



(19) **UA** (11) **51 630** (13) **C2**
(51)МПК ⁷ **C 11D 3/386 A, C 11D 3/20 B,
C 11D 1/72 B, C 11D 1/44 B, B
08B 3/08 B**

МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ И НАУКИ
УКРАИНЫ

ГОСУДАРСТВЕННЫЙ ДЕПАРТАМЕНТ
ИНТЕЛЛЕКТУАЛЬНОЙ СОБСТВЕННОСТИ

(12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ПАТЕНТУ УКРАИНЫ

(21), (22) Заявка: 97031454, 08.05.1995
(24) Дата начала действия патента: 16.12.2002
(30) Приоритет: 31.08.1994 US 08/298,950
(46) Дата публикации: 15.12.2002
(86) Заявка РСТ:
РСТ/US95/05878, 19950508

(72) Изобретатель:
Оукс Томас Р., US,
Вик Кристин К., US,
Кордс Брюс Р., US,
Булл Сандра Л., US,
Рихтер Френсис Л., US

(73) Патентовладелец:
ЭКОЛАБ ИНК., US

(54) СТАБИЛИЗИРОВАННАЯ ТВЕРДАЯ БЛОЧНАЯ ФЕРМЕНТИРОВАННАЯ МОЮЩАЯ КОМПОЗИЦИЯ
(ВАРИАНТЫ) И СПОСОБ ОЧИСТКИ И ДЕЗИНФИЦИРОВАНИЯ УЗЛА ОБРАБОТКИ ПИЩЕВЫХ
ПРОТЕИНСОДЕРЖАЩИХ ПРОДУКТОВ

(57) Реферат:

Описаны композиции для использования в пищевой промышленности в качестве удаляющих загрязнения агентов. Можно очищать загрязненные пищевыми продуктами поверхности на участках подготовки и приготовления этих продуктов. Композиции изготавливают в форме концентратов, которые разводят водой и используют. Чистящие средства приготавливают в виде двух частей, которые перед использованием разбавляют и смешивают. Продукты содержат высококачественные чистящие композиции с использованием ряда различных активных ингредиентов. Предпочтительные бинарные

составы содержат моющие композиции, ферменты, разлагающие пищевые композиции, ПАВ, слабощелочные модифицирующие добавки, кондиционирующие (умягчающие) воду агенты и ряд различных активаторов, выбор которых зависит от формы продукта.

Официальный бюлетьн "Промышленная собственность". Книга 1 "Изобретения, полезные модели, топографии интегральных микросхем", 2002, N 12, 15.12.2002. Государственный департамент интеллектуальной собственности Министерства образования и науки Украины.



(19) **UA** (11) **51 630** (13) **C2**
(51) Int. Cl.⁷ **C 11D 3/386 A, C 11D 3/20 B,**
C 11D 1/72 B, C 11D 1/44 B, B
08B 3/08 B

MINISTRY OF EDUCATION AND SCIENCE OF
UKRAINE

STATE DEPARTMENT OF INTELLECTUAL
PROPERTY

(12) **DESCRIPTION OF PATENT OF UKRAINE FOR INVENTION**

(21), (22) Application: 97031454, 08.05.1995

(24) Effective date for property rights: 16.12.2002

(30) Priority: 31.08.1994 US 08/298,950

(46) Publication date: 15.12.2002

(86) PCT application:
PCT/US95/05878, 19950508

(72) Inventor:

Oakes Thomas R., US,
Week Christine C., US,
Cords Bruce R., US,
Bull Sandra L., US,
Richter Frensis L., US

(73) Proprietor:

ECOLAB INC., US

(54) **STABILIZED SOLID BLOCK FERMENTED DETERGENT COMPOSITION (VARIANTS) AND A METHOD FOR CLEANING AND DISINFECTION OF A UNIT FOR PROCESSING OF FOOD PROTEIN-CONTAINING PRODUCTS**

(57) Abstract:

Compositions of use as soil removing agents in the food processing industry are disclosed. Food soiled surfaces in food manufacturing and preparation areas can be cleaned. The compositions are manufactured in the form of a concentrate which is diluted with water and used. The cleaning materials are made in a two part system which are diluted with a diluent source and mixed prior to use. The products contain high quality cleaning compositions and use a variety of active ingredients. The preferred materials,

in a two part system contain detergent compositions, enzymes that degrade food compositions, surfactants, low alkaline builders, water conditioning (softening) agents, and optionally a variety of formulary adjuvants depending on product form.

Official bulletin "Industrial property". Book 1 "Inventions, utility models, topographies of integrated circuits", 2002, N 12, 15.12.2002. State Department of Intellectual Property of the Ministry of Education and Science of Ukraine.



(19) **UA** (11) **51 630** (13) **C2**
(51)МПК ⁷ **C 11D 3/386 A, C 11D 3/20 B,**
C 11D 1/72 B, C 11D 1/44 B, B
08B 3/08 B

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ УКРАЇНИ

ДЕРЖАВНИЙ ДЕПАРТАМЕНТ
ІНТЕЛЕКТУАЛЬНОЇ ВЛАСНОСТІ

(12) ОПИС ВІНАХОДУ ДО ПАТЕНТУ УКРАЇНИ

(21), (22) Дані стосовно заявки:
97031454, 08.05.1995

(24) Дата набуття чинності: 16.12.2002

(30) Дані стосовно пріоритету відповідно до Паризької конвенції : 31.08.1994 US 08/298,950

(46) Публікація відомостей про видачу патенту (деклараційного патенту): 15.12.2002

(86) Номер та дата подання міжнародної заявки відповідно до договору РСТ:
PCT/US95/05878, 19950508

(72) Винахідник(и):

Оукс Томас Р. , US,
Вік Крістін К. , US,
Кордс Брюс Р. , US,
Булл Сандра Л. , US,
Ріхтер Френсіс Л. , US

(73) Власник(и):

ЕКОЛАБ ІНК., US

(54) СТАБІЛІЗОВАНА ТВЕРДА БЛОЧНА ФЕРМЕНТИЗОВАНА МИЙНА КОМПОЗИЦІЯ (ВАРІАНТИ) Й СПОСІБ ЧИЩЕННЯ ТА ДЕЗІНФІКУВАННЯ ВУЗЛА ОБРОБКИ ХАРЧОВИХ ПРОТЕЇНВІСНИХ ПРОДУКТІВ

(57) Реферат:

Описані композиції для використання у харчовій промисловості у якості видалюючих забруднення агентів. Можна очищати забруднені харчовими продуктами поверхні на ділянках підготовки та приготування цих продуктів. Композиції виготовляють у формі концентратів, котрі розбавляють водою та використовують. Чистячі засоби готують у вигляді двох частин,

котрі перед використанням розбавляють і змішують. Продукти містять високоякісні чистячі композиції з використанням ряду різних активних інгредієнтів. Переважні бінарні склади містять миючі композиції, ферменти, що розкладають харчові композиції, ХАВ, слаболужні модифікуючі домішки, кондиціонуючі (пом'якшуючі) воду агенти та ряд різних активаторів, вибір котрих залежить від форми продукту.

Опис винаходу

Изобретение относится к ферментизированным композициям моющих средств, которые могут быть использованы для удаления пищевого загрязнения с типичного оборудования, производящего пищевые продукты или корма, или с рабочих поверхностей. Изобретение относится к ферментизированным составам в виде одно- или двухкомпонентных водных композиций, неводных жидких композиций, твердых форм, гранул, частиц, прессованных таблеток, геля, пасты и суспензии. Изобретение относится также к способам, обеспечивающим быстрое удаление сильных загрязнений, слоев остатков пищи и других незначительных

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, 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 придание высоких вкусовых и питательных качеств пищевым продуктам требуют тщательной чистки и удаления загрязнений с любых поверхностей, непосредственно соприкасающихся с пищевым продуктом или связанных с обрабатывающими 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 "дезинфицированная поверхность" или "дезинфекция". Согласно правилам Агентства по охране окружающей Среды (ДООС) дезинфицированной 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). Дезинфицирование регламентировано документом "Germicidal and Detergent Sanitizing Action of Disinfectants" (Бактерицидное и моющее действие дезинфицирующих средств), Official Methods of Analysis of the Association of Official Analytical Chemists (Официальная методика анализа ассоциации официальных химиков-аналитиков), paragraph 960.09 and applicable sections, 15th Edition, 1990 (EPA Guideline 91 - 2). Дезинфицирование поверхности, не соприкасающейся с пищевым продуктом, должна приводить к уменьшению популяции данного микроорганизма на 99,9% (на 3 порядков), как это регламентировано документом "Non-Food Contact Sanitizer Method, Sanitizer Test" (Методика дезинфицирования поверхностей, не соприкасающихся с пищевыми продуктами. Производимые тесты.) (для инертных не соприкасающихся с пищевыми продуктами поверхностей), 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 улучшение экономической эффективности и возможностей способов очистки, т. е. 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. См., 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, P. 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, т. е. 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).

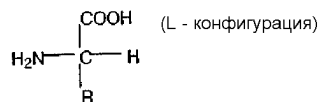
Удаление загрязнений нельзя рассматривать как спонтанный процесс, так как его кинетика требует конечного периода. Чем дольше чистящий раствор находится в контакте с отложившимся загрязнением, тем больше загрязнений будет удалено - до определенного предела. Удаление окончательных следов загрязнения становится 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 пищеобрабатывающего 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; водная композиция также влияет 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 обрабатывающего оборудования для пищевых продуктов и созданием специализированного чистящего оборудования. Современная пищевая промышленность революционизировала процедуры очистки благодаря безразборной мойке и автоматизации.

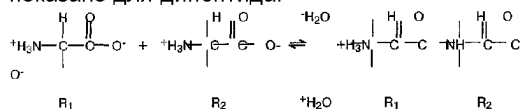
Главной целью создания моющего средства для пищевой промышленности является успешное удаление устойчивых к обычной обработке загрязнений и уничтожение химических соединений, несовместимых с обработкой пищевых продуктов. Одно из таких загрязнений - протеин, а одно из таких химических соединений - хлор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

Остаточные протеиновые загрязнения, часто называемые протеиновыми 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 протеиновые загрязнения обычны на предприятиях по обработке жидкого молока и молочных продуктов, включая молочные фермы, не может вызывать удивления, поскольку протеин составляет около 27% естественных твердых веществ в молоке ["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].

Протеины представляют собой биомолекулы, встречающиеся в клетках, тканях и биологических жидкостях всех живых организмов, с молекулярной массой в пределах примерно от 6000 (простая протеиновая цепь) до нескольких миллионов (цепные протеиновые комплексы) и которые упрощенно можно описать как полиамиды, построенные из ковалентно связанных альфа-аминокислот (т. е. в которых группа $-NH_2$ связана с углеродом рядом 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 протеина, а их число и порядок следования определяют каждый протеин. Ковалентную связь аминокислот в протеине называют пептидной связью; она является результатом реакции между альфа-группой $-\text{NH}_3^+$ одной аминокислоты и альфа-группой $-\text{COO}^-$ другой (реакция проходит в растворе, при этом при физиологическом pH происходит ионизация альфа-группы $-\text{NH}_2$ и альфа-группы $-\text{COOH}$ 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 характерные аминокислотные группы. Молекулы, построенные со многими последовательными пептидными связями называют полипептидами, а в структуру макромолекул протеинов входят одна или более полипептидных цепей.

Сами по себе полипептиды не образуют биологически активного протеина. Должна также существовать уникальная конформация или трехмерная структура, определяемые взаимодействием между полипептидом и водной средой и обусловленные такими фундаментальными силами, как силы ионного или электростатического взаимодействия, гидрофобного взаимодействия, водородных и ковалентных связей и обменного взаимодействия. Сложная трехмерная структура макромолекулы протеина есть та конформация, которая обеспечивает максимальную стабильность и минимум энергии, необходимой для ее сохранения. Фактически влияние на структуру протеина существует на четырех структурных уровнях: трех внутримолекулярных, обусловленных одиночными полипептидными цепями и четвертом - межмолекулярными ассоциациями внутри многоцепной молекулы. Главные особенности структуры протеина 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. Euman Company, San Francisco, или Principles of Protein Structure, Schultz, G. E. and Schumer, R. H., Springer-Verlag, Berlin, 1979.

Изучение взаимодействия между протеином 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 протеином 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 протеина, в частности, касающейся загрязнений. Исследованиями установлено, что притяжение протеинов и их связь с поверхностями обусловлены теми же внутренними взаимодействиями и ассоциациями внутри молекулы протеина, которые обуславливают трехмерную структуру. Благодаря размеру и сложной структуре протеины 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, протеин может взаимодействовать с твердой поверхностью многими различными путями в зависимости от конкретной ориентации относительно поверхности, количества мест связи и общего количества энергии связей.

Поскольку такие биологические жидкости, как молоко, являются биологическими смесями, кинетическая картина процесса адсорбции протеина затемнена рядом явлений, одновременно происходящих в пограничных слоях в растворе и на поверхностях оборудования. На нее влияют температура, pH, количества и концентрации протеинов и присутствие других неорганических и органических компонентов. Однако существует общее мнение, что адсорбция протеина обратима и протекает быстро и что при покрытии менее 50% поверхности фракции располагаются на покрываемой поверхности случайным образом, а скорость зависит от массопереноса, т. е. 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 протеине происходят конформационные изменения и изменения в ориентации, приводящие к оптимизации взаимодействий в пограничном слое и стабилизации системы. Протеины, адсорбированные неоптимально, десорбируются или же их замещают более крупные протеины с большим количеством мест связи. Скорость процесса теперь будет лимитирована скоростью реакции на поверхности (участвующими массами). При увеличении длительности контакта адсорбция протеина 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 протеином и поверхностью в пограничном слое. Затем происходит образование многослойного протеинового налета, в котором слои связаны протеин-протеиновыми или межпротеиновыми силами сцепления, 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 протеиновые пленки становятся видимыми благодаря окраске в цвета от голубовато-коричневого до темносинего. Точное аналитическое подтверждение можно получить с помощью простого качественного теста поверхности с использованием красителя "Бриллиантовая синька Кумасси", который существует в двух цветовых вариантах - красном и голубом; при соприкосновении с протеином красный цвет быстро переходит в голубой. Этот окрашенный протеиновый комплекс имеет высокий коэффициент экстинкции, что позволяет получить высокую чувствительность как качественной, так и количественной реакции на протеин [см. "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 протеина могут достичь максимальной толщины, выше которой межпротеиновые связующие 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 протеина. Тем не менее, на практике было установлено, что протеиновая пленка остается даже при экстремальных режимах очистки. Для удаления протеиновой 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 протеиновых пленок на поверхностях обрабатываемого оборудования. Впоследствии было установлено, что добавление гипохлорита к щелочным моющим соединениям, используемым для безразборной мойки, способствует удалению протеиновой пленки, и поставщики моющих соединений для пищевой промышленности используют этот способ до сих пор. [См., 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, No. 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 расщепляет протеин окислением и гидролизом 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 свободно от трудностей. Постоянную проблему составляют коррозия, а также разлагающее воздействие на полимерные уплотнения, шланги и приспособления. Практика показывает, что начальная концентрация хлора, необходимая для эффективного удаления протеиновой пленки, должна быть не менее 75, а предпочтительно 100 частей на млн (далее млн⁻¹).

При концентрациях хлора менее 50 млн⁻¹ происходит образование нерастворимых клейких хлорпротеинов, способствующих отложению протеиновых загрязнений [см. "Cleanability of Milk-Filmed Stainless Steel by Chlorinated Detergent Solutions", Jensen, J. M., Journal of Dairy Science, Vol. 53, No. 2, pp. 248 - 251 (1970)]. Определять и поддерживать концентрацию хлора в моющих растворах нелегко. Обнаружено разложение хлора в растворе остаточными загрязнениями, кроме того, хлор может образовывать с протеином нестойкие хлораминовые производные, являющиеся титрантами подобно хлору, присутствующему в растворе.

Эффективность хлора при удалении протеинового загрязнения падает с уменьшением температуры и pH раствора - пониженная температура уменьшает скорость реакции, а понижение pH способствует появлению дополнительных хлорсодержащих компонентов.

Эти проблемы, связанные с применением хлорвыделяющих агентов в пищевой промышленности, были известны и терпимы в течение десятилетий. Хлор повышал эффективность чистки, а улучшение дезинфекции способствовало повышению качества продукции. Ничего иного, столь же безопасного и эффективного, производителями моющих средств предложено не было.

Тем не менее, к изменениям в пищевой промышленности и в производстве моющих средств может привести новый фактор - опасения общественности, вызванные воздействием хлора и хлорорганических соединений на окружающую среду и здоровье. Каковы бы ни были свидетельства, касающиеся канцерогенности, 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, для пищевой промышленности и производителей моющих средств для нее было бы разумно обратиться к поиску альтернатив применению выделяющих хлор агентов в чистящих составах.

Существует потребность в нехлорном агенте для моющих составов в пищевой промышленности, удаляющем протеиновую пленку и способном устранить описанные выше и до сих пор не устраненные трудности.

Хотя ферменты были открыты в начале 1830-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. Яаг 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 имела стойкость к pH и способность к удалению загрязнений, необходимые для применения в моющих средствах.

Хотя ферменты использовались в чистящих композициях ранее [см., например, патент США 1882279 от 11.10.32], широкое коммерческое применение ферментизированных стиральных средств было испытано 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 фермент, в частности, смеси 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 [см., например патент США 3451935 от 24.06.69] до более сложных гранулированных или жидких многоферментных композиций [см., например, патент США 3519570 от 7.07.70].

Переход от сухих ферментизированных моющих средств к жидким был естественным следствием проблем, присущих сухим порошковым формам. Ферментизированные порошки или гранулы склонны к сегрегации, что приводит к неоднородности механических смесей и, как следствие, ненадежности используемого продукта. При упаковке и хранении продукт нуждается в защите от влаги, которая разлагает фермент. Сухие порошковые композиции менее удобны, чем жидкие, для быстрого растворения или размешиваемости в холодной или слегка теплой воде и менее эффективны при применении непосредственно к загрязненным поверхностям. По этим причинам, а также ввиду широкого применения более желательны жидкие ферментизированные композиции.

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 протеиновую 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 от 10.10.72] или полностью исключая ее из жидкой ферментизированной композиции [патент США 4753748 от 28.06.88]. 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 привести 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 наиболее дорогостоящие ингредиенты коммерческого моющего средства, даже если они присутствуют в сравнительно небольших количествах. Поэтому не удивительно, что средства стабилизации ферментизированных водных жидких моющих композиций так широко представлены в патентной литературе (см. патент США 4238345). 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. Пример фермента в воде в форме капсул, полученных экструзией, можно найти в патенте

США 4087368 от 2.05.78. Примером гелеобразного водного ферментизированного моющего средства является композиция по патенту США 5064553 от 12.11.91. Пример бинарной композиции с отдельной упаковкой компонентов, в которой фермент изолирован от щелочных добавок, основных компонентов и секвестрантов, имеется в патенте США 4243543, выданном 6.01.81.

Ныне ферментизированные моющие композиции находят весьма ограниченное применение в пищевой промышленности. Ферменты в моющих средствах нашли небольшое, но важное применение в чистке мембран для обратного осмоса и ультрафильтров - пористых молекулярных сит, напоминающих по структуре синтетические ткани. Применения для чистки твердых поверхностей практически нет; исключения составляют ферментизированные пенные моющие средства, иногда применяемые при общей чистке на мясообрабатывающих предприятиях.

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 Foulings 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.

В изобретении эти проблемы рассмотрены и решены.

В ранее выданных патентах имеются описания ферментизированных моющих композиций, применяемых для чистки оборудования в пищевой промышленности. В патенте США 4169817 от 2.10.79 описана 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. Из патента США 4212761 от 15.07.80 известен неразбавленный или готовый к употреблению составной раствор, содержащий 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.

В патентах США 4238345 и 4243543 представлена 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.

В патенте США 5064561 от 12.11.91 описана 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 раствор 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 SL™ в качестве источника фермента, проверенного на практике. В описании, кроме того, указано, что Esperase 8.0 SL™ представляет собой протеолитический фермент, суспендированный в Tergitol'e 15-S-9™, ПАВ с высоким пенообразованием, что обусловило необходимость в пеногасителе и эмульгаторе или агенте, усиливающем растворимость. Далее отмечено, что протеолитический фермент (Esperase 8.0 SL™) не чистит так эффективно, как сильнощелочное хлорированное моющее средство, если ему не сопутствует щелочной концентрат.

В изобретении предложены составы и способы их изготовления и использования в композициях, предназначенных для применения в пищевой промышленности. Указанные композиции изготовляют в виде концентратов и используют для очистки поверхностей от пищевых загрязнений. Для очистки поверхности обрабатывают разведенным концентратом. Концентраты могут быть в одной или двух упаковках в жидком виде или в виде эмульсии, твердого вещества, таблеток, капсул, порошка или частиц, геля или пасты, суспензии или в илообразной форме. При этом концентраты изготавливают любым из известных способов смешивания

жидкостей и твердых веществ, включая литье, формовку заливкой, формовку под давлением, экструзию и другие формообразующие операции. Указанные продукты помещают в металлическую, пластмассовую, композитную, слоистую, бумажную, картонную или водорастворимую защитную упаковку. Указанные продукты 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, мяса, птицы, рыбы и соответствующих побочных продуктов, безалкогольных и сброженных напитков, соков, яиц, салатных заправок, приправ и других жидких пищевых продуктов, а также свежих, замороженных, консервированных или готовых к употреблению пищевых продуктов.

Более конкретно, изобретением предусмотрены моющие композиции, содержащие, в основном, ферменты, ПАВ, слабощелочные модифицирующие добавки, умягчающие воду агенты и произвольно выбранный набор таких активаторов состава (зависящий от формы продукта и его назначения), как стабилизаторы фермента, загустители, отвердители, гидротропы, эмульгаторы, растворители, бактерициды, меченые молекулы, красители и инертные органические и неорганические наполнители и носители.

Композиции согласно изобретению не нуждаются в сильнощелочных модифицирующих агентах, пеногасителях, антикоррозионных и выделяющих хлор добавках. Соответственно, эти композиции безопаснее в использовании и их избыток безвреден для окружения. При использовании композиция согласно изобретению способна очищать загрязненное обрабатываемое пищевые продукты оборудование так же или лучше, чем существующие обычные хлорированные сильнощелочные моющие средства.

Мы также нашли окисляющие дезинфицирующие агенты, которые будучи использованы для завершающей дезинфицирующей промывки поверхностей, предварительно очищенных и сполоснутых в соответствии с процедурой очистки, проявляют неожиданно сильное дезактивирующее воздействие на остаточные ферменты.

Кроме того, мы нашли предпочтительные способы очистки содержащих протеины узлов обработки пищевых продуктов. Согласно изобретению, предпочтительные способы предусматривают контакт узлов обработки пищевых продуктов, содержащих хотя бы минимальную пленку, оставшуюся от протеинсодержащего пищевого продукта, с моющей композицией, содержащей, согласно изобретению, протеазу.

При желании, перед обработкой обрабатываемой пищевой продукт поверхности моющим средством, узел может быть подвергнут предварительной промывке водной промывающей композицией для удаления основной массы пищевого загрязнения. Протеиновый остаток на узле обработки пищевых продуктов находится в контакте с моющим средством в течение времени, достаточного для удаления протеиновой пленки. Любой остаток фермента протеазы на поверхностях узла обработки пищевых продуктов или вообще внутри узла может быть денатурирован многими способами. Узел обработки пищевых продуктов может быть прогрет с помощью какого-либо источника тепла - пара, горячей воды и т. д. при температуре, превышающей температуру денатурации фермента. Обычно требуется температура в пределах от 60 до 90°C, предпочтительно от 60 до 80°C. Кроме того, остаточный фермент протеаза в узле обработки пищевых продуктов может быть денатурирован с помощью высоких pH. Для денатурации фермента обычно бывает достаточно pH выше 10, предпочтительно выше 11 (щелочная среда) или ниже 5, предпочтительно ниже 4 (кислотная среда). В дополнение к этому, протеазу можно денатурировать, подвергая остатки воздействию окислителя. Многие из известных окислителей могут быть использованы также как приемлемые для пищевых продуктов дезинфектанты; в их число входят водная перекись водорода, водные озонсодержащие композиции, водные содержащие пероксикислоты композиции, в которых пероксикислотами являются C₁₋₂₄ монокарбон- или дикарбонные. Кроме того, для денатурирования фермента при соблюдении соответствующих процедур могут быть использованы гипохлорит, иодофоры и интергалогенные комплексы (ICl, ClBr и т. п.).

Денатурированные ферменты, остающиеся с системе после денатурации, почти или полностью безвредны для любого протеинового пищевого продукта. Качество продукта не изменяется. Денатурирование предпочтительно проводить после чистки оборудования, обрабатывающего молоко и молочные продукты, пиво и другие продукты брожения солода, пудинги, супы, йогурт или другие жидкие, сгущенные или полутвердые протеинсодержащие пищевые продукты.

Таким образом, в основу изобретения положена задача:

- дать пищевой промышленности и технологиям, для которых важно соблюдение гигиены окружающей среды, слабощелочные, нехлорированные моющие средства, альтернативные существующим;
- удовлетворить потребность в коммерчески доступных экономически выгодных, удобных в использовании и менее вредных для окружающей среды моющих средствах;

- внедрить и определить область применения семейства указанных моющих средств в различных физических формах и в виде различных композиций для широкого спектра разновидностей пищевых загрязнений и параметров процедур очистки и

- устранить препятствия использованию моющих ферментов при очистке обрабатываемого пищевые продукты оборудования и среды производства, где недопустимо присутствие остатков фермента, путем использования процедур, совмещающих очистку и дезинфицирование и обеспечивающих полную дезактивацию фермента перед контактом с пищевым продуктом.

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

На фиг.2 представлено удаление загрязняющей протеиновой пленки.

Изобретение включает разводимую или растворяемую перед использованием композицию, обладающую исключительными моющими свойствами при использовании для чистки поверхностей оборудования, загрязненных пищевыми остатками, и особенно эффективную при удалении стойких протеиновых пленок. Предпочтительные воплощения изобретения обеспечивают очищающее действие, превосходящее действие

обычных сильнощелочных хлорсодержащих моющих средств. Изобретение, в общем, включает составы с низким пенообразованием, не содержащие гидроксидов щелочных металлов или источника активного хлора и содержащие:

1. фермент или смесь ферментов;
2. систему стабилизации фермента;
3. ПАВ или смесь ПАВ;
4. слабощелочной модифицирующий агент или смесь таких агентов;
5. умягчающий воду агент или смесь таких агентов;
6. воду и
7. произвольно выбранные активаторы.

Изобретение включает также концентрированные композиции, которые после диспергирования, растворения и необходимого разведения водой образуют предпочтительные композиции, готовые к использованию. Концентраты могут быть в форме жидкости или эмульсии, твердого вещества, таблеток или капсул, порошка или частиц, геля или пасты, суспензии или ила.

Далее, изобретение включает концентрированные чистящие составы, состоящие из одного продукта или двух наборов продуктов, которые смешивают в необходимой пропорции.

Предпочтительным воплощением концентрата согласно изобретению является набор из двух частей, содержащих моющие компоненты следующих составов:

1. концентрированный жидкий продукт, содержащий:
 - а. фермент или смесь ферментов;
 - б. систему стабилизации ферментов;
 - в. ПАВ или смесь ПАВ;
 - г. гидротроп, или растворитель, или их смесь;
 - д. воду.
2. сопутствующий второй концентрированный жидкий продукт, содержащий:
 - а. слабощелочной модифицирующий агент или смесь таких агентов;
 - б. умягчающий воду агент или смесь таких агентов;
 - в. воду.

Моющий раствор готовят к употреблению, смешивая порции каждого из концентратов с водой таким образом, что количество первого жидкого концентрата составляет примерно от 0,001 до 1%, предпочтительно примерно от 0,02% (200 млн⁻¹) до примерно 0,10% (1000 млн⁻¹), а количество второго примерно от 0,02% (200 млн⁻¹) до примерно 0,1% (1000 млн⁻¹). Совокупная концентрация обоих продуктов должна составлять примерно от 0,01% до 2,0%, предпочтительно от примерно от 0,04% (400 млн⁻¹) до примерно 0,20% (2000 млн⁻¹).

Совокупная смесь должна иметь pH в пределах примерно от 7,5 до примерно 11,5.

I. 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 или сопряженные ферменты, вырабатываемые живыми организмами и работающие 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 поверхностно-активными чистящими средствами.

Как разложение, так и модификация остаточных загрязнений улучшают смываемость, уменьшая физикохимические силы, связывающие загрязнение с очищаемой поверхностью, т. е. загрязнение становится более растворимым в воде.

Как известно специалистам, ферментами называют простые протеины, если для катализа требуется только их протеиновая структура. Ферменты определяют как сопряженные протеины в случаях, когда они активны лишь при наличии непротеинового компонента, называемого кофактором и являющегося металлом или органической биомолекулой, часто называемой коферментом. Кофакторы не участвуют в ферментном катализе. Скорее, их роль заключается в поддержании активности фермента. 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 сильными катализаторами. На практике очень малые их количества могут ускорить разложение или модификацию загрязнения без их поглощения. Ферменты также обладают избирательностью к субстрату (загрязнению), определяющей диапазон их каталитического действия. Некоторые ферменты способны взаимодействовать с молекулами только одного конкретного субстрата (абсолютная избирательность), тогда как другие имеют широкую избирательность и могут катализировать 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. Образовывать связь 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 вступают в связь, но не в последующую реакцию, могут оказать как

положительное, так и отрицательное влияние на протекание реакции с участием фермента. Например, нереагирующие вещества, называемые ингибиторами, могут подавить активность фермента.

Ферменты, разлагающие или преобразующие один или более типов загрязнений, т. е. способствующие удалению загрязнений с очищаемых поверхностей, могут быть сгруппированы в шесть главных классов соответственно типам химических реакций, которые они могут катализировать в процессе разложения и преобразования. Этими классами являются: (1) оксидо-редуктазы, (2) трансферазы, (3) гидролазы, (4) лиазы, (5) изомеразы и (6) лигазы.

Несколько ферментов могут принадлежать более, чем одному классу. См. "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, таким образом 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, вступая с ним в реакцию, и, в основном, вызывают разложение или разрушение остаточного загрязнения. На практике разрушение загрязнения при применении ПАВ особенно важно, так как связь загрязнения с поверхностью ослабевает и его легче удалить или смыть. 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, протеины и родственные вещества - обычно такие протеиновые комплексы, как казеин, который содержит в качестве составных частей протеина углеводы (гликогруппу) и фосфор, и существует в виде отдельных глобул, связанных фосфатом кальция, или как молочный глобулин, который можно рассматривать как протеин, и липидные "сэндвичи", содержащие глобулярные мембраны молочного жира. Таким образом, протеазы расщепляют присутствующие в остаточных загрязнениях сложные макромолекулярные протеиновые структуры на более простые короткие молекулярные цепи, которые по отдельности легче десорбировать с поверхности, солиubilизировать или удалить моющим раствором, содержащим указанные протеазы.

Протеазы, представляющие подкласс гидролаз, подразделяют на три четко выделенные подгруппы по pH-оптимуму (т. е. значениям pH при которых активность фермента оптимальна). Это щелочная, нейтральная и кислотная протеазы. Эти протеазы могут быть растительными, животными или полученными из микроорганизмов, 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 разновидности этих ферментов. Как близкие по структуре разновидности ферментов сюда включены также протеолитические ферменты, производимые химически или генетически модифицированными мутантами. Эти щелочные протеазы не могут быть подавлены ни металлическими хелатообразующими агентами (секвестрантами), ни тиоловыми ядами, и не могут быть активированы ни ионами металла, ни восстановителями. Все они обладают сравнительно широкой избирательностью к субстратам, могут быть подавлены диизопропилфторфосфатом, представляют собой эндопептидазы, обычно имеют молекулярную массу в пределах от 20 000 до 40 000 и активны при pH от 6 до 12 и температуре в пределах примерно от 20°C до примерно 80°C.

Примерами коммерческих щелочных протеаз являются Alcalase[®], Savinase[®] и Esperase[®] производства NONo Industri AS, Denmark; Esperase[®] производства Genencor International; Maxacal[®], Maxapem[®] и Maxatase[®] производства Gist-Brocage International NV, Netherlands; Optimase[®] и Opticlean[®] производства Solvay Enzymes, USA и т. д.

Коммерческие щелочные протеазы поставляют в жидком виде или высушенными, как сырые водные растворы или в ассортименте очищенных, обработанных разновидностей или смесей. 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 производства 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 применения, включая физическую форму продукта, pH, температуру и типы загрязнений, подлежащих разложению или преобразованию. Фермент можно выбирать по оптимальной активности и стабильности для каждого сочетания условий применения. Например, Purafect[®] - щелочная протеаза, которую предпочтительно применять 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 содержание в композиции коммерческой щелочной протеазы, присутствующей в разбавленном готовом к употреблению растворе находится в пределах примерно от 0,001% (10 млн⁻¹) по массе до примерно 0,02% (200 млн⁻¹).

Хотя процентное содержание коммерческой щелочной протеазы по массе удобно задавать при

производстве воплощений изобретения, отклонения в коммерческих концентратах протеазы и влияние среды на активность протеазы обуславливают потребность в более точных аналитических способах количественного анализа на протеазу, необходимых для количественной оценки активности фермента и их 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 КЕНП (килоединицы новопротеазы), которые представляют единицы активности, используемые в азоказеиновом методе анализа, хорошо известном специалистам. Азоказеиновая процедура 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 ссылкой.

В предпочтительном воплощении изобретения активность протеаз в готовом растворе находится в пределах примерно от 1×10^{-5} КЕНП/г до примерно 4×10^{-3} КЕНП/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, в изобретении могут быть использованы другие хорошо известные ферменты. Изобретение включает такие другие гидролазы, как эстеразы, карбоксилазы и т. п., а также другие классы ферментов.

Для повышения устойчивости фермент или смесь ферментов могут быть введены в различные неожиданные воплощения изобретения с покрытием, либо в форме капсул, агломератов, глобул или марумеров.

II. Стабилизация фермента

Стабилизирующий состав для фермента согласно изобретению представляет собой модификацию состава по патентам США 4238345 от 9.12.80 и 4243543 от 6.06.81, которые включены сюда ссылкой.

Наиболее предпочтительный стабилизирующий состав согласно изобретению состоит из растворимого метабисульфита, такого гликоля, как пропиленгликоль, и такого алканоламинового соединения, как триэтаноламин. Содержание этого полного стабилизирующего состава, предназначенного для поддержания активности фермента в воплощении, предусматривающем две части и два концентрата, обычно составляет по массе примерно от 0,5% до примерно 30% от полной массы ферментизированной композиции. В полном количестве входящего в композицию стабилизирующего состава 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%. Этот стабилизирующий состав стабилизирует ферменты в водных композициях, состоящих из воды, составляющей по массе примерно от 20% до примерно 90% (там же). Представляется очевидным, что этот стабилизирующий фермент состав будет в определенной мере обладать стабилизирующим фермент действием 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 добавление предпочтительного стабилизирующего состава оказывает положительное влияние на чистящую способность щелочной протеазы, т. е. облегчает удаление протеиновой пленки разведенными до готовности растворами. Ни одна из публикаций не указывает или предполагает, что стабилизирующий фермент состав, первоначально предназначенный для поддержания активности фермента в концентрате при хранении, способен повысить активность фермента или действовать совместно с ним, улучшая этим чистящую способность разведенного до готовности моющего раствора.

Более того, ни одна из публикаций не указывает или предполагает, что такой стабилизирующий фермент состав способен проявлять такое сильное синергическое положительное воздействие при высокой температуре, в обычных условиях разрушающей ферменты или делающей их термолабильными.

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

III. ПАВ

ПАВ или смеси ПАВ согласно изобретению могут быть выбраны из растворимых или диспергируемых в воде неионогенных, семиполярных неионогенных, анионоактивных, катионоактивных, амфотерных или цвиттерионных поверхностно активных агентов или их сочетаний.

Выбор конкретного ПАВ или смеси ПАВ для использования в продуктах по способу согласно изобретению зависит от конечных характеристик, включая способ изготовления, физическую форму продукта, pH и температуры использования, пенообразования и типа загрязнения.

ПАВ 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. Следует соблюдать осторожность при использовании катионоактивных ПАВ, ибо, по имеющимся сведениям, они снижают эффективность фермента.

Предпочтительные ПАВ согласно изобретению следует выбирать из неионогенных и анионоактивных разновидностей поверхностно активных агентов или смесей каждого типа или обоих типов.

В продаже имеется широкий выбор различных неионогенных и анионоактивных 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 анионоактивное и катионоактивное поведение ионов, отличающее их от классических амфотерных соединений.

Специалисту в данной области понятно, что включение катионоактивных, или 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 в бактерицидных составах, или для предотвращения коррозии и т. д.

Наиболее предпочтительные составы ПАВ согласно изобретению выбраны из неионогенных и анионоактивных 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 смесей, применяемые для обычных концентратов и необходимые для обеспечения эксплуатационных параметров моющих композиций и процедур очистки, сами по себе были низкопенными. 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 и высокопенных анионоактивными агентами, если результирующее пенообразование при нормальных условиях применения остается низким. Таким образом, рамки изобретения не исключают разумного использования высокопенных неионогенных и анионоактивных агентов.

Особенно предпочтительные воплощения изобретения в виде концентратов предназначены для использования в 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 такой уровень пенообразования, который 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, т. е. 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 ПАВ удалять массовые загрязнения с поверхностей оборудования и суспендировать их в моющем растворе играет в изобретении важную роль. Суспендирование загрязнений является таким же важным свойством ПАВ, как их удаление, поскольку предотвращает повторное отложение загрязнений на очищенных поверхностях вследствие рециркуляции и необходимость вновь ее удалять, экономя моющий раствор, что позволяет повторно использовать ПАВ в нескольких циклах очистки.

В общем, концентрация ПАВ или их смесей в разбавленном до готовности к употреблению растворе 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), более предпочтительно примерно от 0,008% (80 млн⁻¹) до примерно 0,05% (500 млн⁻¹).

Содержание ПАВ или их смесей 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, можно найти в патенте США 3664961 от 23.05.72, включенном сюда ссылкой. 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 приготавливают конденсацией органического алифатического, алкилароматического или полиоксиалкиленового гидрофобного соединения совместно с гидрофильным алкиленоксидным компонентом, в качестве которого на практике обычно берут этиленоксид или продукт его пол и гидратации полиэтиленгликоль. Практически любое гидрофобное соединение, имеющее гидроксильную, карбоновую, amino- или амидогруппу с реакционноспособным атомом водорода, может быть конденсировано с этиленоксидом или его полигидратационными продуктами присоединения, или его смесями с такими алкоксиленами, как пропиленоксид, с образованием в результате неионогенного поверхностно активного агента.

Длину гидрофильного полиоксиалкиленового компонента, сконденсированного с любым 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, полученные на основе пропиленгликоля, этиленгликоля, глицерина, триметилпропана и этилендиамина, как инициаторов реакционноспособного водородного соединения. Примерами полимерных соединений, получаемых последовательными пропосилированием и этосилированием инициатора, являются имеющиеся в продаже 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, которые составляют от примерно 10% до примерно 80% длины полной молекулы.

Соединения Tetronic® в виде тетрафункциональных блок-сополимеров получены последовательным добавлением пропиленоксида и этиленоксида к этилендиамину. Молекулярная масса гидротипа пропиленоксида составляет от примерно 500 до примерно 7000. Затем был добавлен гидрофил - этиленоксид в количестве от примерно 10% до примерно 80% от массы молекулы.

2. Продукты конденсации одного моля алкилфенола, в которых линейная или разветвленная алкильная цепь, или одиночная или двойная алкильные составляющие содержат от примерно 8 до примерно 18 атомов углерода, с этиленоксидом в количестве от примерно 3 до примерно 50 молей. Алкил может быть представлен, например, диизобутиленом, диамиллом, олигоиме-ризованным пропиленом, изооктилом, нонилом и динилом. Примерами таких соединений служат имеющиеся в продаже Igepal® (Rhone-Poulenc) и Triton® (Union Carbide).

3. Продукты конденсации одного моля насыщенного или ненасыщенного с линейной или разветвленной цепью спирта, имеющего от примерно 6 до примерно 24 атомов углерода, с этиленоксидом в количестве от примерно 3 до примерно 50 молей. Спиртовой компонент может состоять из спирта или смеси спиртов, имеющих вышеуказанное количество атомов углерода. Примерами подобных ПАВ являются имеющиеся в продаже Noedol® производства Shell Chemical Co. и Alphonic® производства Vista Chemical Co.

4. Продукты конденсирования одного моля насыщенной или ненасыщенной с линейной или разветвленной цепью карбоновой кислоты, имеющей примерно от 8 до примерно 18 атомов углерода, с этиленоксидом в количестве примерно от 6 до примерно 50 молей. Кислотный компонент может состоять из кислоты или смеси кислот, имеющих вышеуказанное количество атомов углерода. Примерами таких соединений являются имеющиеся в продаже Nopalcol® производства Henkel Corporation и Lipopeg® производства Lipo Chemicals, Inc.

В дополнение к этосилированным карбоновым кислотам, обычно называемым сложными эфирами полиэтиленгликоля, другие сложные эфиры алкановых кислот, получаемые реакцией с глицеридами, глицерином и полигидридными (сахаридными или сорбит/сорбитольными) спиртами, также могут найти применение в специальных воплощениях изобретения, в частности, в качестве непрямых пищевых добавок. Все эти эфирные компоненты имеют в молекулах один или более водородных атомов в позициях, которые делают возможными 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 алкоксиллированные неионогены с низким пенообразованием, хотя в рамках изобретения могут быть использованы другие, более высокопенистые алкоксиллированные неионогены, вместе с низкопенистыми агентами, обеспечивающими контролируемую пенообразующую способность смеси и моющей композиции в целом. Примерами неионогенных низкопенистых ПАВ являются:

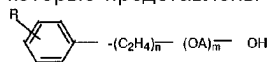
5. Соединения из (1), модифицированные, в основном, реверсированные, добавлением этиленоксида к этиленгликолю для получения гидрофила требуемой молекулярной массы и затем добавлением пропиленоксида, чтобы получить гидрофобные концевые блоки. Гидрофобная часть молекулы имеет молекулярную массу примерно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

Аналогично этому BASF Corp. производит ПАВ Tetraonic® R 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 (1) - (4), которые с целью уменьшения пенообразования модифицированы блокированием концевой гидроксильной группы или групп (или многофункциональных компонентов) путем реакции с такими малыми гидрофобными молекулами, как пропиленоксид, бутиленоксид, бензил-хлорид, 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 низкопенистых ПАВ служат: алкилфеноксиполиэтоксиспирт (патент США 2903486, выданный 8.09.59 и включенный сюда ссылкой), которые представлены формулой



в которой

R - алкильная группа с 8 - 9 атомами углерода;

A - алкиленовая цепь из 3 - 4 атомов углерода;

n - целое число, от 7 до 16;

m - целое, от 1 до 10;

конденсаты полиалкиленгликоля (патент США 3048548, выданный 7.08.62 и включенный сюда ссылкой), имеющие чередующиеся гидрофильные оксиэтиленовые и гидрофобные оксипропиленовые цепи, причем молекулярные массы концевых гидрофобных цепей, средней гидрофобной части и гидрофильных связей составляют каждая около одной трети молекулярной массы конденсата;

пеногасящие неионогенные ПАВ (патент США 3382178 от 7.05.68, включенный сюда ссылкой) формулы $Z[(OR)_nOH]_z$, где Z - алкоксилированный компонент, R - радикал, полученный из алкалоксида, который может представлять собой этилен и пропилен, n - целое число, например от 10 до 2000 или более, а z - целое число, определяемое количеством оксиалкилированных групп;

сопряженные полиоксиалкиленовые соединения (патент США 2677700 от 4.05.54, включенный сюда ссылкой) формулы $Y(C_3H_6O)_n(C_2H_4O)_mH$, где Y - остаток органического соединения, имеющий примерно от 1 до 6 атомов углерода и один реакционноспособный атом водорода, n имеет среднее значение 6, 4, определяемое количеством гидроксильных групп, а m имеет значение, при котором оксиэтиленовая часть составляет примерно от 10% до примерно 90% молекулярной массы молекулы;

сопряженные полиоксиалкиленовые соединения (патент США 2674619 от 6.04.54, включенный сюда ссылкой) формулы $Y[(C_3H_6O)_n(C_2H_4O)_mH]_x$, где Y - остаток органического соединения, имеющий примерно от 2 до 6 атомов углерода и x реакционноспособных атомов водорода, X имеет значение, по меньшей мере, около 2, n имеет такое значение, что молекулярная масса полиоксипропиленовой гидрофобной основы равна, по меньшей мере, около 900, а m имеет значение, при котором содержание оксиэтилена составляет примерно от 10% до примерно 90% молекулярной массы молекулы. Соединения, удовлетворяющие определению Y, включают, например, пропиленгликоль, глицерин, пентаэритрит, триметилпропан, этилендиамин и т. п. Оксипропиленовые цепи обычно содержат, хотя могут не содержать, небольшие количества этиленоксида, а оксиэтиленовые цепи могут преимущественно содержать, хотя и не обязательно, небольшие количества пропиленоксида.

Дополнительные сопряженные полиоксиалкиленовые 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, x имеет значение 1 или 2, n имеет такое значение, что молекулярная масса полиоксиэтиленовой части равна, по меньшей мере, около 44, а m имеет значение, при котором содержание оксипропиленовых цепей составляет примерно от 10% до примерно 90% молекулярной массы молекулы. В любом случае оксипропиленовые цепи обычно содержат, хотя могут не содержать, небольшие количества этиленоксида, а оксиэтиленовые цепи преимущественно содержат, хотя и не обязательно, небольшие количества пропиленоксида.

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

Примеры особенно предпочтительных коммерческих ПАВ:

Таблица II.

Общая структура

Примеры

5	AP-(EO) _x -(PO) _y H	Triton® CF-21 C ₈ P(EO) _{9,5} (PO) ₅ H
	Спирт-(EO) _x -(PO) _y H	Sulphonic® JL-80X C ₉₋₁₁ (EO) ₉ (PO) ₁₋₂ H
	Спирт-(PO) _x -(EO) _y H	Poly-Tergent® SL-42 C ₈₋₁₀ (PO) ₃ (EO) ₅ H
10	Спирт-(PO) _x -(EO) _y -(PO) ₂ H	Poly-Tergent® SLF-18 C ₈₋₁₀ (PO) ₁₆₋₁₇ (EO) ₁₂ (PO) ₁₋₂ H
	Спирт-(PO) _x -(EO) _y -бензил	Triton® DF-12 C ₈₋₁₀ (PO) ₂ (EO) ₁₃ -бензил
	Спирт-(EO) _x -(BuO) _y H	Plurafac® LF-221 C ₉₋₁₂ (EO) _{9,5} (BuO) ₁₋₂
15	Спирт-(EO) _x -алкил	Dehypon® Lt-104 C ₁₆₋₁₈ (EO) ₁₂ CH ₂ OC ₄ H ₉
	Спирт-(EO) _x -бензил	Triton® DF-18 C ₁₄₋₁₆ (EO) ₁₆ -бензил

а - ЯМР анализ

AP - алкилфенокси

EO- этиленоксид

PO - пропиленоксид

BuO - бутиленоксид

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

Surfonic® - торговое название компании Texaco Chemical Co.

Poly-Tergent® - торговое название компании Olin Corporation

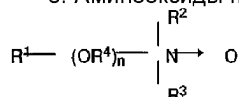
Plurafac® - торговое название компании BASF Corporation

Dehypon® - торговое название компании Henkel Corporation

Семиполярные ПАВ

Еще один класс неионогенных ПАВ, пригодных для использования в изобретении, образуют неионогенные поверхностно активные агенты семиполярного типа. Вообще говоря, семиполярные неионогены представляют собой высокопенистые стабилизаторы пены, что ограничивает их применение для безразборной мойки. Тем не менее, семиполярные неионогенные ПАВ могут быть использованы в композиционных воплощениях изобретения, предназначенных для высокопенистой чистки, например для чистки наружных поверхностей, когда используемые моющие растворы наносят на поверхности в виде пены. Семиполярные неионогенные ПАВ включают аминоксиды, фосфиноксиды, сульфоксиды и их алкоксиллированные производные.

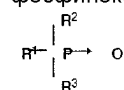
8. Аминоксиды представляют третичные аминоксиды формулы



в которой, как обычно, стрелкой представлена семиполярная связь, а R¹, R² и R³ могут быть алифатическими, ароматическими, алициклическими группами или их сочетаниями. Обычно в аминоксидах для моющих средств R¹ - алкильный радикал, содержащий примерно от 8 до примерно 24 атомов углерода, R² и R³ выбраны из группы, состоящей из алкила или гид-роксипропила, имеющих 1 - 3 атома углерода, и их смесей, R⁴ - щелочная или гидроксипропиленовая 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 толловых алкилди-(низкомолекулярный алкил)аминоксидов, конкретными примерами которых являются додецилдиметиламинооксид, тридецилдиметиламинооксид, тетрадецилдиметиламинооксид, пентадецилдиметиламинооксид, гексадецилдиметиламинооксид, гептадецилдиметиламинооксид, октадецилдиметиламинооксид, додецилпропиламинооксид, тетрадецилпропиламинооксид, гексадецилпропиламинооксид, тетрадецилди-бутиламинооксид, октадецилдибутиламинооксид, бис(2-гидроксиэтил)додециламинооксид, бис(2-гидроксиэтил)-3-додекокси-1-гидроксипропиламинооксид, диметил-(2-гидроксидодецил)аминооксид, 3,6,9-триоктадецилдиметиламинооксид и 3-додекокси-2-гидроксипропилди-(2-гидроксиэтил)аминооксид.

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



в которой, как обычно, стрелкой представлена семиполярная связь, а

R¹ - алкильный, алкенильный или гидроксипропиленовый компонент, содержащий в цепи примерно от 10 до примерно 24 атомов углерода, R² и R³ представляют собой алкильные компоненты, независимо выбранные из алкильных или гидроксипропиленовых групп, содержащих от 1 до 3 атомов углерода. Примерами пригодных для

использования фосфиноксидов являются диметилдецилфосфиноксид, диметилтетрадецилфосфиноксид, метилэтилтетра-децилфосфиноксид, диметилгексадецилфосфиноксид, диэтил-2-гидроксиоктилдецилфос-финоксид, бис(2-гидроксиэтил)додецилфосфиноксид и бис(гидрокси метил)тет-радецилфосфиноксид.

Семиполярные неионогенные ПАВ, используемые здесь, включают, кроме того, водорастворимые сульфоксидные соединения, имеющие структуру:



в которой, как обычно, стрелкой представлена семиполярная связь, а

R^1 - алкильный, алкенильный или гидроксиалкильный компонент, содержащий 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 - алкильный компонент, состоящий из алкильных или гидроксиалкильных групп, содержащих от 1 до 3 атомов углерода.

Полезными примерами таких сульфоксидов являются додецилметил-сульфоксид, 3-гидрокситридецилметилсульфоксид, 3-метокситридецилметил-сульфоксид, 3-гидрокси-4-додекоксибутилметилсульфоксид,

Анионоактивные ПАВ

В изобретении могут быть использованы также поверхностно активные вещества, классифицируемые как анионоактивные из-за отрицательного заряда гидрофоба, или ПАВ, в которых гидрофобный компонент не несет заряда, если pH не повышено до нейтрального или выше (т. е. pH карбоновых кислот). Анионоактивные ПАВ содержат карбоксильные, сульфонатные, сульфатные и фосфатные группы, являющиеся полярными (гидрофильными) группами, повышающими растворимость. Из катионов (противоионов), связанных 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, анионоактивные агенты являются хорошими добавками к моющим композициям, предназначенным для тяжелых условий. Обычно, однако, анионоактивным агентам свойственно высокое пенообразование, что ограничивает их применение в чистом виде или при высоких концентрациях в чистящих составах для безразборной мойки, требующей жесткого контроля пенообразования. Тем не менее, анионоактивные агенты являются полезными добавками к предпочтительным композициям согласно изобретению; при низких концентрациях или в сочетании с низкопенистым неионогенным, или пеногасящим агентом они могут быть использованы для безразборной мойки и в других случаях, требующих контроля пенообразования; при высоких концентрациях они полезны в моющих композициях, предназначенных для получения высокопенистых моющих растворов. Очевидно, что анионоактивные ПАВ представляют собой предпочтительные ингредиенты для различных воплощений изобретения, обеспечивающих создание и использование пены, например, прилипающей пены для чистки наружных поверхностей.

Далее, анионоактивные поверхностно активные соединения можно использовать для придания композиции специальных химических или физических свойств (помимо моющих). Анионоактивные агенты могут выступать в качестве гелеобразующих агентов или как компоненты гелеобразующих и загущающих смесей. Они хорошо повышают растворимость и могут быть использованы для получения гидротропного эффекта и предотвращения замутнения, а также могут служить отвердителями в твердых композициях согласно изобретению и т. д.

Большинство крупнообъемных коммерческих анионоактивных ПАВ можно разделить на пять главных химических классов и дополнительные подклассы (см. "Surfactant Encyclopedia", Cosmetics & Toiletries, Vol. 104 (2), 71 - 86 (1989), включенную сюда ссылкой).

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. Эфиры карбоновых кислот В. Эфиры (и соли) фосфорной кислоты

Г. Сульфоновые кислоты (и соли)

1. Ацилизетионаты

2. Алкиларилсульфонаты

3. Алкилсульфонаты

4. Сульфосукцинаты

Д. Эфиры (и соли) серной кислоты

1. Алкильные сульфозэфиры

2. Алкилсульфаты

Следует заметить, что некоторые из этих анионоактивных 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 моноядерных ароматических сульфонатов, как алкил бензол сульфонаты, имеющие в линейной или разветвленной алкильной цепи примерно от 5 до 18 атомов углерода, например, соли алкилбензол- или алкилтолуол-, ксилол-, кумол- и фенол-; алкил нафталин-, диамилнафталин-, динонилнафталинсульфоновых кислот и их алкоксилированных производных. Другими анионоактивными моющими веществами являются олефинсульфонаты, включая длинноцепные алкенсульфонаты и гидроксилалкансульфонаты или смеси алкенсульфонатов и гидроксилалкансульфонатов. Сюда могут быть включены также алкил сульфаты, алкилполи(этиленокси)сульфоэфиры или такие ароматические поли(этиленокси)сульфаты, как сульфаты или продукты конденсации этилен-ноксида и нонилфенола, обычно имеющие в молекуле от 1 до 6 оксиэтиленовых групп. Соль удобно выбирать в зависимости от требований к конкретному составу.

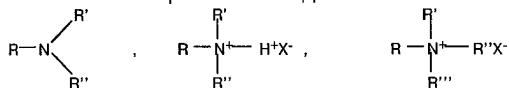
Наиболее предпочтительными анионоактивными ПАВ для наиболее предпочтительных воплощений изобретения являются моно- и/или ди-(С₆-14)алкилдифенилоксид моно- и/или дисульфонаты щелочных металлов, производимые Dow Chemical, например DOWFAX® 2A-1 и DOWFAX® C6L.

Катионоактивные ПАВ

ПАВ классифицируют как катионоактивные, если заряд гидротропной части молекулы положителен или эта часть не несет заряда, когда pH не понижен до нейтрального или ниже (например, алкиламины). Теоретически катионоактивные ПАВ могут быть синтезированы из любого сочетания элементов, содержащих "ониевую" структуру R_nX⁺Y⁻, и могут включать помимо азотистых (аммоний) и такие неазотистые соединения, как соединения фосфора (фосфоний) и серы (сульфоний). На практике среди катионоактивных ПАВ преобладают азотсодержащие соединения, возможно, потому, что последовательность операций синтеза азотистых катионитов проста и прямолинейна и дает высокий выход продукта, т. е. они более дешевы.

К катионоактивным ПАВ относятся соединения, содержащие по меньшей мере одну длинную углеродную цепную гидрофобную группу и, по меньшей мере, один положительный ион азота. Длинноцепная углеродная группа может быть присоединена к атому азота простым замещением или, что предпочтительнее, косвенно, через мостиковые связи между функциональными группами в так называемых разорванных алкиламинах и амидоaminaх, что повышает гидрофильность молекулы и, следовательно, диспергируемость и растворимость в воде, и облегчает повышение водорастворимости сопутствующих смесей ПАВ. Водорастворимость можно повысить, вводя дополнительно первичные, вторичные или третичные аминогруппы или кватернизируя аминоазот низкомолекулярными алкильными группами. Далее, азот может быть элементом разветвленного или линейного цепного компонента с разными степенями ненасыщенности, либо насыщенного или ненасыщенного гетероциклического кольца. В дополнение к этому, катионоактивные ПАВ могут иметь комплексные связи, содержащие более, чем один катион азота.

Поверхностно активные соединения, относящиеся к классам аминоксидов, амфотерных и цвиттерсионных, сами по себе являются катионами в растворах с pH от почти нейтрального до кислотного и перекрывают классификацию ПАВ. Полиоксизтилированные катионоактивные ПАВ ведут себя как неионогенные ПАВ в щелочных растворах и как катионоактивные ПАВ в кислотных. Простейшие катионоактивные 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 практическое применимы только соли аминов и четвертичные аммониевые соединения, ибо они водорастворимы.

11. Большинство крупнотоннажных коммерчески доступных катионоактивных ПАВ можно разделить на четыре главных класса и дополнительные подгруппы (см. "Surfactant Encyclopedia", Cosmetics & Toiletries, Vol. 104 (2), 86 - 96 (1989), включенную сюда ссылкой).

А. Алкиламины (и соли)

Б. Алкилимидазолины

В. Этоксильированные амины

Г. Четвертичные соли

1. Алкилбензилдиметиламмония

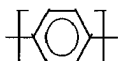
2. Алкилбензола

3. Гетероциклического аммония

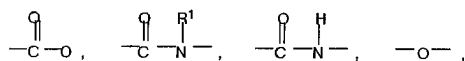
4. Тетраалкиламмония

Согласно изобретению, катиониты представляют специализированные ПАВ, предназначенные выполнять конкретное, например, моющее действие в композициях, используемых при pH ниже нейтрального, бактерицидное, загущающее и гелеобразующее действие в сочетании с другими агентами и т. д.

Катионоактивные ПАВ, используемые в композициях согласно изобретению, имеют формулу R_m¹R_x²Y_LZ, где каждый из R представляет органическую группу, содержащую линейный или разветвленный алкил или алкенил, произвольно замещенный фенолом или гидроксильной группой в количестве до трех и произвольно разделенный (в количестве до 4) структурами, выбранными из группы:



5



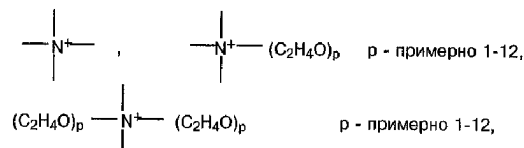
10



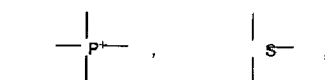
15

и их изомеров и смесей, которые содержат примерно от 8 до 22 атомов углерода. В дополнение к этому группы R^1 могут иметь до 12 этоксигрупп, а m имеет значение от 1 до 3. Если $m = 2$, то не более, чем одна группа R^1 может иметь 16 или более атомов углерода, или более 12 таких атомов, если $m = 3$. Каждая R^2 представляет алкил или гидроксиалкил, содержащий от 1 до 4 атомов углерода, или бензил, причем в молекуле бензилом может быть не более, чем одна R^2 , x имеет значение от 0 до 11, предпочтительно от 0 до 6. Оставшиеся углеродные позиции в группе Y заполнены водородом. Y выбран из группы структур (не ограниченной указанным списком):

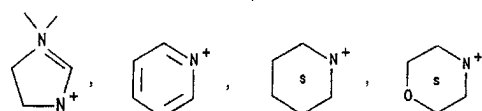
20



25



30



и их смесей.

35

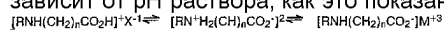
L имеет значение 1 или 2, причем группы Y разделены компонентом, выбранным из аналогов R^1 и R^2 (предпочтительно алкилена или алкенилена), имеющих от 1 до примерно 22 атомов углерода и, в случае, когда $L = 2$, две свободные единичные углеродные связи. Z^- - такой водорастворимый анион, как галогенид,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

Амфотерные ПАВ

40

Амфотерные ПАВ содержат как щелочную, так и кислотную гидрофильные группы, а также органическую гидрофобную группы. Эти ионные группы могут быть анионоактивными или катионоактивными группами, описанными в предыдущих разделах. Основной азот и кислотная карбоксильная группа являются главными функциональными группами, хотя в некоторых немногочисленных структурах отрицательный заряд создают сульфонаты, сульфаты, фосфонаты или фосфаты. ПАВ называют амфотерными, если заряд гидрофоба зависит от pH раствора, как это показано:

45



где X^- представляет анион, а M^+ катион.

50

В общих чертах амфотерные ПАВ можно описать как производные алифатических вторичных и третичных аминов, в которых алифатический радикал может быть линейным или разветвленным, причем один из алифатических заместителей содержит примерно от 8 до 18 атомов углерода и еще один содержит повышающую водорастворимость анионоактивную группу, например, карбокси-, сульфо-, сульфате-, фосфато- или фосфогруппу. Ам-фотерные ПАВ делят на два главных класса (см. "Surfactant Encyclopedia", Cosmetics & Toiletries, Vol. 104 (2) 69 - 71 (1989)):

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

Б. N-алкиламиноокислоты (и соли)

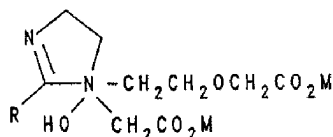
55

2-алкилгидроксиэтилимидазолин синтезируют конденсированием и замыканием в кольцо длинной цепи карбоновой кислоты (или производной) диалкилэтилендиамином. Коммерческие амфотерные ПАВ производят последовательными гидролизом и разрыванием 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.

60

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

65



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 амфотеритами - производными имидазолина являются, например, какаоамфопропионат, какаоамфокарбок-сипропионат, какаоамфоглицинат, какаоамфокарбоксиглицинат, какаоамфо-пропилсульфонат и какаоамфокарбоксипропионовая кислота.

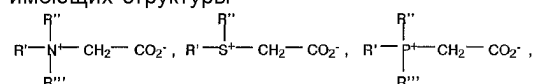
Перечисленные карбоксиметилированные соединения (глицинаты) часто называют бетаинами. Бетаины образуют отдельный класс амфотеритов, рассматриваемый в разделе "Цвиттерионные ПАВ".

Длинноцепные N-алкиламинокислоты легко получать реакцией $RNH_2(R = C_8-C_{18})$ - 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-алкиламинокислотных 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.

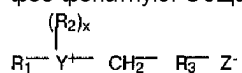
Цвиттерионные ПАВ

Наличие положительно заряженного четвертичного аммония или, в некоторых случаях, иона сульфония или фосфония, и отрицательно заряженной карбоксильной группы внутри соединений алифатических производных, имеющих структуры



порождает амфотерит особого вида, называемый цвиттерионом. Эти амфотериты содержат катионоактивную и анионоактивную группы, которые ионизированы примерно в одинаковой степени в изoeлектрической части молекулы, и создают сильное "внутрисолевое" притяжение между центрами противоположных зарядов. Это приводит к тому, что поверхностно активные бетаины не проявляют катионоактивных или анионоактивных свойств при экстремальных pH и не теряют водорастворимости в изoeлектрическом диапазоне. В отличие от "внешних" солей аммония бетаины совместимы с анионоактивными агентами.

Цвиттерионные синтетические ПАВ, используемые в изобретении могут быть в общем описаны как производные соединений алифатического четвертичного аммония, фосфония и соединений 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 анионоактивную группу, повышающую водорастворимость, например карбоксильную, сульфонатную, сульфатную, фосфатную или фос-фонатную. Общая формула этих соединений имеет вид:



где R_1 содержит алкильный, алкенильный или гидроксиалкильный радикал, имеющий от 8 до 18 атомов углерода, от 0 до 10 этиленоксидных компонентов и от 0 до 1 глицерильных компонентов; Y выбран из группы, содержащей атомы азота, фосфора и серы; R_2 - алкил или моногидроксиалкил, 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 гидроксиалкилен, имеющие от 1 до 4 атомов углерода; Z - радикал, выбранный из группы, содержащей карбоксилатные, сульфонатные, сульфатные, фосфонатные и фосфатные группы.

Примеры:

- 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-додекокси-2-гидроксипропиламмоний]-пропан-1-фосфо-нат;
- 3-(N,N-диметил-N-гексадециламмоний)-пропан-1-сульфонат;
- 3-(N,N-диметил-N-гексадециламмоний)-2-гидроксипропан-1-сульфонат;
- 4-[N,N-ди(2(2-гидроксиэтил)-M(2-гидроксидодецил)аммоний)-2-бутан-1-карбоксилат;
- 3-[S-этил-S-(3-додекокси-2-гидроксипропил)сульфоний]-пропан-1-фосфат;
- 3-[P,P-диметил-P-додецилфосфоний]-пропан-1-фосфонат;
- S-[N,N-ди(3-гидроксипропил)-N-гексадециламмоний]-2-гидроксипентан-1-сульфат;

Алкильные группы в указанных моющих ПАВ могут быть линейными или разветвленными, насыщенными или ненасыщенными. При практическом применении изобретения перечисленные выше неионогенные и анионоактивные ПАВ можно использовать поодиночке или в сочетаниях. Семиполярные неионогенные, катионоактивные, амфотерные и цвиттерионные ПАВ обычно используют в сочетании с неионогенами или анионоактивными агентами. 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 придают 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 калыдитовыми 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 пропорций $\text{Na}_2\text{O}/\text{SiO}_2$ 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, пиро-фосфатов 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 компоненты, получаемые из аммиака и этиленоксида или пропиленоксида, т. е. моно-, ди- и триэтанол амины, моно-, ди- и триизопропанол амины, 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 солеобразные карбонаты, бикарбонаты и сесквикарбонаты, а также их смеси.

В общем, концентрация модифицирующей добавки или смеси таких добавок в разведенном готовом к использованию растворе 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.

Умягчающие воду агенты

Кондиционирование воды включает ее смягчение и предотвращение реакции ионов кальция и магния с загрязнениями, ПАВ, карбонатами и гидроксидами. Таким образом, обработка воды улучшает моющие свойства и предотвращает 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 положительному заряду они стремятся окружить себя молекулами воды и превратиться в сольваты. Металлические катионы способны притягивать также и другие молекулы или анионоактивные группы. Замещение молекул воды этими агентами приводит к образованию металлических комплексов, называемых координационными соединениями. Атом, ион или молекула, соединенные с центральным ионом, металла, называют лигандом или комплексообразующим агентом. Координационные

соединения, 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 связан с одним и тем же ионом металла в двух или более комплексобразующих позициях, 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 является электронодонорной по отношению к металлу.

Лиганды образуют как растворимые, так и нерастворимые в воде хелаты. Когда лиганды образуют устойчивый 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 вступать в соединение с кальцием и магнием, образуя растворимые, но недиссоциированные комплексы, остающиеся в растворе в присутствии осаждающих анионов. Примерами умягчающих воду агентов с таким механизмом действия являются конденсированные фосфаты, стекловидные полифосфаты, фосфонаты, аминополиацетаты и соли гидроксикарбоновой кислоты и их производные.

Подобно лигандам, дезакти в прущим 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 умягчающего воду агента, осаждающего ионы, придающие жесткость воде. Осаждение приводит к дезактивации ионов металла.

Кондиционирования воды можно добиться in situ ионообменом, включающим переход ионов, придающих жесткость, из моющего водного раствора в твердый ионообменник, добавляемый в моющее средство в качестве ингредиента. В качестве такого ионообменника в моющих средствах используют аморфный или кристаллический алюмосиликат, натуральный 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 10мкм.

Умягчающие воду процессы осаждения, секвестрирования и ионообмена представляют собой стехиометрические реакции, требующие соблюдения пропорций взаимодействующих масс умягчающего агента и ионов кальция и магния, определяемых их концентрациями. Определенные секвестрирующие агенты могут дезактивировать ионы, придающие жесткость, при субстехиометрических концентрациях. Такое свойство называют "пороговым эффектом", который состоит в адсорбировании агента активными точками роста субмикронных ядер кристаллов, первоначально образуемых в перенасыщенном жестком водном растворе, т. е. растворе солей кальция и магния. Это полностью предотвращает рост ядер кристаллов или, по крайней 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 ужесточающим воду минералам. 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 умягчающих агентов. Результатом сочетаний умягчающих воду агентов с различными механизмами воздействия на жесткость являются бинарные, тернарные и даже более сложные умягчающие составы, улучшающие моющее действие.

Умягчающие воду агенты, которые могут быть использованы в композициях согласно изобретению, могут быть органическими или неорганическими и растворимыми или нерастворимыми в воде при концентрациях в разведенных до готовности составах.

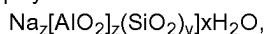
А-1. Неорганические водорастворимые умягчающие воду агенты.

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.

А-2. Неорганические нерастворимые в воде умягчающие воду агенты.

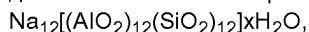
В изобретении могут быть использованы алюмосиликатные модифицирующие добавки. В продаже имеются пригодные для использования ионообменные алюмосиликатные материалы. Они могут быть аморфными или кристаллическими, природными или синтетическими. Аморфные алюмосиликаты включают такие, которые имеют эмпирическую формулу $N_z(ZAlO_2)_ySiO_2$, 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. Это вещество имеет способность к ионообмену с магнием, эквивалентную, по меньшей мере, 50мг создающего жесткость $CaCO_3$ на г безводного алюмосиликата.

В качестве кристаллических алюмосиликатов предпочтительны цеолитовые модифицирующие добавки формулы



в которой z и y - целые числа, равные, по меньшей мере, 6 при молярном соотношении z к y в пределах от 1,0 до примерно 0,5, а x - целое число в пределах примерно от 15 до примерно 264. Указанный алюмосиликат имеет способность к ионообмену с кальцием, эквивалентную, по меньшей мере, 200мг создающего жесткость безводного $CaCO_3$ на г.

Для использования здесь предпочтительны имеющиеся в продаже ионообменные кристаллические алюмосиликаты, структурных групп, обозначаемых А и Х. Кристаллический алюмосиликат для особо предпочтительного поглощения имеет формулу



в которой х имеет значение примерно от 20 до примерно 30, предпочтительно примерно 27. Это вещество известно как цеолит А. Предпочтительно, чтобы алюмосиликат имел размер пор, определяемый структурой единичного цеолитового кристалла и равный примерно от 3 до примерно 10 ангстрем, средний размер частиц тонкого помола составлял примерно от 0,1 до примерно 10 мкм в диаметре. Эти предпочтительные кристаллические цеолиты хорошо известны и более подробно описаны в Zeolite Molecular Sieves, Breck, D. W., John Wiley and Sons, New York, 1974.

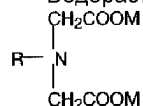
Б. Органические водорастворимые умягчающие воду агенты.

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

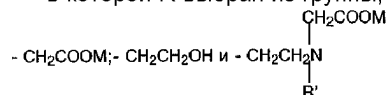
Органические умягчающие воду агенты обычно можно добавлять к композиции в виде кислоты и нейтрализовать in situ, но можно добавлять также в виде предварительно нейтрализованной соли, В последнем случае предпочтительны соли таких щелочных металлов, как натрий, калий и литий, или такие соли замещенного аммония, как соли моно-, ди-, или триэтаноламмонийных катионов.

Б-1. Аминополиацетаты

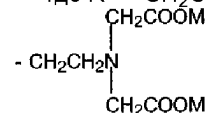
Водорастворимые аминополиацетатные соединения содержат компонент структурной формулы



в которой R выбран из группы, содержащей:



где R' - -CH₂CH₂OH, -CH₂COOM или



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

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

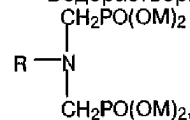
этилендиаминотетрауксусная, N-(2-гидроксиэтил)-этилендиаминотриуксусная, N-(2-гидроксиэтил)-нитрилдиуксусная, диэтилентриаминопентауксусная, 1,2-диаминоциклогексантиуксусная и нитрил-триуксусная, а также их смеси.

Б-2. Полифосфонаты

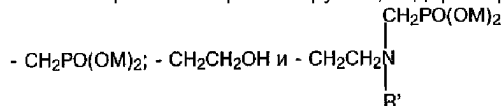
Полифосфонаты, пригодные для использования здесь, включают натриевые, литиевые и калиевые соли этилендифосфоновой и этан-1-гидрокси-1,1-дифосфоновой кислот и соли натрия, калия, лития, аммония и замещенного аммония, образуемые с этан-2-карбокси-1,1-дифосфоновой, гидрокси-метандифосфоновой, карбонилдифосфоновой, этан-1-гидрокси-1,1,2-трифосфоновой, этан-2-гидрокси-1,1,2-трифосфоновой, пропан-1,1,2,3-тетрафосфоновой пропан-1,1,3,3-тетрафосфоновой и пропан-1,2,2,3-тетрафосфоновой, а также их смеси. Примеры таких полифосфоновых соединений приведены в описании к британскому патенту 1026366. Примеры имеются также в патентах США 3213030 от 19.10.65 и 2599807 от 10.06.52.

Б-3. Аминополифосфонаты

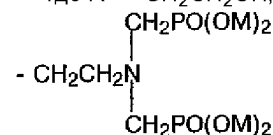
Водорастворимые аминополифосфонаты имеют структурную формулу



в которой R выбран из группы, содержащей:



где R' - -CH₂CH₂OH, -CH₂PO(OM)₂ или



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

Аминополифосфонаты являются прекрасными умягчающими воду агентами и могут быть преимущественно

использованы в изобретении. Подходящими примерами являются растворимые соли, например, натриевые, литиевые или калиевые соли диэтилентиаминопентаметилефосфофоновой, этилендиаминотетраметилефосфофоновой, гексаметилендиаминотетраметилефосфофоновой и нитрилотриметиленфосфофоновой кислот, а также их смеси.

Б-4. Короткоцепные карбоксилаты

Водорастворимые соли короткоцепных карбоновых кислот образуют еще один класс умягчающих 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.

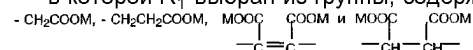
Б-5. Поликарбоксилаты

Водорастворимые поликарбоксилатные умягчающие воду агенты, пригодные для использования здесь, включают различные эфиры поликарбоксилатов, полиацеталь, поликарбоксилаты, эпоксиполикарбоксилаты и алифатические, циклоалкановые и ароматические поликарбоксилаты.

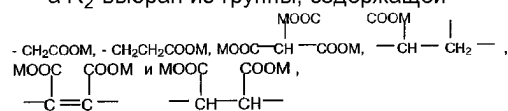
Водорастворимые эфиры поликарбоксилатов или их соли, пригодные для использования здесь, имеют формулу



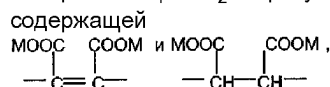
в которой R_1 выбран из группы, содержащей



а R_2 выбран из группы, содержащей



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

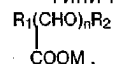


а каждый М - водород или солеобразующий катион. Этот солеобразующий катион М может быть представлен, например, такими катионами щелочных металлов, как калий, литий и натрий, а также аммония и его производных.

Конкретными примерами этого класса карбоксилатных модифицирующих добавок могут служить водорастворимые соли оксидиуксусной кислоты и, например, оксидиантарной, карбоксиметилуксидиантарной, фурантетракарбоновой и тетрагидрофурантетракарбоновой кислот. Более подробное изложение можно найти в выданном 18.01.72 и включенном сюда ссылкой патенте США 3635830.

Водорастворимые полиацетальные карбоновые кислоты или их соли, пригодные для использования здесь как умягчающие воду агенты, в общих чертах известны из патентов США 4144226 от 13.03.79 и 4315092 от 9.02.82.

Типичный продукт имеет формулу

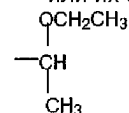


в которой М выбран из группы, состоящей из щелочных металлов, аммонийных, алкильных групп с 1-4 атомами углерода, и тетраалкиламмонийных и алканоламиновых групп, в которых алкилы имеют от 1 до 4 атомов углерода; n имеет среднее значение, по меньшей мере, 4, а R_1 и R_2 представляют любые химически стабильные группы, стабилизирующие полимер и предотвращающие этим быструю деполимеризацию полимера в щелочном растворе.

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



или их смесь, R_2 -



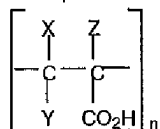
а среднее значение n составляет от 20 до 100, предпочтительно от 30 до 80.

Расчетные средние значения молекулярных масс полимеров должны быть обычно в пределах от 2000 до 20.000, предпочтительно от 3500 до 10.000, 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 группы, состоящей из:

(а) водорастворимых солей гомополимеров алифатических поликарбоновых кислот следующей

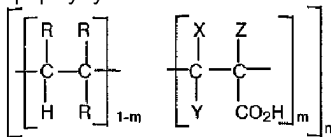
эмпирической формулы:



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 группы, содержащей карбоксил и карбоксиметил, и в которой только один из X, Y и Z может быть метилом, а n - целое, лежащее в пределах от 3 до величины, определяемой растворимостью в воде;

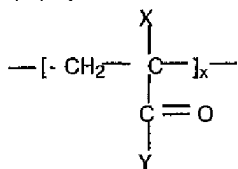
(б) водорастворимые соли сополимеров по меньшей мере двух мономерных видов формулы (а) и

(в) водорастворимые соли сополимеров члена группы, содержащей ал-килены и монокарбоновые кислоты с алифатическими поликарбоновыми соединениями, описанными в (а), причем указанные сополимеры имеют формулу



в которой R выбран из группы, состоящей из водорода, метила, карбоксила и карбоксиметила, причем только один R может быть метилом, m имеет в сополимера значение, равное, по меньшей мере, 45% (мольных); 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 пределах от 3 до величины, определяемой степенью водорастворимости. Указанная полиэлектролитическая модифицирующая добавка имеет минимальную молекулярную массу 350 и эквивалентную массу примерно от 50 до примерно 80, вычисленные для кислотной формы (например, полимеров итаконовой, акриловой и малеиновой кислот, и аконитовой, мезаконовой, фумаровой, метиленамалоновой и цитраконовой кислот и сополимеров, образуемых ими друг с другом и с другими совместимыми мономерами, не содержащими таких карбоксилатных радикалов, как этилен, стирол и винилметилэфир). Эти соли поликарбоновых кислот более подробно известны из патента США 3308067 от 7.03.67, включенного сюда ссылкой.

Наиболее предпочтительными умягчающими воду добавками для наиболее предпочтительных воплощений изобретения являются 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 т. д. или сополимеры с совместимыми мономерами.

Такие полимеры включают полиакриловую кислоту, полиметакриловую кислоту, сополимеры акриловой и метакриловой кислот, гидролизованные сополимеры полиакриламида, полиметакриламида и акриламидметакриламида, полиакрилонитрила, гидролизованные сополимеры полиметакрилонитрила, акрилонитрилметакрилонитрила или их смеси. Могут быть также использованы такие водорастворимые или частично замещенные, как соли этих полимеров со щелочными металлами (например, натрием, литием и калием) или аммо- такие водорастворимые или частично замещенные, как соли этих полимеров со щелочными металлами (например, натрием, литием и калием) или аммонием и его производными. Средневзвешенная молекулярная масса полимеров составляет примерно от 500 до примерно 15.000, предпочтительно от 750 до 10.000. Предпочтительные полимеры включают полиакриловую кислоту, частично замещенную 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.

Пригодны, например, для использования в рассматриваемых чистящих композициях имеющиеся в продаже 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% твердых веществ) и высокопроизводительный полиакрилат натрия (средняя молекулярная масса 2100 и 6000), а также растворы (45% твердых веществ) серии Goodrite[®] K-700 (B. F. Goodrich Co.) и растворы полностью или частично замещенных солей натрия и полиакриловой кислоты (средневзвешенная молекулярная масса от 1000 до 4500) серии Acusol[®] (Rohm and Haas).

Разумеется, в воплощениях изобретения могут быть с успехом использованы любые сочетания и смеси перечисленных умягчающих агентов.

В общем, концентрация умягчающей воду смеси, пригодной для использования согласно изобретению, в разведенных до готовности растворах находится в пределах примерно от 0,0005% (5 млн⁻¹) до примерно 0,04%

(400 млн⁻¹), предпочтительно примерно от 0,001% (10 млн⁻¹) до примерно 0,03% (300 млн⁻¹), более предпочтительно примерно от 0,002% (20 млн⁻¹) до примерно 0,02% (200 млн⁻¹) от активной массы.

Концентрация в воде умягчающей смеси, пригодной для использования согласно изобретению, в наиболее предпочтительных концентрационных воплощениях лежит пределах примерно от 1,0% до примерно 35% от полной активной массы состава, образующего композицию с модифицирующей добавкой.

Выбор активаторов

Композиции согласно изобретению при желании могут дополнительно содержать различные другие добавки или активаторы, придающие дополнительные особенности, касающиеся либо формы и функций, либо эстетических качеств. Примерами являются:

а) Такие называемые гидротропами и могущие присутствовать в композициях согласно изобретению солюбилизирующие промежуточные вещества, как ксилитол-, толуол- или кумолсульфонаты, н-ктансульфонаты или их соли, образованные натрием, калием или аммонием, или органическим аммониевым основанием. Широкое использование нашли также полиолы, содержащие только атомы углерода, водорода и кислорода. Они предпочтительно содержат примерно от 2 до примерно 6 атомов углерода и примерно от 2 до примерно 6 гидроксильных групп. Примерами могут служить 1,2-пропандиол, 1,2-бутандиол, гексиленгликоль, глицерин, сорбитол, маннитол 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. Пригодны пропиленгликоль, полиэтиленгликоль, полипропиленгликоль; моноэтиловый эфир диэтиленгликоля, монопропиловый и монобутиловый эфиры диэтиленгликоля, метиловые эфиры трипропиленгликоля, пропиленгликоля и дипропиленгликоля; ацетаты метиловых эфиров пропиленгликоля и дипропиленгликоля; н-бутиловый и н-пропиловый эфиры этиленгликоля.

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

в) В объем изобретения могут быть добавлены модификаторы вязкости. Ими могут быть такие природные полисахариды, как ксантановая камедь, каррагинин и т. п., или такие загустители типа целлюлозы, как кар-боксиметилцеллюлоза, гидроксиметил-, гидроксипропил- и гидроксипропил-целлюлоза, или такие поликарбоксилатные загустители, как высокомолекулярные полиакрилаты или карбоксивиниловые полимеры и сополимеры, или натуральные и синтетические глины, и тонкодисперсный напыленный или осажденный кремний и др.

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 30.000 и мочевины.

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

Перечень произвольно выбранных ингредиентов, приведенный выше, не является исчерпывающим; в композицию могут быть включены другие произвольно выбранные 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 суммарное пропорциональное содержание добавок обычно не превосходит 40%, желательно иметь менее 30%, а еще лучше менее 30%(?) массы продукта. Разумеется, добавки выбраны так, чтобы они не нарушали моющего действия и стабильности.

Примеры 1 - 10

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

Ферменты и модифицирующие добавки	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

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
Тетранатрийэтилендиаминотетраацетат	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

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

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

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

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

Пример	Описание продукта	Концентрация	Фермент	%	млн ⁻¹	ПАВ	млн ⁻¹
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

Пример	Описание продукта	Концентрация	Карбонат	%	млн ⁻¹	ПАА	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 30°C до 65°C

² - Температура использования от 50°C до 65°C

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.

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.

		Пример 12	Пример 13	Пример 14	Пример 15
	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.

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 разливке в процессе изготовления.

Пример 20

Таблица 4. Твердый блочный ферментизированный продукт для безразборной мойки, содержащий силикатную модифицирующую добавку.

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 26-30

Таблица 5. Другие примеры бинарных ферментизированных составов с модифицирующими добавками

Фермент/ПАВ компонент	Пример 26	Пример 27	Пример 28	Пример 29
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 30
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.

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.

Примеры 31-34

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

	Пример 31	Пример 32	Пример 33	Пример 34
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

В табл. 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 умягчающего 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.

Таблица А

Пластины из НС	Чистящий раствор	Т° 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

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 No. 9419-3,4.

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

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

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

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

5) Бак емкостью 22,2л 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 1000мл.
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 (110,2г/л $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ и 84,6г/л $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$).
19) 60 галлонов (227л) цельного молока (гомогенизированного).
Предварительная подготовка пластин из нержавеющей стали
1) Очистить пластины из НС 3%-м (по объему) Klenz Solv и 1,5%-м (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%-м (по объему) AC-300 в 10.5-литровом баке при 135°F (57°C) в течение 1 ч.
3) Вынуть пластины, хорошо промыть дистиллированной водой и дать просохнуть на воздухе.
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.
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 (3,2мм) трубки для фиксации пластин. На 15"-ых стержнях будет закреплена 21 пластина.
3) Поместить набор пластин в бак с молоком.
4) Медленно слить молоко из бака со скоростью примерно 150мл/мин. Молоко сохранить для повторного использования.
5) Как только уровень молока в баке достигнет уровня ниже сливного отверстия, вынуть набор пластин и осторожно поместить на дно бытовой посудомойки.
6) Промывать пластины в посудомойке в течение 2мин. 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 25мл PRINCIPAL и 20мл жесткого раствора, упомянутого выше.
7) После промывки прополоскать пластины в течение 1,5 - 2мин. водопроводной водой без последующей машинной сушки.
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 (227л)).
Чистка пластин из НС Тест с погружением
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.
3) После очистки промыть пластины дистиллированной водой и оставить для просушки на воздухе.
4) Измерить Индекс Белизны (пластина после загрязнения (после чистки?)) тестируемых пластин.
5) Процентное изменение (очистка) вычисляют по формуле: ИБ (после чистки) - ИБ (после загрязнения)/ИБ (после загрязнения). ИБ - Индекс Белизны.
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 одобрено 1987).

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 POS (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	-

3) 1000мл желаемого чистящего раствора и, при потребности, 0,25% (2,5мл / 1000мл) 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\UUVL ON\UVF OUT\LAV.

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

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

Таблица А.

Щелочная протеаза сама по себе, без сопутствующего действия других моющих агентов, удаляет протеиновую пленку с поверхностей, загрязненных пищевыми продуктами. Это показано в таблице "Удаление загрязняющей протеиновой пленки", раствор А, 50°С, по сравнению с сильнощелочным хлорированным коммерческим моющим средством PRINCIPAL для безразборной мойки, разведенным согласно рекомендациям, при 50°С. Кроме того, как можно видеть из фиг.1, раствор А (фермент Purafect® 4000L) сам по себе неудовлетворительно действует на протеиновую пленку при 65°С, тогда как совместно со стабилизирующей добавкой его чистящая способность по отношению к протеиновым загрязнениям резко возрастает (см. фиг.1, раствор В) даже при 65°С, 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°С, с PRINCIPAL (фиг.1), что при 65°С PRINCIPAL действует значительно лучше на протеиновое загрязнение, чем при 50°С, 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 заметен 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 табл. А показано, что молочное загрязнение не влияет на ферментизированный состав, тогда как хлорсодержащие растворы заметно подвержены такому влиянию (проявляющемуся в худшем удалении протеиновой пленки).

Таблица Б

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

* (M) + Esperase® 8.0L 100 млн⁻¹ раствор, выдержанный при помещи-
вании в течение 5,5 ч. при 50°C. В моменты 0, 1, 2, 3, 4, 5 ч. в размешивае-
мый раствор на 30 мин. помещали загрязненную пластину из НС, затем из-
влекали.

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 No. 9419-3,4 "Procedure for Protein Soiling and Cleaning of Stainless Steel Panels" (p. 96, line 9 - p. 99, line 5).

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

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

(M) Слабощелочной нехлорированный раствор, состоящий из триполифосфата натрия (1000 мл⁻¹), бикарбоната натрия (500 мл⁻¹) и карбоната натрия (500 мл⁻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\U\VF OUT\LAV.

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

В табл. 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 протеинового загрязнения (по сравнению с ферментизированными составами серий V - VIII). В серии II использован PRINCIPAL без хлора. В серии III использованы растворы, сочетающие умягчающие воду агенты в PRINCIPAL с каустической содой в той 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 содержат тесты с использованием слабощелочного моющего средства (раствор (M)) 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.

Таблица В

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

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

Чистка загрязненных пластин из НС

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

1) Пластины из нержавеющей стали 304, использованные для оценки моющей способности были подготовлены/загрязнены согласно требованиям Ecolab RB No. 9419-3,4 "Procedure for Protein Soiling and Cleaning of Stainless Steel Panels" (p. 96, line 9 - p. 99, line 5).

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

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

3) 1000мл 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\U\VF OUT\LAV.)

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

В табл.В приведены серии тестов I - IV, иллюстрирующие чистящее действие раствора М 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).

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	(M)+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 (7,5г/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 (205мг/л) для контроля жесткости воды.

Чистка загрязненных пластин из НС

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 No. 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.

(M) Слабощелочной нехлорированный раствор, состоящий из триполи-фосфата натрия (1000 млн⁻¹), бикарбоната натрия (500 млн⁻¹) и карбоната натрия (500 млн⁻¹).

3) 1000мл 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 15мин. 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\LA\.

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

В табл.Г показана эффективность удаления протеиновой пленки составами PRINCIPAL⁵ и ULTRA; сравнение с раствором М, содержащим Esperase® 8.0L убедительно демонстрирует моющее воздействие фермента на протеиновую пленку. Эти данные являются явным подтверждением наличия энергетического барьера, препятствующего удалению протеиновой пленки хлором.

Таблица Д

Тес- ты	Чистящий раствор	t° чист- ки	Время чистки	Бесхлорная чистка пластин		% очистки	Чистка при малом количестве хлора		% очистки
				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	-	-	-
10	NaOH 2000 млн ⁻¹	50°C	30 мин.	-	-	-	8,86	18,50	108,80
	+ NaOCl 100 млн ⁻¹	65°C	30 мин.	-	-	-	5,41	41,89	674,31
II	(M)	50°C	30 мин.	-	-	-	5,71	15,19	166,02
	(M)	50°C	60 мин.	17,17	20,89	21,67	-	-	-
III	(M) + Esperase® 8.0 L 50 млн ⁻¹	50°C	30 мин.	12,83	39,85	210,60	-	-	-
	(M) + 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		% очистки	Чистка при малом количестве хлора		% очистки
				ИБ после загрязне- ния	ИБ после чистки		ИБ после загрязне- ния	ИБ после чистки	
IV	(N)	50°C	30 мин.	18,50	28,65	54,65	-	-	-
	(N)	50°C	30 мин.	-	-	-	5,34	17,60	229,59
V	(O)	50°C	30 мин.	15,63	40,91	161,74	-	-	-
	(O)	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 для получения хлорпротеиновых пленок на поверхностях пластин.

Чистка загрязненных пластин из НС

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

1) Пластины из нержавеющей стали 304, использованные для оценки моющей способности были подготовлены/загрязнены согласно требованиям Ecolab RB No. 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.

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

(N) Раствор (M) + 200 млн⁻¹ Triton CF-21. Triton® CF-21 представляет собой октилфенолэтоксилатпропоксилат, изготавливаемый BASF Corp.

(O) Раствор (M) + 200 млн⁻¹ Triton CF-21 + 100 млн⁻¹ Esperase® 8.0L.

3) 1000мл 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 15мин. 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\U\VF OUT\LAV.

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

Табл.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 хлорпротеиновые пленки обычно удалить труднее, чем протеиновые. Хлорпротеиновые 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 каустической соды не влияет на удаление хлорпротеина 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 хлорпротеиновые пленки с поверхностей. Этот результат важен с точки зрения удобства обслуживания - когда пользователь перейдет от сильнощелочных хлорированных моющих средств к ферментизированным композициям согласно изобретению, хлорпротеиновые будут первыми из протеиновых 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 винаходу

1. Стабилизированная твердая блочная ферментизированная моющая композиция, существенно свободная от гидроксида щелочных металлов или 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 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, $(PO)_p-(EO)_e-(PO)_p$, $[(PO)_p-(EO)_e]_2-NCH_2CH_2N-[(PO)_p-(EO)_e]_2$ 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,

EO – этиленоксид,

PO – пропиленоксид,

BO – бутиленоксид,

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.

2. Композиция по п. 1, отличающаяся тем, что твердое блочное моющее средство включает литые твердые блоки, в которых отвердитель содержит полиэтиленгликоль с молекулярной массой более 5000, мочевины, анионное ПАВ, неионогенное ПАВ или их смеси.

3. Композиция по п. 1, отличающаяся тем, что дополнительно содержит алканоламин.

4. Композиция по п. 1, отличающаяся тем, что дополнительно содержит гидротропный солюбилизатор.

5. Композиция по п. 1, отличающаяся тем, что дополнительно содержит липазу, амилазу или их смесь.

6. Композиция по п. 1, отличающаяся тем, что содержит композицию антиоксидантов, содержащую растворимую в воде металлическую соль окисляемого аниона окисленной серы.

7. Композиция по п. 1, отличающаяся тем, что секвестрант жесткости воды содержит полимер полиакриловой кислоты, конденсированный фосфат натрия или калия, соль, образованную щелочным металлом и этилендиаминтетрауксусной кислотой, или их смеси.

8. Композиция по п. 1, отличающаяся тем, что дополнительно содержит растворимую в воде модифицирующую добавку, содержащую силикат, карбонат или их смеси.

9. Зернистая стабилизированная ферментизированная моющая композиция, существенно свободная от гидроксида щелочных металлов или от источника активного хлора, содержащая компоненты (б)–(д) пункта 1.

10. Способ чистки и дезинфицирования узла обработки пищевых протеинсодержащих продуктов,

отличающийся тем, что включает:

(а) введение поверхности узла обработки пищевых продуктов, покрытых остаточной протеиновой пленкой, в контакт с содержащим протеазу моющим средством в течение промежутка времени, достаточного для существенного удаления протеинового загрязнения с поверхности узла обработки пищевых продуктов, причем протеаза сохраняет остаточную активность и

(б) денатурирование активной протеазы.

11. Способ по п. 10, отличающийся тем, что моющая композиция содержит:

(а) 10-90 % (по массе) жидкой среды,

(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) 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, $(PO)_p-(EO)_e-(PO)_p$, $[(PO)_p-(EO)_e]_2-NCH_2CH_2N-[(PO)_p-(EO)_e]_2$ 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,

EO – этиленоксид,

PO – пропиленоксид,

BO – бутиленоксид,

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.

12. Способ по п. 10, отличающийся тем, что моющая композиция содержит:

(а) 10-90 % (по массе) жидкой среды,

(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 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, $(PO)_p-(EO)_e-(PO)_p$, $[(PO)_p-(EO)_e]_2-NCH_2CH_2N-[(PO)_p-(EO)_e]_2$ 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,

EO – этиленоксид,

PO – пропиленоксид,

BO – бутиленоксид,

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.

13. Способ по п. 10, отличающийся тем, что в качестве моющей композиции применяют композицию по п. 1.

14. Способ по п. 10, отличающийся тем, что в качестве моющей композиции применяют композицию по п. 9.

15. Способ по п. 10, отличающийся тем, что в качестве моющей композиции применяют композицию с содержанием:

(а) жидкая ферментизированная часть:

(1) активно чистящее количество протеолитического фермента,

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

(3) жидкую среду и

(4) эффективно моющее количество ПАВ, и

(б) водная модифицирующая добавка:

(1) примерно от 10 до 50 % (по массе) модифицирующей соли в виде карбоната или силиката щелочного металла и

(2) эффективно секвестрирующее жесткость количество хелатирующего агента.

16. Способ по п. 10, отличающийся тем, что перед контактом поверхности узла обработки пищевых продуктов с содержащей протеазу моющей композицией эту поверхность промывают водой для удаления массивных загрязнений.

17. Способ по п. 10, отличающийся тем, что активную протеазу денатурируют, вводя в контакт с окислителем.

18. Способ по п. 17, отличающийся тем, что 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.

19. Способ по п. 10, отличающийся тем, что остаточную протеазу денатурируют нагревом до температуры, превышающей примерно 60 °С, достаточно продолжительным для денатурирования остаточной протеазы.

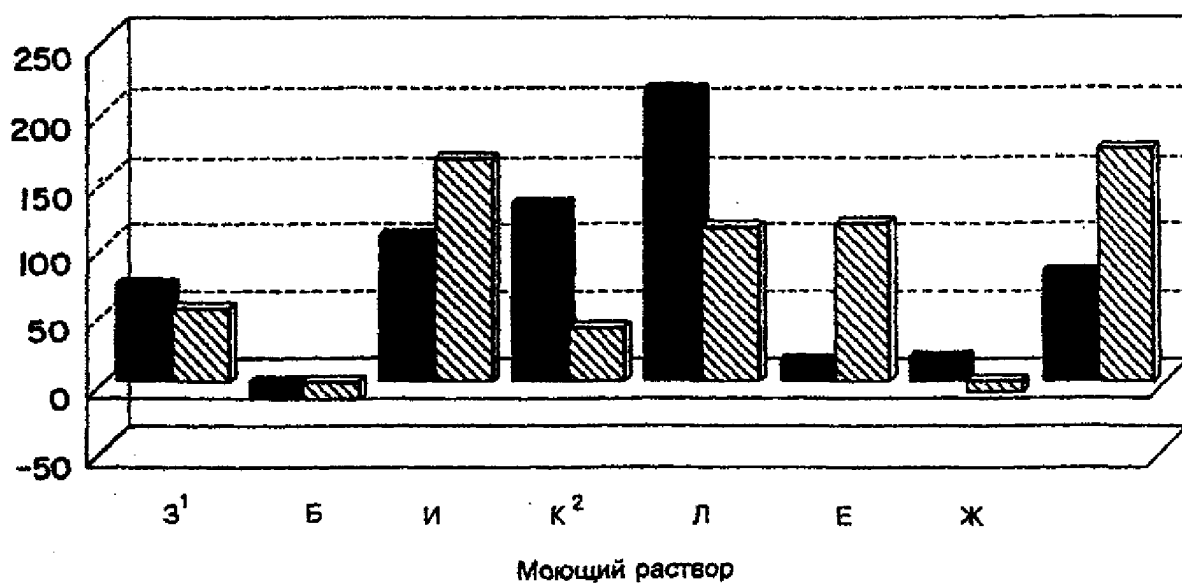
20. Способ по п. 10, отличающийся тем, что остаточную протеазу денатурируют воздействием среды с рН более 10 или менее 5.

Офіційний бюлетень "Промислова власність". Книга 1 "Винаходи, корисні моделі, топографії інтегральних мікросхем", 2002, N 12, 15.12.2002. Державний департамент інтелектуальної власності Міністерства освіти і науки України.

U A 5 1 6 3 0 C 2

U A 5 1 6 3 0 C 2

Фиг. 1



Фиг. 2

