осаждение, ионообмен и диспергирование (пороговый эффект).

Ионы таких металлов, как кальций и магний, не могут существовать в водном растворе в виде простых положительных ионов. Благодаря своему положительному заряду они стремятся окружить себя молекулами воды и превратиться в сольваты. Металлические катионы способны притягивать также и другие молекулы или аниогенные группы. Замещение молекул воды этими группировками приводит к образованию металлических комплексов, называемых координационными соединениями. Атом, ион или молекула, соединенные с центральным ионом металла, называют лигандом или комплексобразующим агентом. Тип координационных соединений, в которых центральный ион металла соединен координационными связями с двумя или более неметаллическими атомами одной и той же молекулы, называют хелатами. Молекулу, способную благодаря своей структуре и ионному заряду образовывать координационные комплексы, называют хелатирующим агентом. Поскольку хелатирующий агент присоединен к одному и тому же иону металла в двух или более комплексобразующих центрах, возникает гетероциклическое кольцо, содержащее ион металла. Связь между ионом металла и жидкостью может быть различной в зависимости от реагентов, но будь эта связь ионной, ковалентной или водородной, функция лигандов состоит в том, чтобы отдавать электроны металлу.

Лиганды образуют как растворимые, так и нерастворимые в воде хелаты. Когда лиганды образуют стабильный растворимый в воде хелат, то лиганд называют секвестрирующим

агентом, а металл - секвестрированным. Секвестрирование, таким образом, представляет собой перевод ионов металла в растворимые комплексы, препятствующий образованию нежелательных осадков. Модифицирующий агент должен соединяться с кальцием и магнием, образуя растворимые, но недиссоциированные комплексы, остающиеся в растворе в присутствии осаждающих анионов. Примерами кондиционирующих воду агентов с таким механизмом действия являются конденсированные фосфаты, стекловидные полифосфаты, фосфонаты, аминополиацетаты и соли гидроксикарбоновой кислоты и их производные.

Подобно лигандам, инактивирующим ионы металла осаждением, такой же результат можно получить простым перенасыщением слаборастворимых солей кальция и магния. Карбонаты и гидроксиды кондиционируют воду, осаждая кальций и магний в виде соответствующих солей. Ортофосфаты являются еще одним примером кондиционирующего воду агента, осаждающего ионы, придающие жесткость воде. Осаждение приводит к инактивации ионов металла.

Кондиционирования воды можно добиться in situ заменой ионов, придающих жесткость, из мощного водного раствора в твердый ионообменник, добавляемый в моющее средство в качестве ингредиента. В качестве такого ионообменника в моющих средствах используют аморфный или кристаллический алюмосиликат природного происхождения или синтетический, имеющий коммерческое название "цеолит". Нормально действующий цеолит для обеспечения достаточной площади поверхности и необходимой кинетики ионообмена должен быть в виде малых частиц размером примерно от 0,1 до примерно 10 микрон.

Кондиционирующие воду процессы осаждения, секвестрирования и ионообмена представляют собой стехиометрические реакции, требующие соблюдения пропорций взаимодействующих масс кондиционера воды и концентраций ионов кальция и магния. Определенные секвестрирующие агенты могут дополнительно контролировать ионы, придающие жесткость, при субстехиометрических концентрациях. Такое свойство называют "пороговым эффектом", который состоит в адсорбировании агента точками активного роста субмикроскопических ядер кристаллов, первоначально образуемых в перенасыщенном жестком водном растворе, то есть в растворе солей кальция и магния. Это полностью предотвращает рост кристаллов или, по меньшей мере, значительно задерживает его. Кроме того, пороговые агенты уменьшают агломерацию уже сформировавшихся кристаллов. Для использования в изобретении весьма предпочтительны соединения, обладающие как секвестрирующим, так и пороговым действием по отношению к минералам, придающим жесткость воде. Их примерами являются триполифосфат и стекловидные полифосфаты, фосфонаты и некоторые гомополимерные и сополимерные соли карбоновых кислот. Для повышения эффективности эти соединения часто используют в сочетании с другими типами

кондиционирующих воду агентов. Результатом сочетаний кондиционирующих воду агентов с различными механизмами воздействия на жесткость являются бинарные, тройные и даже более сложные кондиционирующие системы, улучшающие моющую активность.

Кондиционирующие воду агенты, которые могут быть использованы в моющих композициях согласно изобретению, могут быть органическими или неорганическими по своей природе и растворимыми или нерастворимыми в воде при концентрациях, разводимых для использования.

A-1. Неорганические водорастворимые кондиционирующие воду агенты

Полезными примерами являются все физические формы карбонатов, бикарбонатов и сесквикарбонатов щелочных металлов, аммония и замещенного аммония, пирофосфаты и такие конденсированные полифосфаты, как триполифосфат, триметафосфат и их производные с раскрытым кольцом, и стекловидные полимерные метафосфаты общей структуры $M_{n+2}P_nO_{3n+1}$ со степенью полимеризации примерно от 6 до примерно 21, в виде гидратов или безводных форм, и их смеси.

A-2. Неорганические нерастворимые в воде кондиционирующие воду агенты

В изобретении могут быть использованы алюмосиликатные модифицирующие добавки. В продаже имеются пригодные для использования ионообменные алюмосиликатные материалы. Они могут быть аморфными или кристаллическими по структуре, природными или полученными синтетически.

Аморфные алюмосиликатные модифицирующие агенты включают такие, которые имеют эмпирическую формулу $N_z(AlO_2)_z(SiO_2)_y$, где N - такой одновалентный катион, как натрий, калий, литий, аммоний или замещенный аммоний, z имеет значение примерно от 0,5 до примерно 2, а y = 1. Этот материал обладает способностью к обмену иона магния, составляющую по меньшей мере примерно 50 мг-эквивалентов создающего жесткость $CaCO_3$ на грамм безводного алюмосиликата.

В качестве кристаллических алюмосиликатов предпочтительны цеолитовые модифицирующие добавки формулы $Na_z[(AlO_2)_z(SiO_2)_y]xH_2O$, в которой z и y - целые числа, равные по меньшей мере 6, молярное соотношение z к y лежит в пределах от 1,0 до примерно 0,5, а x - целое число в пределах примерно от 15 до примерно 264. Указанный алюмосиликатный ионообменный материал имеет способность к обмену иона кальция на безводной основе, составляющую по меньшей мере 200 мг-эквивалентов создающего жесткость безводного $CaCO_3$ на грамм.

Для использования здесь предпочтительны имеющиеся в продаже синтетические ионообменные кристаллические алюмосиликатные материалы под обозначениями цеолитная кристаллическая структурная группа A и X. Кристаллический алюмосиликатный ионообменный материал для особо предпочтительного воплощения имеет формулу $Na_{12}[(AlO_2)_{12}(SiO_2)_{12}]xH_2O$, в которой x имеет значение примерно от 20 до

примерно 30, предпочтительно примерно 27. Этот материал известен как цеолит А. Предпочтительно, чтобы алюмосиликат имел размер пор, определяемый единичной структурой цеолитового кристалла и равный примерно от 3 до примерно 10 ангстрем, средний размер высокодисперсных частиц составлял примерно от 0,1 до примерно 10 микрон в диаметре. Эти предпочтительные кристаллические типы цеолитов хорошо известны и более подробно описаны в Zeolite Molecular Sieves, Breck, D.W., John Wiley and Sons, New York, 1974.

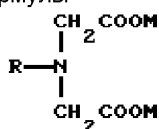
Б. Органические водорастворимые кондиционирующие воду агенты

Органические водорастворимые кондиционирующие воду агенты, пригодные для использования в композициях согласно изобретению, включают аминополиацетаты, полифосфонаты, аминополифосфонаты, короткоцепные карбоксилаты и широкий спектр поликарбоксилатных соединений.

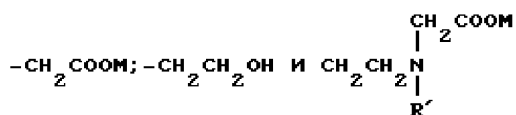
Органические кондиционирующие воду агенты обычно можно добавлять к композиции в кислой форме и нейтрализовать in situ, но можно добавлять также в виде предварительно нейтрализованной соли. При использовании в форме соли предпочтительны соли таких щелочных металлов, как натрий, калий и литий, или такие соли замещенного аммония, как соли моно-, ди-, или триэтаноламмонийных катионов.

Б-1. Аминополиацетаты

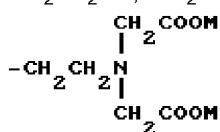
Водорастворимые аминополиацетатные соединения содержат группировку структурной формулы



в которой R выбран из



где R' представляет собой $-\text{CH}_2 \text{CH}_2 \text{OH}$, $-\text{CH}_2 \text{COOM}$ или



а каждый M выбран из группы, содержащей водород и солеобразующий катион.

Аминополиацетатные кондиционирующие воду соли, пригодные для использования здесь, включают соли натрия, калия, лития, аммония и замещенного аммония, образуемые со следующими кислотами:

этилендиаминотетрауксусная, N-(2-гидроксиэтил)-этилендиаминотриуксусная, N-(2-гидроксиэтил)-нитрилдиуксусная, диэтилентриаминопентауксусная, 1,2-диаминоциклогексантауксусная и нитрилтриуксусная, а также их смеси.

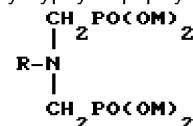
Б-2. Полифосфонаты

Полифосфонаты, пригодные для использования здесь, включают натриевые, литиевые и калиевые соли этилендифосфоновой кислоты и натриевые, литиевые и калиевые соли

этан-1-гидрокси-1,1-дифосфоновой кислоты, и соли натрия, калия, лития, аммония и замещенного аммония, образуемые с этан-2-карбокси-1,1-дифосфоновой, гидроксиметандифосфоновой, карбонилдифосфоновой, этан-1-гидрокси-1,1,2-трифосфоновой, этан-2-гидрокси-1,1,2-трифосфоновой, пропан-1,1,3,3-тетрафосфоновой, пропан-1,1,2,3-тетрафосфоновой и пропан-1,2,2,3-тетрафосфоновой кислотами, а также их смесями. Примеры таких полифосфоновых соединений известны (патент Великобритании 1026366, патент США 3213030, выдан 19.10.65 (Diehl) и патент США 2599807, выдан 10.06.52 (Bersworth)).

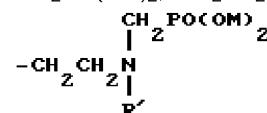
Б-3. Аминопполифосфонаты

Водорастворимые аминополифосфонатные соединения имеют структурную формулу



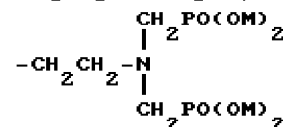
в которой R выбран из:

$-\text{CH}_2 \text{PO}(\text{OM})_2$; $-\text{CH}_2 \text{CH}_2 \text{OH}$ и



где R' представляет собой

$-\text{CH}_2 \text{CH}_2 \text{OH}$, $-\text{CH}_2 \text{PO}(\text{OM})_2$ или



а каждый M выбран из группы, содержащей водород и солеобразующий катион.

Аминопполифосфонатные соединения являются прекрасными кондиционирующими воду агентами и могут быть преимущественно использованы в изобретении. Подходящими примерами являются растворимые соли, например натриевые, литиевые или калиевые соли

диэтилендиаминпентаметилфосфоновой, этилендиаминотетраметилфосфоновой, гексаметилендиаминтетраметилфосфоновой и нитрилтриметиленфосфоновой кислот, а также их смесей.

Б-4. Короткоцепные карбоксилаты

Водорастворимые соли короткоцепных карбоновых кислот образуют еще один класс кондиционирующих воду агентов, пригодных для использования здесь. Примерами являются лимонная, глюконовая и фитиновая кислоты. Предпочтительны соли таких щелочных металлов, как натрий, калий и литий, а также аммония и замещенного аммония.

Б-5. Поликарбоксилаты

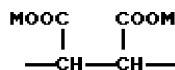
Пригодные водорастворимые поликарбоксилатные кондиционирующие воду агенты для использования в изобретении включают различные простые эфиры поликарбоксилатов, полиацеталь, поликарбоксилаты, эпоксиполикарбоксилаты и алифатические, циклоалкановые и ароматические поликарбоксилаты.

Водорастворимые простые эфиры поликарбоновых кислот или их солей, пригодные для использования здесь, имеют

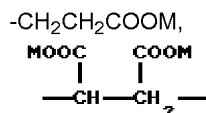
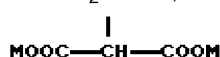
формулу



в которой R_1 выбран из $-CH_2COOM$,



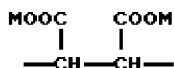
а R_2 выбран из $-CH_2COOM$,



причем R_1 и R_2 образуют замкнутое кольцо в случае, когда указанные группировки выбраны из



и



а каждый M выбран из водорода и солеобразующего катиона. Этот солеобразующий катион M может быть представлен, например, такими катионами щелочных металлов, как калий, литий и натрий, а также аммонием и его производными.

Конкретными примерами этого класса карбоксилатных модифицирующих добавок могут служить водорастворимые соли оксидиуксусной кислоты и, например, оксидиантарной кислоты, карбоксилметилоксиантарной кислоты, фурантетракарбоновой кислоты и тетрагидрофурантетракарбоновой кислоты. Более подробное изложение можно найти в выданном 18.01.72 и включенном посредством ссылки патенте США 3635830 (Lamberti et al.).

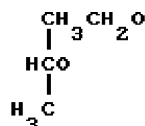
Водорастворимые полиацетальные карбоновые кислоты или их соли, пригодные для использования здесь как кондиционирующие воду агенты, известны (патент США 4144226, выдан 13.03.79 (Crutchfield et al.), и патент США 4315092, выдан 9.02.82 (Crutchfield et al.)).

Типичный продукт имеет формулу

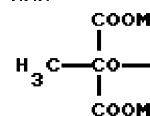


в которой M выбран из группы, состоящей из щелочного металла, аммония, алкильных групп с 1-4 атомами углерода, и тетраалкиламмонийных и алканоламиновых групп, в которых алкилы имеют от 1 до 4 атомов углерода; n имеет среднее значение, равное по меньшей мере 4, а R_1 и R_2 представляют собой любые химически стабильные группы, стабилизирующие полимер против быстрой деполимеризации в щелочном растворе. Предпочтительным

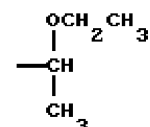
является полиацеталькарбоксилат, в котором M - щелочной металл, например натрий, n имеет значение от 50 до 200, R_1 представляет собой



или



или их смесь, R_2 представляет собой

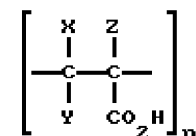


а среднее значение n составляет от 20 до 100, предпочтительно от 30 до 80.

Расчетные средневзвешенные значения молекулярных масс полимеров обычно находятся в пределах от 2000 до 20000, предпочтительно от 3500 до 10000, более предпочтительно от 5000 до 9000, например примерно 8000.

Водорастворимые полимерные алифатические карбоновые кислоты и соли, предпочтительные для использования в композициях согласно изобретению, выбраны из групп, состоящих из:

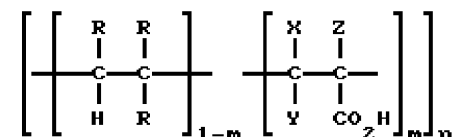
(а) водорастворимых солей гомополимеров алифатических поликарбоновых кислот следующей эмпирической формулы:



в которой каждый из X , Y и Z выбран из группы, состоящей из водорода, метила, карбоксила и карбоксиметила, причем по меньшей мере один из X , Y и Z выбран из группы, состоящей из карбоксила и карбоксиметила при условии, что X и Y могут быть карбоксиметилем только тогда, когда Z выбран из карбоксила и карбоксиметила, и в которой только один из X , Y и Z может быть метилом, а n - целое число, имеющее значение, лежащее в диапазоне, нижний предел которого равен трем, а верхний предел определен характеристиками растворимости в водной системе;

(б) водорастворимых солей сополимеров по меньшей мере двух мономерных видов, имеющих эмпирическую формулу, описанную в (а), и

(в) водорастворимых солей сополимеров члена, выбранного из группы, содержащей алкилены и монокарбоновые кислоты, с алифатическими поликарбоновыми соединениями, описанными в (а), причем указанные сополимеры имеют общую формулу

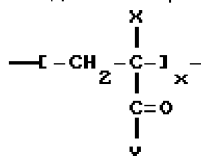


в которой R выбран из группы, состоящей из водорода, метила, карбоксила,

карбоксиметила и карбоксиэтила, причем только один R может быть метилом, где m составляет по меньшей мере 45 мольных процентов сополимера; каждый из X, Y и Z выбран из группы, состоящей из водорода, метила, карбоксила и карбоксиметила, причем по меньшей мере один из X, Y и Z выбран из группы, состоящей из карбоксила и карбоксиметила, при условии, что X и Y могут быть карбоксиметилем только тогда, когда Z выбран из группы, состоящей из карбоксила и карбоксиметила, причем только один из X, Y и Z может быть метилом, а n - целое число в диапазоне, нижний предел которого равен трем, а верхний предел определяется прежде всего характеристиками растворимости в водной системе.

Указанный полиэлектролитический модифицирующий материал имеет минимальную молекулярную массу 350, рассчитанную для кислоты, и эквивалентную массу примерно от 50 до примерно 80, вычисленную для кислой формы (например, полимеров итаконовой кислоты, акриловой кислоты, малеиновой кислоты, аконитовой кислоты, мезаконовой кислоты, фумаровой кислоты, метиленамаленовой кислоты и цитраконовой кислоты, и сополимеров, образуемых ими друг с другом и с другими совместимыми мономерами, не содержащими карбоксилатных радикалов, такими как этилен, стирол и винилметилэфир). Эти поликарбоксилатные модифицирующие соли известны (патент США 3308067, выдан 7.03.67 (Diehl et al.)), включен посредством ссылки.

Наиболее предпочтительными кондиционером воды для наиболее предпочтительных воплощений изобретения являются водорастворимые полимеры и сополимеры акриловой кислоты и их соли и производные эмпирической формулы



в которой X = H, CH₃, а Y = NH₂, OH, OCH₃, OC₂H₅, O-Na⁺ и так далее, или сополимеры с совместимыми мономерами.

Такие полимеры включают полиакриловую кислоту, полиметакриловую кислоту, сополимеры акриловой и метакриловой кислот, сополимеры гидролизованного полиакриламида, гидролизованного полиметакриламида и акриламидметакриламида, сополимеры гидролизованного полиакрилнитрила, гидролизованного полиметакрилнитрила, гидролизованного акрилнитрилметакрилнитрила или их смеси.

Могут быть также использованы такие водорастворимые или частичные соли этих полимеров, как соли с соответствующим щелочным металлом (например, натрием, литием и калием) или аммонием и его производными.

Средневзвешенная молекулярная масса полимеров составляет примерно от 500 до примерно 15000, предпочтительно от 750 до 10000. Предпочтительные полимеры включают полиакриловую кислоту, частичную натриевую соль полиакриловой кислоты или полиакрилат натрия со средневзвешенной молекулярной

массой от 1000 до 5000 или 6000. Эти полимеры имеются в продаже, и способы их получения хорошо известны специалистам.

Например, пригодные для использования в рассматриваемых чистящих композициях имеющиеся в продаже растворы полиакрилата включают в себя раствор полиакрилата натрия Colloid[®] 207 (Colloids, Inc., Newark, N.J.), раствор полиакриловой кислоты Aquatreat[®] AR-602-A (Alco Chemical Corp., Chattanooga, Tenn.), растворы полиакриловой кислоты (50% - 65% сухих веществ) и порошки полиакрилата натрия (молекулярная масса 2100 и 6000), а также растворы (45% сухих веществ) серии Goodrite[®] K-700 (B.F. Goodrich Co.) и растворы натриевых или частичных натриевых солей и полиакриловой кислоты (молекулярная масса от 1000 до 4500) серии Acusol[®] (Rohm and Haas).

Разумеется, в воплощениях изобретения могут быть с успехом использованы сочетания и смеси любых из перечисленных выше кондиционирующих воду агентов.

В общем, концентрация воды или кондиционирующей смеси, используемой в разводимых перед использованием растворах по настоящему изобретению, находится в пределах примерно от 0,0005% (5 млн⁻¹) по активной массе до примерно 0,04% (400 млн⁻¹) по активной массе, предпочтительно примерно от 0,001% (10 млн⁻¹) по активной массе до примерно 0,03% (300 млн⁻¹) по активной массе, наиболее предпочтительно - примерно от 0,002% (20 млн⁻¹) по массе до примерно 0,02% (200 млн⁻¹) по активной массе.

Концентрация воды или кондиционирующей смеси, пригодной для использования в наиболее предпочтительных концентрированных воплощениях настоящего изобретения, варьирует примерно от 1,0% по активной массе до примерно 35% по активной массе от общего массового процента композиции с модифицирующей добавкой.

Возможные активаторы

Композиции согласно изобретению при желании могут дополнительно содержать различные добавки или активаторы, придающие дополнительные желательные свойства, касающиеся либо формы и функций, либо эстетических качеств композиций по изобретению, например:

а) солюбилизующие промежуточные вещества, называемые гидротропами, которые могут присутствовать в композициях согласно изобретению, такие как ксилитол-, толуол- или кумолсульфонаты, н-октансульфонаты или их натриевые, калиевые или аммонийные соли, или соли органических аммонийных оснований. Широкое использование нашли также полиолы, содержащие только атомы углерода, водорода и кислорода. Они предпочтительно содержат примерно от 2 до примерно 6 атомов углерода и от примерно 2 до примерно 6 гидроксильных групп. Примерами могут служить 1,2-пропандиол, 1,2-бутандиол, гексиленигликоль, глицерин, сорбит, маннит и глюкоза.

б) В различных композициях согласно изобретению могут быть использованы неводные жидкие носители или растворители. В их число входят высшие гликоли, полигликоли, полиоксиды и гликолевые эфиры. Пригодными веществами являются

пропиленгликоль, полиэтиленгликоль, полипропиленгликоль; моноэтиловый эфир диэтиленгликоля, монопропиловый и монобутиловый эфиры диэтиленгликоля, метиловые эфиры трипропиленгликоля, пропиленгликоля (ПМ) и дипропиленгликоля (ДПМ); ацетаты метиловых эфиров пропиленгликоля (ПМА) и дипропиленгликоля (ДПМА); н-бутиловый и н-пропиловый эфиры этиленгликоля.

Другими пригодными для использования растворителями являются этилен/пропиленоксиды, жидкий неупорядоченный сополимер из серии растворителей Synalox[®] (Dow Chemical) (например, Synalox[®] 50-50B). В качестве растворителей пригодны также пропиленгликолевые эфиры, такие как ПнБ, ДпнБ, ТпнБ (моно-н-бутиловый эфир пропиленгликоля, моно-н-бутиловые эфиры дипропиленгликоля и трипропиленгликоля, поставляемые Dow Chemical под торговым наименованием Dowanol[®], а также монометиловый эфир трипропиленгликоля "TMP Dowanol[®]" (Dow Chemical)).

в) В объем изобретения могут быть добавлены модификаторы вязкости. Ими могут быть такие природные полисахариды, как ксантановая камедь, каррагенан и тому подобное, или такие загустители типа целлюлозы, такие как карбоксиметилцеллюлоза, гидроксиметил-, гидроксипропилцеллюлоза, или такие поликарбоксилатные загустители, как высокомолекулярные полиакрилаты или карбоксивиниловые полимеры и сополимеры, или природные и синтетические глины, и тонкодисперсный пылевидный или осажденный кремний.

г) Отвердители необходимы при изготовлении твердых форм композиций согласно изобретению. В их число могут входить нейтральные инертные органические или неорганические соединения, или такие из этих соединений, которые улучшают функциональные и моющие свойства и стабилизируют воплощение. Примерами могут служить полиэтиленгликоли или пропиленгликоли с молекулярной массой примерно от 1400 до примерно 30000 и мочевины.

В моющие композиции могут быть внесены многие другие полезные ингредиенты, включая другие активные ингредиенты, носители, средства облегчения слива, средства усовершенствования производства, антикоррозийные добавки, антимикробные консерванты, буферы, инертные наполнители с мечеными атомами, красители и так далее.

Перечень возможных ингредиентов, приведенный выше, не является исчерпывающим; в композицию могут быть включены другие возможные ингредиенты, не включенные в список, но хорошо известные специалистам.

Примеры ни в коем случае не имеют ограничительного характера. В некоторых случаях отдельные добавки могут попадать в другие категории.

В общем случае общая доля активаторов обычно не превосходит 40% от массы продукта, желательно, чтобы она была менее 30 мас.%, а еще лучше менее 30% массы продукта. Разумеется, активаторы выбраны так, чтобы они не нарушали моющего

действия и стабильности продукта.

В таблицах 1 и 2 приведены данные, относящиеся к семейству бинарных ферментизированных продуктов для безразборной мойки, содержащих модифицирующие добавки. Технологию безразборной мойки определяет состав продукта (т.е. низкая температура: обогащенный ферментом) и способ применения (т.е. умягченная вода). В основном это семейство содержит три продукта для безразборной мойки при низких температурах (от примерно 30°C до примерно 65°C) и три продукта для безразборной мойки при высоких температурах (от примерно 50°C до примерно 85°C). Каждая температурная категория содержит продукт со "сбалансированной" пропорцией "фермент/ПАВ" (25 млн⁻¹/100 млн⁻¹), продукт с пропорцией "фермент/ПАВ", соответствующий обогащенному ферментом составу (50 млн⁻¹/100 млн⁻¹) и продукт с пропорцией "фермент/ПАВ", соответствующий обогащенному ПАВ составу (25 млн⁻¹/200 млн⁻¹). Главным отличием между низкотемпературными и высокотемпературными составами является наличие фермента щелочной протеазы. Все остальные параметры те же, за исключением концентраций.

В табл. 3 представлен еще один продукт согласно изобретению - в виде твердых блоков. Показаны различные концентрации (в млн⁻¹) ингредиентов в моющих растворах предпочтительной бинарной жидкой композиции, затем предлагаемые композиции с теми же концентрациями при различных коэффициентах концентрации и затем приведено несколько фактически приготовленных твердых композиций. Для улучшения качества состава в выборе сырья сделаны такие изменения, как использование безводного полиакрилатного умягчающего воду агента и гранулированного фермента. Однако самым важным изменением состава является включение отвердителя - полиэтиленгликоля 8000, необходимого для получения твердого продукта. В этих композициях применена концепция повышения стабильности путем использования фермента в капсулах, что особенно важно при плавлении и разливе в процессе изготовления.

Из табл. 5 можно видеть, что концентрации фермента и ПАВ в бинарных составах могут быть доведены до очень высоких уровней, фактически при отсутствии воды. Приобретаемые коммерческие ферменты могут содержать воду, впоследствии при составлении композиции могут быть включены или исключены дополнительные стабилизирующие добавки. Стабилизирующая добавка в табл. 5 содержит силикат, а не карбонат.

В таблице 6 приведены примеры безводных композиций с гранулированным ферментом, модифицирующей добавкой и ПАВ. Этот однокомпонентный продукт служит подтверждением возможности использования базовых технологий для приготовления продукта в такой форме. В этих конкретных композициях в качестве кондиционирующего агента выбран триполифосфат натрия. Использование гранулированных ферментов

обусловлено формой продукта. Поскольку эти концентраты безводны, при составлении композиции необходимо решать, следует ли выбирать стабилизирующие добавки для облегчения разведения перед использованием, либо для увеличения срока хранения. Композиции готовят посредством сухого смешивания ингредиентов, с добавлением, если это необходимо, жидких материалов к сухой смеси и последующим гранулированием.

Чистка пластин из нержавеющей (НС) стали - оценка чистящих качеств бинарных продуктов с двумя моющими композициями для особенно предпочтительных концентрационных воплощений.

1) Пластины из нержавеющей стали 304, использованные для этой цели, были изготовлены согласно Ecolab RB N 9419-3,4.

Процедура загрязнения белками и очистки пластин из нержавеющей стали

Цель: имитация загрязнения и последующей чистки поверхностей оборудования из нержавеющей стали на молочных предприятиях и фермах.

Перед выполнением процедуры загрязнения и чистки необходимо подготовить и/или приобрести следующие реагенты и материалы:

1) Пластины 3" x 5" (76 мм x 127 мм) из нержавеющей стали с поверхностью чистотой 4 с двумя отверстиями 1/4" (6,4 мм) в верхней части и пронумерованные.

2) Стержни из нержавеющей стали диаметром 3/16" (5 мм) длиной примерно 15" (382 мм).

3) Резиновые трубки внутренним диаметром 1/8" (3,2 мм) и 1/4" (6,4 мм), нарезанные на куски длиной 1/4" (6,4 мм).

4) Бак емкостью 10,5 л с подогревом и возможностью перемешивания.

5) Бак емкостью 22,2 л со сливным отверстием.

6) Бытовая автоматическая посудомойка.

7) HunterLab UltraScan Spectrophotometer Model US-8000.

8) Лабораторная магнитная мешалка Lab Magnetic с подогревом.

9) Химические стаканы емкостью 1000 мл.

10) Магнитные стержни для перемешивания.

11) Лабораторный термометр.

12) Градуированные мензурки и волюмометрические пипетки.

13) KLENZ SOLV (жидкий моющий растворитель Klenzade).

14) FOAM BREAKER (пеногаситель Klenzade общего назначения).

15) AC-300 (обычное кислотное моющее средство Klenzade для безразборной мойки).

16) PRINCIPAL без хлора (обычное сильнощелочное моющее средство Klenzade без гипохлорита для безразборной мойки).

17) Чистящие растворы, подлежащие оценке.

18) Жесткий раствор (110,2 г/л $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ и 84,6 г/л $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$).

19) 60 галлонов (227 л) цельного молока (гомогенизированного).

Предварительная подготовка пластин из нержавеющей стали (НС)

1) Очистить пластины из НС 3%-ным (по объему) Klenz Solv и 1,5%-ным (по объему) Foam Breaker в 10,5-литровом баке при 135°F (57°C) в течение 45 мин. Вынуть обе пластины

и промыть их и бак дистиллированной водой.

2) Пассивировать пластины 54%-ным (по объему) AC-300 в 10,5-литровом баке при 135 °F (57°C) в течение 1 ч.

5 3) Вынуть пластины, хорошо промыть дистиллированной водой и дать просохнуть на воздухе.

10 4) Измерить Индекс Белизны (ИБ) (перед загрязнением) пластин с помощью HunterLab UltraScan Spectrophotometer Model US-8000. Рабочая процедура для UltraScan имеется в руководстве изготовителя.

Загрязнение пластин из НС

1) Влить в 22,2-литровый бак 6 галлонов (22,7 л) молока.

15 2) Уложить пластины из НС на стержни из НС, разделяя панели отрезками 1/4-дюймовой (6,4 мм) резиновой, трубки и насадив на концы стержней отрезки 1/8-дюймовой (3,2 мм) трубки для фиксации пластин. На 15"-х стержнях будет закреплена 21 пластина.

20 3) Поместить набор пластин в бак с молоком.

4) Медленно слить молоко из бака со скоростью примерно 150 мл/мин. Молоко сохранить для повторного использования.

25 5) Как только уровень молока в баке достигнет уровня ниже сливного отверстия, вынуть набор пластин и осторожно поместить на дно бытовой посудомойки.

30 6) Промывать пластины в посудомойке в течение 2 мин при температуре примерно 100 °F (38°C) раствором, содержащим 2500 млн^{-1} PRINCIPAL без хлора, 60 млн^{-1} кальция и 20 млн^{-1} магния. Для 10-литровой посудомойки добавить 25 мл PRINCIPAL и 20 мл жесткого раствора, упомянутого выше.

35 7) После промывки прополоскать пластины в течение 1,5 - 2 мин водопроводной водой без последующей машинной сушки.

40 8) Вынуть набор пластин и оставить для просушки на воздухе в течение примерно 30 мин при комнатной температуре, после чего циклически повторить предыдущие действия (1 - 7) еще 19 раз.

9) Следует брать свежее молоко через цикл (всего 60 галлонов (227 л)).

Чистка пластин из НС

Тест с погружением

45 1) С помощью 1000-миллилитровых химических стаканов приготовить чистящий раствор на воде "City".

2) Поместить одну загрязненную пластину на дно химического стакана, заполненного желаемым чистящим раствором, предварительно разогретым до желаемой температуры. Перемешивать раствор в течение желаемого времени магнитной мешалкой с магнитным перемешивающим стержнем.

50 3) После очистки промыть пластины дистиллированной водой и оставить для просушки на воздухе.

4) Измерить Индекс Белизны (пластина после загрязнения) тестируемых пластин.

55 5) Процентное изменение (очистка) вычисляют по формуле: ИБ (после чистки) - ИБ (после загрязнения)/ИБ (после чистки) - ИБ (после загрязнения). ИБ - Индекс Белизны.

60 6) Процентное удаление загрязнения вычисляют по формуле: ИБ (после чистки) - ИБ (после загрязнения)/ИБ (до загрязнения) - ИБ (после загрязнения)

7) Индекс Белизны (ИБ) измеряют согласно ASTM E313 (см. ASTM E313-73 (вновь

одоброено 1987)).

3) 1000 мл желаемого чистящего раствора и, при потребности, 0,25% (2,5 мл/1000 мл) молочного загрязнения поместить в 1000-миллилитровый химический стакан. Поддерживая температуру, перемешивать в течение 15 мин с помощью магнитного перемешивающего стержня на магнитной мешалке с подогревом.

4) После чистки промыть пластины дистиллированной водой и оставить для просушки на воздухе.

5) С помощью HunterLab UltraScan Spectrophotometer Model US-8000 измерить степень очистки.

6) Установка инструмента: RSEX\U\VL ON\UVF OUT\LAV.

7) Процентное изменение (очистку) вычисляют по формуле: ИБ (после очистки) - ИБ (после загрязнения)/ИБ (после загрязнения) · 100. ИБ = Индекс Белизны.

8) Эти таблицы содержат большинство лабораторных результатов, подтверждающих наше утверждение, что:

(см. табл. А).

Щелочная протеаза сама по себе, без сопутствующего действия других моющих агентов, удаляет адсорбированный белок (пленку) с поверхностей, загрязненных пищевыми продуктами. Это показано в таблице "Удаление загрязняющей белковой пленки", моющий раствор А, 50°C, по сравнению с известным сильнощелочным хлорированным коммерческим моющим средством PRINCIPAL для безразборной мойки, разведенным согласно рекомендациям, при 50°C. Кроме того, как можно видеть из фиг. 1, раствор А (фермент Purafect® 4000L) сам по себе неудовлетворительно действует на белковую пленку при 65°C, тогда как совместно со стабилизирующей системой его чистящая способность по отношению к белковым загрязнениям резко возрастает (см. фиг. 1, раствор В) даже при 65°C, что показывает наличие неожиданного эффекта совместного действия при разведении до готовности. Существующий уровень техники рассматривает стабилизирующее действие стабилизаторов ферментов в составе композиции, лишь как фактор, удлиняющий срок хранения, влияние же их на действие разведенного и готового для использования раствора никогда не упоминалось и не обсуждалось.

Можно заметить также, сравнивая раствор А из фиг. 1, примененный при 65°C, с PRINCIPAL (фиг. 1), что при 65°C PRINCIPAL действует значительно лучше на белковое загрязнение, чем при 50 °C, что с очевидностью обусловлено наличием энергетического порога активности хлора, обнаруженного при этих экспериментах. Этот факт, по-видимому, указывает на то, что низкотемпературная безразборная мойка не может быть осуществлена при использовании стандартных сильнощелочных хлорированных продуктов, используемых в пищевой промышленности в настоящее время; в то же время состав согласно изобретению идеально подходит для низкотемпературной безразборной мойки. Данные по раствору 3 (фиг. 2), содержащему Esperase® 8.0 L (щелочная протеаза, выдерживающая более высокую температуру), подтверждают, что в

высокотемпературных моющих растворах этот фермент активнее, чем Purafect® 4000L. Данные, приведенные на фиг. 1 и 2, вновь подтверждены этими экспериментами. Как это видно из фиг. 1 и 2 (одна для раствора Purafect®, другая для Esperase®), бинарный продукт с ферментом и модифицирующей добавкой значительно превосходит PRINCIPAL, причем замечен кооперативный эффект двух растворов, а действие раствора из бинарного продукта Л превосходит действие раствора Е, содержащего модифицирующую добавку/ПАВ (без фермента) и 80 млн⁻¹ хлора (фиг. 2). В таблице А показано, что молочное загрязнение не влияет на ферментизированный состав, тогда как хлорсодержащие растворы заметно подвержены такому влиянию (проявляющемуся в худшем удалении белковой пленки).

Чистка загрязненных пластин из НС

Сравнение сильнощелочных моющих растворов без хлора со слабощелочными моющими растворами, содержащими хлор или протеолитический фермент.

1) Пластины из нержавеющей стали 304, использованные для оценки моющей способности были подготовлены/загрязнены согласно требованиям Ecolab RB N 9419-3,4 "Procedure for Protein Soiling and Cleaning of Stainless Steel Panels" (p. 96, line 9 - p. 99, line 5).

2) В 60 млн⁻¹ воды "City" были приготовлены следующие чистящие растворы.

(М) PRINCIPAL без хлора, раствор 4000 млн⁻¹. PRINCIPAL представляет собой обычное коммерческое хлорированное сильнощелочное моющее средство для безразборной мойки, производимое Ecolab Inc.

(Н) Слабощелочной нехлорированный раствор, состоящий из триполифосфата натрия (1000 млн⁻¹), бикарбоната натрия (500 млн⁻¹) и карбоната натрия (500 млн⁻¹).

3) 1000 мл желаемого чистящего раствора и, при необходимости, молочное загрязнение были влиты в 1000-миллилитровый химический стакан. Затем раствор был нагрет до желаемой температуры и на дно стакана была уложена одна загрязненная пластина. Раствор перемешивали, поддерживая температуру, в течение 15 мин посредством магнитных перемешивающего стержня и мешалки с подогревом.

4) После чистки пластины были промыты дистиллированной водой и оставлены для просушки на воздухе.

5) Степень очистки была определена с помощью HunterLab UltraScan Spectrophotometer Model US-8000.

6) Установка инструмента: RSEX\U\VL ON\UVF OUT\LAV.

7) Процентное изменение (очистку) вычисляют по формуле: ИБ (после очистки) - ИБ (после загрязнения)/ИБ (после загрязнения) · 100. ИБ = Индекс Белизны.

В таблице Б приведены данные нескольких серий экспериментов, поясняющие дополнительные особенности изобретения.

Серия I подтверждает, что растворы с каустиком концентрацией даже до 2% обладают ограниченной эффективностью при удалении белкового загрязнения (по сравнению с ферментизированными

составами серий V - VIII). В серии II использован PRINCIPAL без хлора. В серии III использованы растворы, сочетающие кондиционирующие воду агенты в PRINCIPAL с каустиком в той же концентрации, что и в серии I. В серии III применено слабощелочное фосфатированное моющее средство в сочетании с карбонатной модифицирующей добавкой, которая была использована в предыдущих экспериментах с ферментом. Серии IV - VIII - это тесты с использованием слабощелочного моющего средства (раствор (H)) с различными количествами Esperase® 8.0L при различных длительностях чистки (температура 50°C). Серия VII представляет особый интерес, так как эксперименты этой серии указывают на то, что Esperase® 8.0L долго сохраняет активность, что важно для безразборной мойки с многократным повторным использованием раствора в течение нескольких часов.

Нормальное значение pH раствора (H) около 10,3. pH в других тестах скорректировано с помощью H₃PO₄ или NaOH.

Чистка загрязненных пластин из HC

Чистящее действие Esperase® 8.0L в функции pH моющего раствора или длительности контакта с загрязнением.

1) Пластины из нержавеющей стали 304, использованные для оценки моющей способности были подготовлены/загрязнены согласно требованиям Ecolab RB N 9419-3,4 "Procedure for Protein Soiling and Cleaning of Stainless Steel Panels" (p. 96, line 9 - p. 99, line 5).

2) В 60 млн⁻¹ воды "City" были приготовлены следующие чистящие растворы.

(H) Слабощелочной нехлорированный раствор, состоящий из триполифосфата натрия (1000 млн⁻¹), бикарбоната натрия (500 млн⁻¹) и карбоната натрия (500 млн⁻¹).

3) 1000 мл желаемого чистящего раствора и, при необходимости, молочное загрязнение были влиты в 1000-миллилитровый химический стакан. Затем раствор был нагрет до желаемой температуры и на дно стакана была уложена одна загрязненная пластина. Раствор перемешивали, поддерживая температуру, в течение 15 мин посредством магнитных перемешивающего стержня и мешалки с подогревом.

4) После чистки пластины были промыты дистиллированной водой и оставлены для просушки на воздухе.

5) Степень очистки была определена с помощью HunterLab UltraScan Spectrophotometer Model US-8000.

6) Установка инструмента: RSEX\UUVL ON\UUVF OUT\LAV.)

7) Процентное изменение (очистку) вычисляют по формуле: ИБ (после очистки) - ИБ (после загрязнения)/ИБ (после загрязнения) . 100. ИБ = Индекс Белизны.

В таблице В приведены серии тестов I - IV, иллюстрирующие чистящее действие раствора H с различным содержанием Esperase® 8.0L при различных значениях pH раствора и различных продолжительностях чистки. Эти данные помогают в выборе уровня содержания моющего фермента и длительности безразборной мойки, а также позволяют определить влияние низких pH на моющие растворы (что важно при работе с сильными загрязнениями, содержащими

кислые пищевые остатки).

Чистка загрязненных пластин из HC

Сравнение сильнощелочных коммерческих хлорированных моющих растворов для безразборной мойки со слабощелочными моющими растворами, содержащими хлор или протеолитический фермент.

1) Пластины из нержавеющей стали 304, использованные для оценки моющей способности были подготовлены/загрязнены согласно требованиям Ecolab RB N 9419-3,4 "Procedure for Protein Soiling and Cleaning of Stainless Steel Panels" (p. 96, line 9 - p. 99, line 5).

2) В 60 млн⁻¹ воды "City" были приготовлены следующие чистящие растворы.

4000 млн⁻¹ PRINCIPAL с примерно 100 млн⁻¹ хлора. PRINCIPAL представляет собой обычное коммерческое хлорированное сильнощелочное моющее средство для безразборной мойки, изготавливаемое Ecolab Inc.

4000 млн⁻¹ ULTRA с примерно 100 млн⁻¹ хлора. ULTRA представляет собой обычное коммерческое хлорированное сильнощелочное моющее средство для безразборной мойки, содержащее фосфаты и силикаты, изготавливаемое Ecolab Inc.

(H) Слабощелочной нехлорированный раствор, состоящий из триполифосфата натрия (1000 млн⁻¹), бикарбоната натрия (500 млн⁻¹) и карбоната натрия (500 млн⁻¹).

3) 1000 мл желаемого чистящего раствора и, при необходимости, молочное загрязнение были влиты в 1000-миллилитровый химический стакан. Затем раствор был нагрет до желаемой температуры и на дно стакана была уложена одна загрязненная пластина. Раствор перемешивали, поддерживая температуру, в течение 15 мин посредством магнитных перемешивающего стержня и мешалки с подогревом.

4) После чистки пластины были промыты дистиллированной водой и оставлены для просушки на воздухе.

5) Степень очистки была определена с помощью HunterLab UltraScan Spectrophotometer Model US-8000.

6) Установка инструмента: RSEX\UUVL ON\UUVF OUT\LAV.

7) Процентное изменение (очистку) вычисляют по формуле: ИБ (после очистки) - ИБ (после загрязнения)/ИБ (после загрязнения) . 100. ИБ = Индекс Белизны.

В таблице Г показана эффективность удаления белковой пленки составами PRINCIPAL* и ULTRA; сравнение с раствором M, содержащим Esperase® 8.0L убедительно демонстрирует моющее воздействие фермента на белковую пленку. Эти данные являются явным подтверждением наличия энергетического барьера, препятствующего удалению белковой пленки хлором.

*Ecolab промышленное моющее средство для использования в пищевой промышленности, обычно используется в разведении 1 унция/галлон. Продукт содержит каустическую соду (активный Na₂O 12,2%), гипохлорид (приблизит. 100 млн⁻¹ в разведении для использования) и полиакрилатный агент для контроля жесткости воды для компонента жесткости до 20 гран на галлон (340 мг/л).

Чистка загрязненных пластин из HC

Сравнение сильнощелочных коммерческих хлорированных и нехлорированных моющих растворов с хлором и без него со слабощелочными моющими растворами, содержащими протеолитический фермент на хлорбелковых пленках.

1) Пластины из нержавеющей стали 304, использованные для оценки моющей способности были подготовлены/загрязнены согласно требованиям Ecolab RB N 9419-3,4 "Procedure for Protein Soiling and Cleaning of Stainless Steel Panels" (p. 96, line 9 - p. 99, line 5).

2) В 60 млн⁻¹ воды "City" были приготовлены следующие чистящие растворы.

(H) Слабощелочной нехлорированный раствор, состоящий из триполифосфата натрия (1000 млн⁻¹), бикарбоната натрия (500 млн⁻¹) и карбоната натрия (500 млн⁻¹).

(O) Раствор (H) + 200 млн⁻¹ Triton CF-21. Triton[®] CF-21 представляет собой октилфенолэтоксилатпропоксилат, изготавливаемый BASF Corp.

(P) Раствор (H) + 200 млн⁻¹ Triton CF-21 + 100 млн⁻¹ Esperase[®] 8.0L.

3) 1000 мл желаемого чистящего раствора и, при необходимости, молочное загрязнение были влиты в 1000-миллилитровый химический стакан. Затем раствор был нагрет до желаемой температуры и на дно стакана была уложена одна загрязненная пластина. Раствор перемешивали, поддерживая температуру, в течение 15 мин посредством магнитных перемешивающего стержня и мешалки с подогревом.

4) После чистки пластины были промыты дистиллированной водой и оставлены для просушки на воздухе.

5) Степень очистки была определена с помощью HunterLab UltraScan Spectrophotometer Model US-8000.

6) Установка инструмента: RSEX\UVL ON\UVF OUT\LAV.

7) Процентное изменение (очистку) вычисляют по формуле: ИБ (после очистки) - ИБ (после загрязнения)/ИБ (после загрязнения) · 100. ИБ = Индекс Белизны.

Таблица Д позволяет сравнить бесхлорную очистку пластин с очисткой при низком содержании хлора и установить еще одно отличие между ферментизированными композициями и сильнощелочными, содержащими хлор моющими средствами, преобладающими в настоящее время в пищевой промышленности. Мы установили, что сформировавшиеся хлорбелковые пленки обычно удалить труднее, чем белковые. Хлорбелковые пленки возникают при использовании моющих средств с низким содержанием хлора или в результате дезактивации большей части хлора в растворе, что бывает при сильных загрязнениях. Серия I подтверждает, что высокое содержание каустика не влияет на удаление хлорбелка при отсутствии значительного количества хлора. Хотя ферментизированные моющие средства не содержат хлора в своем составе, серии III и IV явно подтверждают, что ферментизированные моющие растворы действительно способны удалять хлорбелковые пленки с поверхностей. Этот результат важен с точки зрения удобства обслуживания - когда пользователь перейдет

от сильнощелочных хлорированных моющих средств к ферментизированным композициям согласно изобретению, хлорбелковые будут первыми из белковых пленок, которые придется полностью удалять при безразборной мойке.

Приведенные выше описание, примеры и данные дают полное представление об изготовлении и использовании композиции согласно изобретению. Поскольку многие воплощения изобретения можно реализовать, оставаясь в пределах изобретательского замысла и объема изобретения, постольку основа изобретения изложена в прилагаемой ниже формуле.

Формула изобретения:

1. Способ чистки и дезинфицирования узла обработки пищевых белоксодержащих продуктов, включающий в себя введение поверхности узла обработки пищевых продуктов, покрытых остаточной белковой пленкой, в контакт с разбавлением готовым к употреблению раствором моющей композиции протеазного фермента с низким пенообразованием, существенно свободной от гидроксида щелочного металла и от источника активного хлора, в течение промежутка времени, достаточного для существенного удаления белкового загрязнения с поверхности узла обработки пищевых продуктов, причем протеаза сохраняет остаточную активность, отличающийся тем, что осуществляют денатурирование активной протеазы окислителем, таким, что на продукт, обрабатываемый на указанном узле обработки, не влияет остаточная ферментативная активность.

2. Способ по п.1, отличающийся тем, что моющая композиция протеазного фермента с низким пенообразованием содержит: (а) 10 - 90% (по массе) жидкой среды; (б) протеолитически эффективное количество композиции ферментов; (в) эффективно стабилизирующее фермент количество растворимого или диспергируемого в воде стабилизирующего состава, содержащего композицию антиоксидантов и органическое растворимое или диспергируемое в воде соединение полиола, имеющее 2 - 10 гидроксильных групп; (г) ПАВ, выбранное из группы, состоящей из: R-(EO)_e-(PO)_pH, R-(EO)_e-(BO)_bH, R-(EO)_e-R¹, R-(PO)_p-(EO)_eH, R-(PO)_p-(EO)_e-(PO)_pH, R-(PO)_p-(EO)_e-бензила, (PO)_p-(EO)_e-(PO)_p, [(PO)_p-(EO)_e]₂-NCH₂CH₂N-[(EO)_e-(PO)_p]₂ или их смесей, где R - C₆₋₁₈ алкильная,

C₆₋₁₈ алкилфенольная, или диалкилфенольная, или C₆₋₁₈алкил-(-PO)_p-группа; R¹ - C₁₋₈алкил,

каждое из e независимо принимает значение примерно 1 - 20, каждое из p независимо принимает значение примерно 1 - 20 и каждое из b независимо принимает значение примерно 1 - 10.

3. Способ по п.1, отличающийся тем, что моющая композиция протеазного фермента с низким пенообразованием содержит: (а) 10 - 90% (по массе) водной среды; (б) протеолитически эффективное количество композиции ферментов; (в) эффективно стабилизирующие фермент количество диспергируемого в воде стабилизирующего

состава, содержащего стабилизирующую фермент композицию антиоксидантов и органическое растворимое или диспергируемое в воде соединение полиола, имеющее 2 - 10 гидроксильных групп; (г) секвестрант жесткости воды и (д) ПАВ, выбранное из группы, состоящей из: $R-(EO)_e-(PO)_pH$, $R-(EO)_e-(BO)_bH$, $R-(EO)_e-R^1$, $R-(PO)_p-(EO)_eH$, $R-(PO)_p-(EO)_e-(PO)_pH$, $R-(PO)_p-(EO)_e$ -бензила, $(PO)_p-(EO)_e-(PO)_p$, $[(PO)_p-(EO)_e]_2-NCH_2CH_2N-[(EO)_e-(PO)_p]_2$ или их смесей, где R - C_{6-18} алкильная, C_{6-18} алкилфенольная или диалкилфенольная или C_{6-18} алкил- $(PO)_p$ -группа, R^1 - C_{1-8} алкил, каждое из e независимо принимает значение примерно 1 - 20; каждое из p независимо принимает значение примерно 1 - 20 и каждое из b независимо принимает значение примерно 1 - 10.

4. Способ по п.1, отличающийся тем, что моющая композиция протеазного фермента с низким пенообразованием содержит жидкую ферментизированную часть и водную модифицирующую добавку, при этом каждая часть отдельно упакована для обеспечения ферментативной активности при смешивании и применении, причем указанный набор из двух частей содержит: (а) жидкую ферментизированную часть, содержащую: (i) активно чистящее количество протеолитического фермента; (ii) стабилизирующий состав, содержащий примерно от 0,5 до 30% (по массе) антиоксиданта и примерно от 1 до 25% полиола; (iii) жидкую среду и (iv) эффективно моющее количество ПАВ, и (б) водную модифицирующую добавку, содержащую: (i) примерно от 10 до 50% (по массе) солеобразной модифицирующей добавки в виде карбоната или силиката щелочного металла и (ii) эффективно секвестрирующее жесткость количество хелатирующего агента.

5. Способ по п.1, отличающийся тем, что перед контактом поверхности узла обработки пищевых продуктов с содержащей протеазу моющей композицией эту поверхность промывают водой для удаления массивных загрязнений.

6. Способ по п.1, отличающийся тем, что окислитель выбирают из группы, содержащей перекись водорода, водный азон, водный гипохлорит, межгалогенные соединения и водную пероксикарбоновую кислоту, в которой карбоновая кислота содержит C_{1-24} монокарбоновую кислоту, C_{1-24} дикарбоновую кислоту или их смеси.

7. Стабилизированная твердая блочная ферментизированная моющая композиция с низким пенообразованием, существенно свободная от гидроксида щелочного металла и свободная от источника активного хлора,

содержащая: (а) 10 - 90% (по массе) отвердителя; (б) претеолитически эффективное количество композиции ферментов; (в) эффективно стабилизирующее фермент количество диспергируемого в воде стабилизирующего состава, содержащего композицию антиоксидантов и органическое растворимое или диспергируемое в воде соединение полиола, имеющее 2 - 10 гидроксильных групп; (г) секвестрант жесткости воды; (д) солеобразную модифицирующую добавку или секвестрант, (е) ПАВ, выбранное из группы, состоящей из $R-(EO)_e-(PO)_pH$, $R-(EO)_e-(BO)_bH$, $R-(EO)_e-R^1$, $R-(PO)_p-(EO)_eH$, $R-(PO)_p-(EO)_e-(PO)_pH$, $R-(PO)_p-(EO)_e$ -бензила, $(PO)_p-(EO)_e-(PO)_p$, $[(PO)_p-(EO)_e]_2-NCH_2CH_2N-[(EO)_e-(PO)_p]_2$ или их смесей, где R - C_{6-18} алкильная, C_{6-18} алкилфенольная или диалкилфенольная, или C_{6-18} алкил $(PO)_p$ -группа; R^1 - C_{1-8} алкил, каждое из e независимо принимает значение примерно 1 - 20, каждое из p независимо принимает значение примерно 1 - 20 и каждое из b независимо принимает значение примерно 1 - 10.

8. Композиция по п.7, отличающаяся тем, что твердое блочное моющее средство включает литые твердые блоки, в которых отвердитель содержит полиэтиленгликоль с молекулярной массой более 5000, мочевины, анионное ПАВ, не ионогенное ПАВ или их смеси.

9. Композиция по п.7, отличающаяся тем, что дополнительно содержит алканоламин.

10. Композиция по п.7, отличающаяся тем, что дополнительно содержит гидротропный солюбилизатор.

11. Композиция по п.7, отличающаяся тем, что дополнительно содержит липазу, амилазу или их смеси.

12. Композиция по п.7, отличающаяся тем, что композиция антиоксидантов содержит растворимую в воде металлическую соль окисляемого аниона окисленной серы.

13. Композиция по п.7, отличающаяся тем, что секвестрант жесткости воды выбирают из группы, состоящей из полимера полиакриловой кислоты, конденсированного фосфата натрия или калия, соли, образованной щелочным металлом и этилендиаминтетрауксусной кислотой, или их смесей.

14. Композиция по п.7, отличающаяся тем, что дополнительно содержит растворимую в воде модифицирующую добавку, содержащую силикат, карбонат или их смеси.

15. Стабилизированная ферментизированная моющая композиция в форме частиц, существенно свободная от гидроксида щелочного металла и от источника активного хлора, содержащая компоненты (б) - (е) п.7.

а

Общая структураПримерыAP-(EO)_x-(PO)_yH

Triton® CF-21

C₈P(EO)_{9,5}(PO)₅HСпирт-(EO)_x-(PO)_yH

Sulfonic® JL-80X

C₉₋₁₁(EO)₉(PO)₁₋₂HСпирт-(PO)_x-(EO)_yH

Poly-Tergent® SL-42

C₈₋₁₀(PO)₃(EO)₅HСпирт-(PO)_x-(EO)_y-(PO)₂H

Poly-Tergent® SLF-18

C₈₋₁₀(PO)₁₆₋₁₇(EO)₁₂(PO)₁₋₂HСпирт-(PO)_x-(EO)_y-бензил

Triton® DF-12

C₈₋₁₀(PO)₂(EO)₁₃-бензилСпирт-(EO)_x-(BuO)_yH

Plurafac® LF-221

C₁₀₋₁₂(EO)_{9,5}(BuO)₁₋₂Спирт-(EO)_x-алкил

Dehypon® Lt-104

C₁₆₋₁₈(EO)₁₂CH₂OC₄H₉Спирт-(EO)_x-бензил

Triton® DF-18

C₁₄₋₁₆(EO)₁₆-бензил-----
а - ЯМР анализ

AP - алкилфенокси

EO - этиленоксид

PO - пропиленоксид

BuO - бутиленоксид

Triton® - зарегистрированное торговое наименование компании Union Carbide Chemical & Plastics Co.

Sulfonic® - зарегистрированное торговое наименование компании Texaco Chemical Co.

Poly-Tergent® - зарегистрированное торговое наименование компании Olin Corporation

Plurafac® - зарегистрированное торговое наименование компании BASF Corporation

Dehypon® - зарегистрированное торговое наименование компании Henkel Corporation

Таблица 1. Бинарные ферментизированные составы для безразборной мойки с модифицирующими добавками - часть 1.

<i>Компонент фермент / ПАВ</i>	Пример 1	Пример 2	Пример 3	Пример 4	Пример 5	Пример 6
Сырье	%	%	%	%	%	%
Деионизированная вода	33,500	33,500	33,875	33,875	22,500	22,500
Триэтаноламин, 99%	2,000	2,000	2,000	2,000	2,000	2,000
Метабисульфат натрия	1,000	1,000	1,000	1,000	1,000	1,000
Пропиленгликоль	12,250	12,250	15,000	15,000	12,000	12,000
Ксилосульфонат натрия, 40%	20,000	20,000	20,000	20,000	25,000	25,000
Surfonic® N95+5PO*	25,000	25,000	25,000	25,000	25,000	25,000
Purafect® 4000-L, протеаза**	6,250		3,125		12,500	
Esperase® 8.0L, протеаза***		6,250		3,125		12,500

RU 2 1 6 1 6 4 5 C 2

RU 2 1 6 1 6 4 5 C 2

Таблица 1 (продолжение) – часть 2

Модифицирующие добавки	Пример 7	Пример 8	Пример 9	Пример 10
Сырье	%	%	%	%
Деионизированная вода	61,24	57,30	47,80	67,30
Тетранатрийэтиленди-аминотетраацетат	0,20	0,20	0,20	0,20
Acusol® 445N****	26,00	26,00	26,00	26,00
Карбонат натрия	12,56	8,		6,50
Карбонат калия		8,25	26,00	

• Surfonic® N95+5PO*: изготовитель Texaco Chemical Company, является ПАВ, представляющим собой кэппированный пропиленоксидом алкилфенолэтоксилат формулы

$R-(EO)_e-(PO)_p-H$,

где e равно 9,5, p равно 5, EO представляет собой этиленоксид, PO представляет собой пропиленоксид, а R является фенолом, замещенным алкилом из 9 углеродов;

** Purafect® 4000-L : изготовитель Genencor International, USA

*** Esperase® 8.0L : изготовитель Novo Industri AS, Denmark

**** Acusol® 445N : изготовитель Rohm and Haas Company

* Surfonic® N95+5PO

Таблица 2. Бинарные ферментизированные составы для безразборной мойки с модифицирующими добавками – часть 1

		Применение продукта					
Пример	Описание продукта	Концентрация				ПАВ	
Продукт	Фермент/ПАВ	млн ⁻¹	Фермент	%	млн ⁻¹	%	млн ⁻¹
1	Низкотемпер. ¹ ; "Сбалансированные" компоненты	400	GENENCOR Purafect [®] 4000-L	12,50	50	25,00	100
2	Низкотемпер.; Обогащенные ферментами	400	GENENCOR Purafect [®] 4000-L	12,50	50	25,00	100
3	Низкотемпер.; Обогащенные ПАВ	800	GENENCOR Purafect [®] 4000-L	3,12	25	25,00	200
4	Высокотемпер. ² ; "Сбалансированные" компоненты	400	NOVO Esperase [®] 8.0-L	6,25	25	25,00	100
5	Высокотемпер.; Обогащенные ферментом	400	NOVO Esperase [®] 8.0-L	12,50	50	25,00	100
6	Высокотемпер.; Обогащенные ПАВ	800	NOVO Esperase [®] 8.0-L	3,12	25	25,00	200

Таблица 2 (продолжение) - часть 2

		Использование				ПАА	
Пример	Описание продукта	Концентрация	Карбонат		млн ⁻¹		млн ⁻¹
Продукт	Модифицирующая добавка	млн ⁻¹	Источник	%	общий	%	100%-я активность
7	Стандартный продукт	500	Na ₂ CO ₃ /K ₂ CO ₃	8,25/8,25	83	26,00	59
8	Умягченная вода	250	K ₂ CO ₃	26,00	65	26,00	29
9	Жесткая вода	1000	Na ₂ CO ₃	6,50	65	26,00	117
10	Обогащенный карбонатом; Тяжелые загрязнения	500	K ₂ CO ₃	26,00	130	26,00	59

¹ - Температура использования от 30⁰C до 65⁰C

² - Температура использования от 50⁰C до 65⁰C

RU 2 1 6 1 6 4 5 C 2

RU 2 1 6 1 6 4 5 C 2

Пример 11

Таблица 3. Твердый блочный ферментизированный продукт с ПАВ для безразборной мойки, содержащий карбонатную модифицирующую добавку (часть 1).

Предпочтительные концентрации ингредиентов в жидком продукте.

Пример 11	
Концентрация при применении 0,10%	
Сырье	млн ⁻¹
Esperase®8.0L, протеаза*	25
Triton® CF-21**	100
Acusol® 445N***	130
Na ₂ CO ₃ ****	63

Примеры 12-19

Таблица 3 (продолжение). Твердые продукты.

Концентрации ингредиентов в эквивалентном предпочтительном жидком продукте.

		Пример12	Пример13	Пример14	Пример15
Концентрация при применении-0,10%		Коэффициент концентрации			
млн ⁻¹		1X.	2X	3X	3,5X
Сырье	требуется	%	. %	%	%
Esperase®8.0L, протеаза*	19	1,9	3,8	5,7	6,7
Triton® CF-21**	100	10,0	20,0	30,0	35,0
Goodrite® K-7058D****	65	6,5	13,0	19,5	22,8
Карбонат натрия	63	6,3	12,6	18,9	22,1
Полиэтиленгликоль 8000		75,3	50,6	25,9	13,4
Концентрация при применении		0,100%	0,050%	0,033%	0,029%
млн ⁻¹		1000	500	333	290

Таблица 3 (продолжение).

Предпочтительные концентрации (3X) в составе твердого продукта.

	Пример 16	Пример 17	Пример 18	Пример 19
Сырье	%	%	%	%
Esperase® 8.0L, протеаза	5,60	5,60		
Triton® CF-21	30,00	30,00	30,00	30,00
Goodrite® K-7058D	19,60	19,60	19,00	18,70
Карбонат натрия	29,80	18,80	18,80	18,80
Полиэтиленгликоль 8000	15,00	26,00	26,00	26,00
PROTECT 76-10*****			6,20	
PROTECT 76-15*****				6,50

* Esperase® 8.0L и Esperase® 6.0T: изготовитель Novo Industri AS, Denmark

** Triton® CF-21 : изготовитель Union Carbide Chemical & Plastics Company

*** Acusol® 445N : изготовитель Rohm and Haas Company

**** Goodrite® K-7058D : изготовитель Goodrich Chemical Division

***** PROTECT 76-10 и PROTECT 76-15 представляют собой Esperase® 6.0T с содержанием 10% и 15% (по массе) в капсулах с оболочкой, содержащей полиакрилат натрия с молекулярной массой 4500.

Пример 20

Таблица 4. Твердый блочный ферментизированный продукт для без-разборной мойки, содержащий силикатную модифицирующую добавку и ПАВ.

Предпочтительные концентрации ингредиентов в жидком продукте.

	Пример 20
	Концентрация при применении 0,10%
Сырье	млн ⁻¹
Esperase®8.0L, протеаза*	25
Triton® CF-21**	100
Acusol® 445N***	130
E SILICATE****	400

Примеры 21-25

Таблица 5. Другие примеры бинарных ферментизированных составов с модифицирующими добавками

Фермент/ПАВ компонент	Пример 21	Пример 22	Пример 23	Пример 24
Сырье	%	%	%	%
Esperase®8.0L, протеаза***	20,00	19,00	33,30	31,70
Триэтаноламин, 99%		2,00		2,000
Метабисульфит натрия		1,00		1,000
Пропиленгликоль		2,00		2,00
Triton® CF-21***	80,000	76,00	66,70	63,30
Концентрация при применении	0,0125%	0,0130%	0,0150%	0,0155%
млн ⁻¹	125	130	150	155

Таблица 5 (продолжение)

Компонент модифицирующей добавки **	Пример 25
Сырье	%
Умягченная вода	47,00
Acusol® 445N*****	13,00
E Silicate*****	40,00
Концентрация при применении	0,10%
млн ⁻¹	1000

* Высокая концентрация

** Жидкая силикатная модифицирующая добавка, примененная во всех примерах

*** Esperase® 8.0L : изготовитель Novo Industri AS, Denmark

**** Triton® CF-21 : изготовитель Union Carbide Chemical & Plastics Company

***** Acusol® 445N : изготовитель Rohm and Haas Company

***** E-Silicate® - жидкий силикат с содержанием 36% SiO₂ и 3,22% Na₂O, производимый PQ Corp.

Примеры 26–29

Таблица 6. Гранулированные ферментизированные продукты с ПАВ для безразборной мойки.*

	Пример 26	Пример 27	Пример 28	Пример 29
Сырье	%	%	%	%
Карбонат натрия	56,00	51,50	56,00	51,50
Триполифосфат натрия	25,00	25,00	25,00	25,00
Триэтаноламин, 99%		2,00		2,00
Метабисульфит натрия		1,00		1,00
Пропиленгликоль		2,00		2,00
Surfonic® N95+5PO	10,00	10,00	10,00	10,00
Purafect® 4000-G, протеаза***	2,50	2,50		
Maxacal® CST 450,000 протеаза****			2,50	2,50
Goodrite® K-7058D*****	6,00	6,00	6,00	6,00

* Экспериментальный состав "Стабилизирующая система" для разведения до готовности. Ожидаемое разведение до готовности - 0,1%(1000 млн⁻¹).

** Surfonic® N95+5PO : изготовитель Texaco Chemical Company

*** Purafect® 4000-G : изготовитель Genencor International, USA

**** Maxacal® CST 450,000 : изготовитель Gist-Brocage International, NV

***** Goodrite® K-7058D : изготовитель Goodrich Chemical Division

Таблица А

Пластины из НС	Чистящий раствор	t° чистки	Время чистки	Загрязнение цельным молоком	ИБ после загрязнения	ИБ после чистки	% очистки
(2)	(А)	50°C	15 мин	-	7,82	18,49	136,45
(1)	(А)	50°C	15 мин	0,25%	10,42	19,40	86,19
(9)	(А)	65°C	15 мин	-	8,42	9,50	12,83
(3)	(Б)	50°C	15 мин	-	7,80	6,67	-14,49
(11)	(Б)	65°C	15 мин	-	8,11	6,81	-16,03
(4)	(В)	50°C	15 мин	-	8,12	23,78	192,86
(10)	(В)	50°C	15 мин	0,25%	9,00	25,62	184,67
(12)	(В)	65°C	15 мин	-	8,06	21,86	171,22
(21)	(В)	65°C	15 мин	0,25%	9,11	23,30	155,77
(5)	(Г)	50°C	15 мин	-	8,17	18,31	124,11
(13)	(Г)	50°C	15 мин	0,25%	9,90	22,49	127,26
(24)	(Г)	65°C	15 мин	-	7,96	7,96	0,00
(6)	(Д)	50°C	15 мин	-	7,55	28,43	276,56
(20)	(Д)	50°C	15 мин	0,25%	10,67	30,49	185,67
(25)	(Д)	65°C	15 мин	-	8,26	25,97	214,41
(22)	(Д)	65°C	15 мин	0,25%	8,77	29,28	233,74
(26)	(Е)	65°C	15 мин	-	8,33	18,22	118,73
(23)	(Е)	65°C	15 мин	0,25%	8,57	10,28	19,93
(41)	(Е)	75°C	15 мин	-	10,24	21,79	112,85
(8)	(Ж)	50°C	15 мин	-	8,08	6,56	18,81
(2)	(А)	50°C	15 мин	-	7,82	18,49	136,45
(30)	(Ж)	65°C	15 мин	-	7,67	6,95	-9,39
(34)	(З)	65°C	15 мин	-	11,52	19,90	72,78
(32)	(З)	75°C	15 мин	-	9,61	14,87	54,68
(14)	(И)	65°C	15 мин	-	12,11	25,30	108,93
(33)	(И)	75°C	15 мин	-	9,71	25,99	167,75
(29)	(К)	65°C	15 мин	-	10,24	23,89	133,25
(31)	(Л)	65°C	15 мин	-	9,07	28,58	215,23
(40)	(Л)	75°C	15 мин	-	10,12	21,77	115,19

RU 2161645 C2

RU 2161645 C2

На воде "City" (60 млн ⁻¹) были приготовлены следующие чистящие растворы :	pH до молока	pH после молока
(А) 25 млн ⁻¹ Purafect 4000-L (0,050 г/2000 мл)	8,67	7,69
(Б) 0,05% продукта А (1 г/ 2000 мл или 1 унция/15,6 галл.)	10,00	-
(В) 0,04% продукта Б с Purafect 4000-L (0,80 г/2000 мл или 1 унция/19,5 галл.)	8,50	7,69
(Г) 25 млн ⁻¹ Purafect 4000-L (0,050 г/2000 мл) и 0,05% продукта А (1,00 г/2000 мл)	9,95	9,54
(Д) 0,05% продукта А (1 г/ 2000 мл) и 0,04% продукта Б с Purafect 4000-L (0,80 г/2000 мл)	9,86	9,49
(Е) 0,05% продукта А (1 г/ 2000 мл) и 100 млн ⁻¹ Техасо NPE 9.5 PO5 (0,20г/2000 мл) и 80 млн ⁻¹ Avail. Chlorine (1,60 г XY-12 с активностью 10,01%/2000 мл)	9,74	9,71
(Ж) 0,04% продукта Б без фермента (0,80 г/2000 мл или 1 унция/19,5 галл.)	8,50	-
(З) 25 млн ⁻¹ Esperase 8.0 L (0,50 г/2000 мл)	8,00	-
(И) 0,04% продукта с Esperase 8.0 L (0,50 г/2000 мл или 1 унция/19,5 галл.)	7,83	-
(К) 25 млн ⁻¹ Esperase 8.0 L (0,50 г/2000 мл) и 0,05% продукта А (1,00 г/2000 мл)	9,58	-
(Л) 0,05% продукта А (1 г/ 2000 мл) и 0,04% продукта Б с Esperase 8.0 L (0,80 г/2000 мл)	9,49	-

* Техасо NPE 9.5 PO5 является ПАВ, представляющим собой кэппированный пропиленоксидом алкилфенолэтоксилат формулы $R-(EO)_e-(PO)_p-H$, где e равно 9,5, p равно 5, EO представляет собой этиленоксид, PO представляет собой пропиленоксид, а R является фенолом, замещенным алкилом из 9 углеродов;

Таблица Б

Тес- ты	Пласти- ны НС	Чистящий раствор, млн ⁻¹	t ⁰ чистки	Время чистки	Загрязнение цельным молоком	ИБ после загрязнения	ИБ после чистки	% очистки
I	(21)	NaOH 500	50°C	60 мин.	-	16,28	18,29	12,35
	(22)	NaOH 1000	50°C	60 мин.	-	16,62	18,97	14,14
	(23)	NaOH 2000	50°C	60 мин.	-	16,04	19,18	19,58
	(24)	NaOH 2000	50°C	60 мин.	-	15,38	22,50	46,29
	(25)	NaOH 20000	50°C	60 мин.	-	17,10	24,67	44,27
II	(21)	(H)	50°C	30 мин.	-	20,05	23,42	16,81
	(22)	(H)+NaOH 500	50°C	30 мин.	-	20,17	24,68	22,36
	(23)	(H)+NaOH 1000	50°C	30 мин.	-	20,36	25,22	23,87
	(24)	(H)+NaOH 1000	50°C	30 мин.	-	12,90	19,90	54,26
	(25)	(H)+NaOH 2000	50°C	30 мин.	-	18,43	38,52	109,00
III	(16)	(H)	50°C	60 мин.	-	17,17	20,89	21,67
I	(21)	NaOH 500	50°C	60 мин.	-	16,28	18,29	12,35
IV	(29)	(H)+NaOCl 80	50°C	15 мин.	-	18,31	23,84	30,20
	(27)	(H)+NaOCl 80	50°C	30 мин.	-	18,30	32,34	76,72
	(28)	(H)+NaOCl 80	50°C	60 мин.	-	16,57	39,73	139,77
V	(31)	(H)+Esperase® 8.0 L 100	50°C	15 мин.	-	16,97	41,20	142,78
	(30)	(H)+Esperase® 8.0 L 100	50°C	30 мин.	-	16,10	41,40	157,14
I	(21)	NaOH 500	50°C	60 мин.	-	16,28	18,29	12,35
	(18)	(H)+Esperase® 8.0 L 100	50°C	60 мин.	-	11,43	41,94	266,93
VI	(37)	(H)+Esperase® 8.0 L 10	50°C	30 мин.	-	24,14	41,79	73,12
	(36)	(H)+Esperase® 8.0 L 25	50°C	30 мин.	-	23,00	41,59	80,83
	(25)	(H)+Esperase® 8.0 L 50	50°C	30 мин.	-	18,43	38,52	109,00
VII*	(38)	(H)+Esperase® 8.0 L 100	50°C	0-30 мин.	-	22,01	41,69	89,41
	(39)	(H)+Esperase® 8.0 L 100	50°C	60-90 мин.	-	21,64	42,51	96,44
VII*	(40)	(H)+Esperase® 8.0 L 100	50°C	120-150 мин.	-	20,71	40,70	92,29
	(41)	(H)+Esperase® 8.0 L 100	50°C	150-210 мин.	-	21,66	40,68	87,81
I	(21)	NaOH 500	50°C	60 мин.	-	16,28	18,29	12,35
	(42)	(H)+Esperase® 8.0 L 100	50°C	240-270 мин.	-	19,87	41,46	108,66
	(43)	(H)+Esperase® 8.0 L 100	50°C	300-330 мин.	-	17,75	39,66	123,44
V III	(33)	(H)+Esperase® 8.0 L 100	50°C	30 мин.	1,00%	11,59	37,20	220,97
I	(21)	NaOH 500	50°C	60 мин.	-	16,28	18,29	12,35
	(34)	(H)+Esperase® 8.0 L 100	50°C	30 мин.	0,10%	15,68	39,45	151,59
	(35)	(H)+NaOCl 100	50°C	30 мин.	1,00%	16,81	18,93	12,61
V III	(19)	(H)+NaOCl 100	50°C	30 мин.	0,10%	21,57	30,81	42,84

* (H) + Esperase® 8.0L 100 млн⁻¹ раствор, выдержанный при помещивании в течение 5,5 ч. при 50°C. В моменты 0, 1, 2, 3, 4, 5 ч. в размешиваемый раствор на 30 мин. помещали загрязненную пластину из НС, затем извлекали.

Таблица В

Тесты	Чистящий раствор	t ⁰ чистки	Время чистки	* рН	ИБ после загрязнения	ИБ после чистки	% очистки
I	(H)+Esperase® 8.0 L 50 млн ⁻¹	50°C	30 мин.	8,3	22,16	42,90	93,59
II	(H)+Esperase® 8.0 L 10 млн ⁻¹	50°C	30 мин.	10,3	21,17	41,67	96,84
	(H)+Esperase® 8.0 L 25 млн ⁻¹	50°C	30 мин.	10,3	16,50	37,41	126,73
III	(H)+Esperase® 8.0 L 50 млн ⁻¹	50°C	30 мин.	8,3	16,00	40,02	150,13
	(H)+Esperase® 8.0 L 50 млн ⁻¹	50°C	30 мин.	9,3	17,96	39,35	119,10
	(H)+Esperase® 8.0 L 50 млн ⁻¹	50°C	30 мин.	10,3	17,54	41,37	135,86
	(H)+Esperase® 8.0 L 50 млн ⁻¹	50°C	30 мин.	11,3	18,68	40,33	126,61
IV	(H)+Esperase® 8.0 L 50 млн ⁻¹	50°C	5 мин.	10,3	16,27	36,70	125,57
	(H)+Esperase® 8.0 L 50 млн ⁻¹	50°C	10 мин.	10,3	16,44	39,02	137,35
	(H)+Esperase® 8.0 L 50 млн ⁻¹	50°C	15 мин.	10,3	17,03	40,69	138,93
	(H)+Esperase® 8.0 L 10 млн ⁻¹	50°C	30 мин.	10,3	19,39	41,42	113,62

Таблица Г

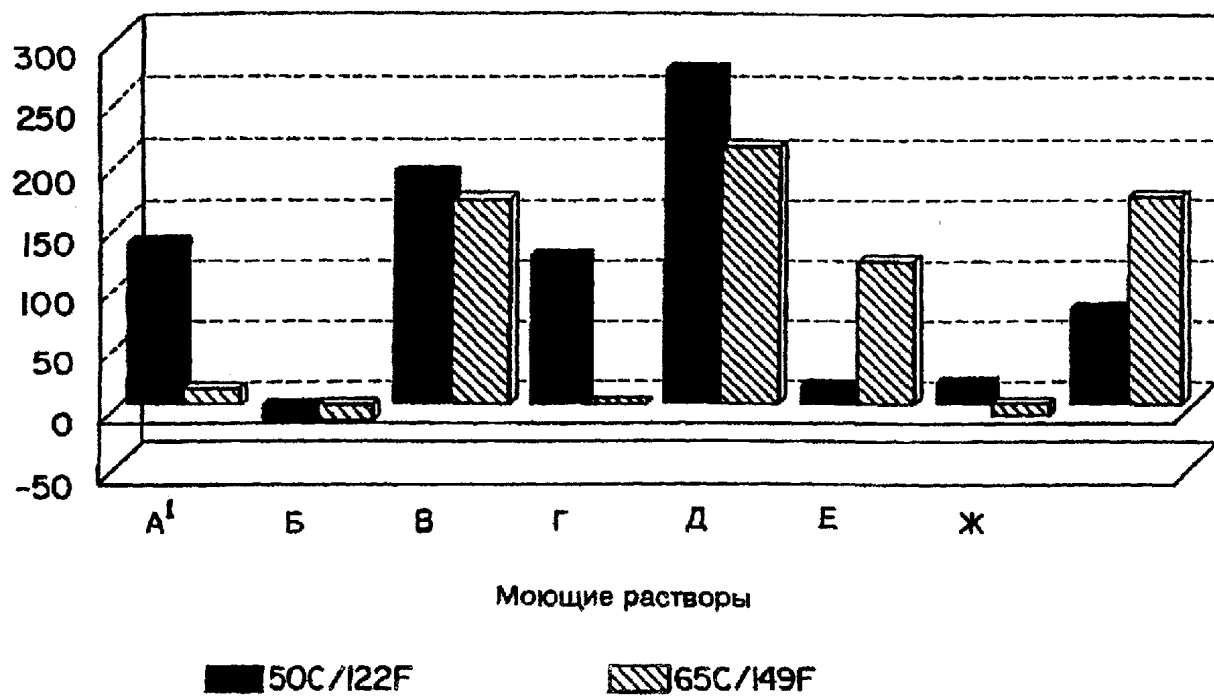
Тесты	Чистящий раствор	t ⁰ чистки	Время чистки	ИБ после загрязнения	ИБ после чистки	% очистки
I	PRINCIPAL	50°C	5 мин.	7,65	10,00	30,72
	PRINCIPAL	50°C	10 мин.	11,54	15,55	34,75
	PRINCIPAL	50°C	15 мин.	9,63	17,40	80,69
	PRINCIPAL	65°C	5 мин.	10,81	21,90	102,59
	PRINCIPAL	65°C	10 мин.	10,96	37,37	240,97
	PRINCIPAL	65°C	15 мин.	13,91	37,95	172,83
II	ULTRA	50°C	5 мин.	10,98	17,86	62,66
	ULTRA	50°C	10 мин.	11,63	13,35	14,79
	ULTRA	50°C	15 мин.	11,70	14,64	25,13
	ULTRA	65°C	5 мин.	11,63	12,92	11,09
	ULTRA	65°C	10 мин.	11,76	33,46	184,52
	ULTRA	65°C	15 мин.	12,08	38,29	216,97
III	(H)+Esperase® 8.0 L 50 млн ⁻¹	50°C	10 мин.	10,86	38,37	253,31

* ULTRA представляет собой производимое ECOLAB моющее средство, предназначенное для использования в пищевой промышленности в растворе концентрацией 1 унция/галлон (7,5 г/л), содержащем поташ (7,4%, пересчитанные на активную K₂O), гипохлорит (100 млн⁻¹ в пересчете на OCl) и фосфат в количестве до 12 гран на галлон (205 мг/л) для контроля жесткости воды.

Таблица Д

Тес- ты	Чистящий раствор	t° чист- ки	Время чистки	Бесхлорная чистка пластин		%	Чистка при малом количестве хлора		%
				ИБ после загрязне- ния	ИБ после чистки		ИБ после загрязне- ния	ИБ после чистки	
15	NaOH 2000 млн ⁻¹	50°C	30 мин.	-	-	-	12,25	10,09	-17,63
	NaOH 2000 млн ⁻¹	50°C	30 мин.	-	-	-	4,80	4,25	-11,46
	NaOH 2000 млн ⁻¹	65°C	30 мин.	-	-	-	7,16	7,21	0,70
	NaOH 2000 млн ⁻¹	50°C	60 мин.	16,04	19,18	19,58	-	-	-
	NaOH 2000 млн ⁻¹	50°C	60 мин.	16,62	18,97	14,14	-	-	-
	NaOH 2000 млн ⁻¹	50°C	30 мин.	-	-	-	8,86	18,50	108,80
10	NaOH 2000 млн ⁻¹ + NaOCl 100 млн ⁻¹	50°C	30 мин.	-	-	-	5,41	41,89	674,31
	NaOH 1000 млн ⁻¹ + NaOCl 100 млн ⁻¹	65°C	30 мин.	-	-	-	5,71	15,19	166,02
II	(H)	50°C	30 мин.	-	-	-	5,71	15,19	166,02
III	(H)	50°C	60 мин.	17,17	20,89	21,67	-	-	-
	(H) + Esperase® 8.0 L 50 млн ⁻¹	50°C	30 мин.	12,83	39,85	210,60	-	-	-
15	(H) + Esperase® 8.0 L 50 млн ⁻¹	50°C	30 мин.	-	-	-	4,96	18,18	266,53
	(H) + Esperase® 8.0 L 50 млн ⁻¹	50°C	30 мин.	-	-	-	4,96	18,18	266,53
Тес- ты	Чистящий раствор	t° чист- ки	Время чистки	Бесхлорная чистка пластин		%	Чистка при малом количестве хлора		%
				ИБ после загрязне- ния	ИБ после чистки		ИБ после загрязне- ния	ИБ после чистки	
IV	(O)	50°C	30 мин.	18,50	28,65	54,65	-	-	-
V	(O)	50°C	30 мин.	-	-	-	5,34	17,60	229,59
	(P)	50°C	30 мин.	15,63	40,91	161,74	-	-	-
	(P)	50°C	30 мин.	-	-	-	4,18	21,96	425,36

* ⁵ "Procedure for Protein Soiling and Cleaning of Stainless Steel Panels",
 приведенная здесь, предусматривает использование PRINCIPAL без хлора.
 Только в этих тестах к PRINCIPAL был добавлен NaOCl в концентрации 25 млн⁻¹
¹ для получения хлорбелковых пленок на поверхностях пластин.



Фиг. 2