[19]中华人民共和国专利局

[11] 公开号 CN 1131435A

[12] 发明专利申请公开说明书

[21]申请号 94193404.7

[51]Int.Cl[6]
C11D 17/00

[43]公开日 1996 年 9 月 18 日

[22]申请日 94.8.4

[30]优先权

[32]93.9.17 [33]US[31]08/123,437

[86]国际申请 PCT/US94/08787 94.8.4

[87]国际公布 WO95/07957 英 95.3.23

[85]进入国家阶段日期 96.3.15

[71]申请人 埃科莱布有限公司

地址 美国明尼苏达

[72]发明人 S·E·林特斯科 C·A·凯勒
G·T·博纳
V·F·曼

[74]专利代理机构 中国国际贸易促进委员会专利商标事务所

代理人 任宗华

C11D 7/06 C11D 17/08
C11D 1/94

权利要求书 4 页 说明书 23 页 附图页数 0 页

[54]发明名称 减少成雾的炉用清洗剂

[57]摘要

已知可以用泵或加压气体气溶胶喷雾头喷射的喷雾清洗剂能以窒息性薄雾的形式引起呼吸道不适。通过配制成能经过喷射头喷射形成平均粒径大于约200μm的气溶胶或薄雾的表面清洗组合物，可以减少或排除在使用气溶胶时形成的窒息性薄雾。我们发现，典型的喷雾式清洗剂的平均粒度小于约175μm，根据强碱或强酸组分的浓度和刺激程度，会造成严重的呼吸道不适。已发现了优选用于这种无窒息性气溶胶或薄雾组合物的增稠剂。

权 利 要 求 书

1. 一种触变性的可喷雾强碱性清洗剂组合物，它被配制成能在喷雾时减少窒息性气溶胶的形成，该组合物中含有：

(a) 有效的清洗数量的碱金属氢氧化物；

(b) 有效数量的有机表面活性剂；

(c) 有效的增稠数量的有机聚合物增稠剂；和

(d) 水；

其中该碱性组合物在喷雾时形成平均粒度大于约200μm的浮在空气中的气溶胶。

2. 权利要求1的组合物，其中该组合物含有约1—20%重量的碱金属氢氧化物。

3. 权利要求2的组合物，其中该组合物另外含一种有机碱。

4. 权利要求1的组合物，其中该组合物含约0.01—5%重量的腐蚀抑制剂。

5. 权利要求4的组合物，其中碱金属氢氧化物包括氢氧化钠。

6. 权利要求1的组合物，其中该组合物含有约0.01—5%重量的有机聚合物增稠剂。

7. 权利要求1的组合物，其中该组合物还含有腐蚀抑制剂。

8. 一种触变性的可喷雾强酸性硬表面清洗剂组合物，它被配制成在喷雾时减少窒息性气溶胶的形成，该组合物含有：

(a) 有效的清洗数量的强酸；

(b) 有效数量的有机表面活性剂组合物；

(c) 有效的增稠数量的有机聚合物增稠剂；和

(d) 水；

其中该酸性组合物在喷雾时形成平均粒度大于约 200μm 的浮在空气中的气溶胶。

9. 权利要求 8 的组合物，其中的强酸包括一种强无机酸。

10. 权利要求 8 的组合物，其中的酸包括磷酸。

11. 权利要求 8 的组合物，其中的酸包括无机酸和选自乙酸、柠檬酸、氨基磺酸、马来酸、富马酸、苯甲酸及其混合物的一种有机酸的混合物。

12. 权利要求 8 的组合物，其中的有机表面活性剂包括非离子表面活性剂。

13. 权利要求 8 的组合物，其中的有机表面活性剂包括阳离子表面活性剂。

14. 权利要求 8 的组合物，其中的有机表面活性剂包括聚氧化烯非离子表面活性剂和烷基二甲基氧化胺阳离子型表面活性剂。

15. 权利要求 8 的组合物，其中还含有一种相容的溶剂。

16. 一种可喷雾的强碱性炉用清洗组合物，它被配制成能在喷雾时减少窒息性气溶胶的形成，该组合物含有：

(a) 约 1—15%重量的强碱，其中含有下述物质的混合物

(i) 碱金属氢氧化物和

(ii) 一种有机碱，包括单乙醇胺、二乙醇胺、三乙醇胺或它们的混合物；

(b) 约 0. 1—5%重量的铁类金属腐蚀抑制剂；

(c) 约 0. 01—2%重量的交联的黄原胶增稠剂组合物；

(d) 约 0. 01—5%重量的阳离子型氧化胺表面活性剂；和

(e) 约 0. 018—5%的两性表面活性剂；

该碱性组合物在喷雾时形成平均粒度大于 200μm 的浮在空气中的气溶胶。

17. 权利要求 16 的组合物，其中的碱金属氢氧化物与有机碱的重量比约为每 1 份重量的有机碱用 1—10 份重量的碱金属氢氧化物。

18. 权利要求 16 的组合物，其中的碱金属氢氧化物包括氢氧化钠，有机碱包括单乙醇胺，组合物中含约 1—15%重量的总碱量，碱金属氢氧化物与单乙醇胺的重量比约为每份单乙醇胺用约 1—5 份氢氧化钠。

19. 权利要求 16 的组合物，其中的组合物含有一种两性表面活性剂。

20. 权利要求 19 的组合物，其中的两性表面活性剂包括一种 C_{6-18}烷基酰胺 C_{1-5}烷基甜菜碱。

21. 权利要求 16 的组合物，其中的氧化胺表面活性剂包括 C_{8-18}烷基二甲基氧化胺表面活性剂。

22. 权利要求 16 的组合物，其中的腐蚀抑制剂包括葡糖酸钠。

23. 一种可喷雾的强酸性硬表面清洗剂组合物，它被配制成在喷雾时能减少窒息性气溶胶的形成，该组合物含有：

(a) 约 1—20%重量的强酸组合物；

(b) 约 1—20%重量的有机表面活性剂；

(c) 约 0. 01—10%重量的聚乙烯醇增稠剂组合物；

(d) 约 0. 1—10%重量的羟基取代的有机溶剂组合物；和

(e) 水；

该酸性清洗剂组合物在喷雾时形成平均粒度大于约 200μm 的浮在空气中的气溶胶。

24. 权利要求 23 的组合物，其中的聚乙烯醇组合物的分子量大于约 20000。

25. 权利要求 23 的组合物，其中的聚乙烯醇组合物的水解度大于约 87%。

26. 权利要求 23 的组合物，其中的强酸包括强无机酸和有机酸的混合物。

27. 权利要求 26 的组合物，其中的混合物包含磷酸和一种羧酸，该羧酸选自柠檬酸、马来酸、富马酸、苯甲酸、山梨酸、氨基磺酸及它们的混合物。

28. 权利要求 23 的组合物，其中的羟基取代的有机溶剂包括甲醇、乙醇、丙醇、异丙醇、乙二醇、二甘醇、丙二醇、二丙二醇、丙二醇甲醚、二丙二醇甲醚、乙二醇甲醚及它们的混合物。

29. 用使用时不产生窒息性气溶胶的喷雾式水基清洗组合物清洗硬表面的方法，该方法包括：

(a) 使沾污的表面与平均粒度大于约 200μm 的气溶胶形式的组合物中的水基清洗剂接触，以便在要处理的硬表面上形成一个清洗膜，该组合物含有一种强酸或强碱、一种表面活性剂和一种聚合物增稠剂；

(b) 擦拭该硬表面，以便除掉处理膜及任何污垢。

说 明 书

减少成雾的炉用清洗剂

本发明涉及可以用来除掉食品制备设备中的顽固性污垢的水基碱性清洗剂和用来除掉诸如地板和墙壁等硬表面的污垢的水基酸性清洗剂。更具体地说，本发明涉及水基碱性物质，它可以以气溶胶或用泵喷雾的方式施用在诸如气热或电热炉、微波炉、烤炉等食品制备装置中存在的顽固性污垢上。炉子一词包括烘炉、油炸锅、烤架及排气罩。

供硬表面用的酸性和碱性清洗组合物多年来已用于除掉在家庭及公共场所的各种表面上的顽固性污垢。这些污垢包括无机污垢和从有机来源（例如脂肪、油、蛋白质和碳水化合物）衍生形成的污垢，它们可以在许多表面上（包括陶瓷、不锈钢、混凝土、砖瓦和金属质食品制备表面）形成硬的胶质沉积物。典型的无机固体包括从供应水中的硬性组分衍生形成的不溶性物质，包括钙、镁、铁、锰等的基本上不溶的盐。这些无机盐在某些情形下可以与有机残渣相结合，形成大块的很难去除的污垢沉积物。这些污垢可能很难看，采取炭化或烤干的残渣的大块沉积物的形式，或是大面积的白色不溶性皂垢或硬性物质沉积物。这些污垢还会促进或支持微生物的生长，在某些情况下这会污染食物或其它的可沾污的物质或表面。

已研制了许多种清洗组合物来对付在各种表面中常见的胶质有

机和有机/无机基质污垢。清洗剂的一种特别有用的形式是通常由加压气溶胶或泵法喷雾装置中排出的水基碱性清洗剂。这些类型的清洗剂对于许多表面都很有用，因为可以用喷雾法将这些物质排放到垂直的、顶上的或倾斜的表面上，或者排放到复杂的弯曲或盘旋的表面上，从而用喷雾式液体清洗剂将表面基本上完全覆盖。酸性喷雾式清洗剂已知也用来去除碱性无机污垢，而且应用越来越普遍。

这种喷雾式材料造成的一个基本问题与在喷雾过程期间产生的浮在空中的薄雾或细分的气溶胶有关。水基液体通过喷射剂或泵的作用转化成水雾，伴生着细分的气溶胶或薄雾。水雾部分接触并保留在目标表面上，而大部分气溶胶会保持悬浮在大气中。

这种水基组合物具有强酸或强碱清洗组分，在细分的气溶胶或薄雾的形式会引起使用者的呼吸道不适。在呼吸这种细分的气溶胶或薄雾时，多数与由典型的喷雾法清洗剂产生的气溶胶的刺激性部分接触的个体会有很强的控制不住的窒息反应。这种窒息反应是令人烦扰的，降低了在许多场合下的清洗效率，而且对于敏感的个体会造成哮喘发作、呼吸道损伤或者其它的不适或伤害。

为了在一定程度上减轻窒息反应，曾经配制了强碱性或强酸性清洗组分减量的一些产品，以便减小窒息反应。曾经用诸如碳酸氢盐等低碱性的碱或者用溶剂材料代替强的苛性碱。这些物质的浓度减小或者被替代常常会降低使用时的清洗活性和效力。

Crotty 等在美国专利 3，644，210 中提出一种主要由碱金属氢氧化物在清洗用碱性水溶液中构成的碱性清洗材料，用来去除炊具表面上烧焦和烤干的食品及油脂。Eisen 在美国专利 3，779，933 中提到了一种使用粘土和有机增稠物的水基碱金属清洗组合物。Mukai

等在美国专利3，813，343中提出其中含有与二甲基亚砜溶剂组合的胺或氨型碱的炉用清洗组合物及其它组合物。Wise等在美国专利3，829，387中提到在碱性水溶液中主要含氢氧化钠、粘土增稠剂和溶剂的强碱性清洗组合物。Dillarstone等在美国专利4，214，915和加拿大专利1，523，491中提到用碳酸钠和碳酸氢钠作为清洗水溶液中的碱的炉用清洗组合物。Culshaw在美国专利4，676，920中提出一种使用表面活性剂、磨料和溶剂的增稠的粘性擦洗材料，用于去除污垢。De Buzzaccarini在美国专利4，767，563中提到用来去除硬表面污垢的使用溶剂、磨料和表面活性剂的液体擦洗组合物。Cockrell，Jr在美国专利4，877，691（国际专利申请PCT/US91/05092）中提到一种用来对炉子进行预处理的组合物，它有利于在预处理材料上形成的硬化的烤干污垢的随后去除。Dimond等在加拿大专利1，047，903中提到了氢氧化钠比例减小的炉用清洗组合物，该组合物用膨润土在基本上水相的基料中增稠。Silvester在加拿大专利1，211，674中提到一种用碳酸氢钠作为碱、甘油作为溶剂、在水基制剂中的有粘土增稠剂的用于炉子清洗的改进的炉用清洗剂。Flannery在英国专利2，019，876中提到用一种含碳酸氢钠的气溶胶作为炉用清洗剂。

总的说来，先有技术表明，本领域技术人员在试验改进酸性和碱性硬表面清洗剂、特别是碱性炉用清洗剂时，试图通过降低氢氧化钠浓度来减小窒息反应。在低碱性清洗剂中曾使用氨或有机碱来代替氢氧化钠。还曾使用其它的无机物，例如碳酸钠或碳酸氢钠来代替氢氧化钠。曾使用许多种二醇、醚或二甲基亚砜溶剂材料来增强使用有机表面活性剂的低碱性材料的洗涤性质。

总之，先有技术曾试图替换氢氧化钠以便减小窒息反应，但没有认识到这些清洗剂的窒息性质与气溶胶的粒子大小有关。因此，先有技术中未曾尝试调节气溶胶的粒子大小以减小呼吸道不适或窒息反应。

我们发现，以喷雾形式使用的水基强酸或水基强碱性清洗组合物可以通过制成一种制剂而变得无窒息性，该制剂在喷雾时形成平均粒度大于约170μm、优选大于约200μm的浮在空中的气溶胶或薄雾。本发明的材料不生成或很少生成小粒子的气溶胶。平均粒径大于200μm的小粒径的浮在空中的气溶胶的浓度不足以造成呼吸困难。气溶胶喷雾，无论是喷射剂推进或泵驱动，都产生与目标表面接触的水液喷雾图案。某些喷雾嘴比其它的喷雾嘴形成的小粒子悬浮气溶胶比例更大。大部分液体存在于接触并保留在目标表面上的大的喷雾沉积物中。小部分变成悬浮的气溶胶或薄雾。上面提到的薄雾或气溶胶的粒度与在喷雾期间产生的薄雾有关，与和目标表面保持接触的喷雾材料无关。在喷雾期间产生的任何喷雾图案将包含着大量的大的和小的喷雾粒子，它们没有浮在空中，而是直接到达所处理的表面并在其上保持就位。我们不考虑喷雾中保持在目标平面上的那部分。我们只关心喷雾材料中处于小粒度气溶胶或薄雾形式的那部分，它们在喷雾后能在大气中保持悬浮或者移动至少5秒钟的一段相当长的时间，一般为30秒至10分钟。

本发明的改进的组合物含有水基物质，其中含一种强酸或强碱、有机的表面活性剂、有机的聚合物增稠剂以及许多其它必要时可加入的有用组分。本发明的清洗剂可以封装在采用市售的压力容器、气溶胶阀门和气溶胶喷射剂的加压气溶胶喷雾装置中。本发明的清洗

剂可以以用泵喷雾的方式使用，采用泵喷雾头及合适的容器。通常将其施加到含有难去除的无机、有机或掺混型污垢的硬表面上。这类污垢包括烤干或碳化的食物残渣。其它的表面可以包含由供应水中基本上不溶的硬性组分衍生形成的污垢。本发明的增强的清洗组合物能快速去除这类污垢，因为这种清洗剂含有清洗组分与增稠剂的独特组合，它能快速去除污垢，并且防止在施用时形成大量会造成呼吸道不适的薄雾或气溶胶。就本申请而言，“气溶胶”和“薄雾”是指含清洗组合物的小粒子浮在空气中的分散体，它能在清洗部位周围的大气中保持悬浮或分散至少 5 秒钟，一般是 30 秒至 10 分钟。我们在研究中发现，由于吸入这种薄雾造成的呼吸道不适或不自觉的窒息反应，取决于清洗组分的刺激能力，并且与气溶胶或薄雾的粒度大小成反比。我们发现，强刺激性的强酸或强碱物质在粒度降到约 200μm 以下时越发有刺激性，轻度刺激性的物质在平均粒度降至约 170μm 以下时变得有刺激性。但是，任何可喷雾的组合物如果喷雾时产生的气溶胶或薄雾的平均粒度保持大于 200μm、优选大于 210μm 时，在最坏情况下也可以变成只是轻度刺激性的。

本发明的详细说明

本发明的可喷雾水基清洗组合物通常在水基组合物中含有一种强酸或强碱，以及有机表面活性剂和有效的有机增稠物质。本发明的组合物可以含有下述的许多必要时可加入的其它组分。

强碱

本发明的液体水基清洗剂组合物可以含一种强碱物质或一种碱源，该碱源可以是有机碱源或无机碱源。对本发明而言，还被称作碱性物质的碱源是一种能加到含水体系中使 PH 大于 7 的组合物。

有机碱源常为强的含氮碱，包括例如氨、单乙醇胺、单丙醇胺、二乙醇胺、二丙醇胺、三乙醇胺、三丙醇胺等。使用单链烷醇胺化合物的作用之一与这种液体胺的溶剂本性有关。使用某种大比例的单乙醇胺、单丙醇胺等能提供相当大的碱性，而且还提供与本发明中其它物质相结合的相当大的溶剂力。碱源也可包括无机碱。本发明的喷雾清洗剂的无机碱分优选由氢氧化钠或氢氧化钾构成，它们可以以液体（约10—60%重量的水溶液）或固体（粉末、碎片或小粒）形式使用。优选形式的碱金属碱是市售的氢氧化钠，它可以以浓度约50%重量的水溶液形式得到，或是不同粒度和形状的各种固体形式。其它的无机碱源是诸如硅酸钠等可溶性硅酸盐或磷酸三钠。

强酸

本发明的水基清洗组合物可以含有一种酸性组合物作为主清洗剂，它通常可以是强酸或是强酸与弱酸的组合。对于本发明而言，酸性物质是一种能加到水体系中使PH小于约7的组合物。可以在本发明水基清洗剂中使用的强酸包括在水溶液中基本上完全解离的酸（强酸），例如盐酸、硫酸、三氯乙酸、三氟乙酸、硝酸等。可以用"弱"有机和无机酸作为本发明酸性清洗剂的组分。弱酸是这样的酸，当它在室温下在适合形成本发明清洗组合物的浓度范围内溶于水中时，由酸的阳离子部分解离出一个质子的第一步解离实质上进行不完全。这种无机酸还称作弱电解质，例如见I. M. Koltoff等在教科书"Quantitative Inorganic Analysis"（McMillan Co.，第三版，1952，34—37页）中所用的术语。大多数常见的市售弱有机酸和无机酸均可用在本发明中。弱有机酸和无机酸的实例包括磷酸、氨基磺酸、乙酸、羟基乙酸、柠檬酸、苯甲酸、酒石酸、马来酸、苹果酸、富马

酸等。我们发现，在某些场合，强酸与弱酸的混合物或者弱有机酸和弱无机酸与强酸的混合物可以产生令人吃惊的增强的清洗效果。这种酸清洗剂对于清洗碱性有机和无机污垢最有效。最常用酸性清洗剂清洗的污垢包括由供应水中的硬性组分与清洗组合物沉淀形成的污垢或是在钙镁、铁、锰或其它硬性组分存在下沉淀形成的食品污垢。这类污垢包括奶制品残渣，皂垢，皂化的脂肪酸或其它勉强溶解的阴离子型有机物种，它们在与供应水中的二价硬性组分结合和接触时能形成污垢沉淀或基质。

表面活性剂

本发明的水基清洗组合物可以含有一种有机表面活性剂组合物。可以使用阴离子型、非离子型、阳离子型或两性型表面活性剂。可以在本发明的水基组合物中使用的阴离子型物质是含有大的亲水性部分和强的阳离子　基团的表面活性剂。这类阴离子型表面活性剂一般含有选自磺酸、硫酸或磷酸、膦酸或羧酸基团的阴离子基团，它们在中和时与其阳离子形成磺酸盐、硫酸盐、膦酸盐或羧酸盐，这些阳离子最好是选自碱金属、铵、链烷醇胺，例如钠、铵或三乙醇胺。有效力的阴离子型磺酸盐或硫酸盐表面活性剂的实例包括烷基苯磺酸盐、二甲苯磺酸钠、十二烷基苯磺酸钠、直链十三烷基苯磺酸钠、十八烷基苯磺酸钾、十二烷基硫酸钠、十六烷基硫酸钠、椰油烷基硫酸钠、烯烃磺酸钠。

非离子表面活性剂当溶解在水介质中时不带分离的电荷。非离子型表面活性剂的亲水性由它与水分子的氢键提供。这类非离子型表面活性剂的分子通常含有与疏水部分相结合的聚氧亚乙基基团大链段，或者是一种含聚氧亚丙基和聚氧亚乙基链段的化合物。聚氧

亚乙基表面活性剂通常由脂肪醇、烷基酚和脂肪酸的碱催化的乙氧基化反应制备。聚氧亚乙基嵌段共聚物通常含有与大的环氧丙烷链段偶联的大的环氧乙烷链段。这些非离子型表面活性剂在这一技术领域中的应用是众所周知的。

亲油部分和含氨基或四价氮基团的阳离子基团可以使表面活性剂分子具有表面活性剂性质。正如阳离子表面活性剂的名称所暗示的，亲水的含氮部分在溶于水介质中时带正电荷。可溶的表面活性剂分子可以利用低分子量的烷基或羟基烷基使其溶解度或其它性能增强。阳离子型表面活性剂可以用在本发明的酸性或碱性组合物中。一种优选的阳离子型表面活性剂是含氧的胺类化合物，例如氧化胺。优选的各类阳离子型表面活性剂包括氧化叔胺类表面活性剂。氧化叔胺表面活性剂通常含有三个与氧化胺（N→O）相连的烷基。烷基一般由两个低级（C_{1-4}）烷基和一个高级（C_{6-24}）烷基构成，或者是两个高级烷基与一个低级烷基。另外，低级烷基可以包括用亲水部分（例如羟基、胺基、羧基等）取代的烷基。本发明优选的氧化胺包括二甲基十六烷基氧化胺、二甲基十二烷基氧化胺、二甲基十四烷基氧化胺、二甲基十八烷基氧化胺、二乙基椰油基氧化胺、二甲基癸基氧化胺和它们的混合物。

在本发明中可以使用两性表面活性剂。两性表面活性剂在结构中含有酸性和碱性两个亲水部分。这些离子型官能基可以是先前在关于阴离子或阳离子表面活性剂的部分中刚刚提到的任何离子或阳离子基团。概括地说，阴离子基团包括羧酸根、硫酸根、磺酸根、膦酸根等，而阳离子基团通常包括有胺型氮原子的化合物。很多两性表面活性剂还含有可以加强其亲水倾向的醚氧化物或羟基。本发明

优选的两性表面活性剂包括有与阴离子羧酸根或硫酸根基团结合的阳离子型氨基的表面活性剂。可用的两性表面活性剂的实例包括磺基甜菜碱、N—椰油基—3，3—氨基丙酸及其钠盐、n—牛油基—3—氨基—二丙酸二钠盐、1，1—双（羧甲基）—2—十一烷基—2—咪唑啉氢氧化物二钠盐、椰油基氨基丁酸、椰油基氨基丙酸、椰油酰氨基羧基甘氨酸盐、椰油基甜菜碱。优选的用于本发明组合物中的两性表面活性剂包括椰油酰氨基丙基甜菜碱和椰油基氨乙基甜菜碱。

水相容的溶剂

本发明的清洗剂可以含有一种相容的溶剂。合适的溶剂是在使用比例下溶于本发明水基清洗剂组合物中的溶剂。优选的可溶性溶剂包括低级链烷醇、低级烷基醚、低级烷基二醇醚。这些物质是无色液体，带有轻微的令人愉快的气味，它们是优良的溶剂和偶合剂，通常可以与本发明的水基清洗组合物混溶。这类适用的溶剂的实例包括甲醇、乙醇、丙醇、异丙醇和丁醇、异丁醇、乙二醇、二甘醇、三甘醇、丙二醇、二丙二醇、混合的乙二醇一丙二醇醚。二醇醚包括低级烷基（C_{1-8}烷基）醚，其中有丙二醇甲醚、二丙二醇甲醚、二丙二醇乙醚、三丙二醇甲醚、乙二醇甲醚、乙二醇乙醚、乙二醇二乙醚、二甘醇甲醚、二甘醇丁醚、乙二醇二甲醚、乙二醇单丁醚等。清洗剂的溶剂能力可以通过使用链烷醇胺来增大。

增稠剂或粘度调节剂

本发明组合物要求有一种能形成触变性组合物的物质存在。换言之，当物质不受扰动（以剪切方式）地放置时，它保持高粘性。但当发生切变时，物质的粘度显著而可逆地降低。在撤除剪切作用之后，粘度又恢复。这种性质使该物质能通过喷雾头施用。当它从使

用喷射剂的气溶胶容器中喷雾时，它在喷射剂的压力下自进料管进入气溶胶喷雾头期间受到剪切作用，或者在使用泵的喷雾器中受到泵的剪切作用。无论在那一种情形，粘度都必须下降到绝大部分物质能够使用 来将物质施加在有污垢的表面上的喷雾装置进行喷雾的地步。但是，一旦物质停留在污染的表面上，它应该重新获得高粘度以保证在污垢上保持就位。最好是该物质施加到表面上能大体上形成一个涂层，使得清洗组分有足够的浓度，以便松脱和去除硬化或烤干的污垢。在与垂直或倾斜表面上的污垢接触时，与清洗剂其它组分一起使用的增稠剂防止了物质在重力作用下滴落、滑移或其它运动。清洗材料应配制成其粘度足以保持相当大部分该材料薄膜与污垢接触至少 1 分钟，最好是 5 分钟以上。

工艺上已知有许多著名的有机增稠剂。优选用于本发明的增稠剂是从植物或动物来源衍生得到的天然聚合物或胶。这些物质常常是有显著增稠能力的大的多糖分子。

一种基本上可溶的有机增稠剂被用来使本发明的组合物具有触变性。优选的增稠剂有相当大的水溶解度，以便容易去除。用于本发明水基组合物的可溶性有机增稠剂的实例包括羧基化的乙烯基聚合物，例如聚丙烯酸及其钠盐，硼酸、二乙醇酰胺、椰油二乙醇酰胺、椰油单乙醇酰胺、硬脂酰二乙醇胺、乙氧基化的纤维 素、羟乙基硬脂酰胺、油酰二乙醇胺、硬脂酰单乙醇胺、十六烷醇、硬脂醇、聚丙烯酰胺增稠剂、乙醇乙二醇二硬脂酸酯、黄原胶组合物、藻酸钠和藻酸铵产物、羟丙基纤维素、羟乙基纤维素，以及水溶解度相当大的其它类似的水基增稠剂、优选用于本发明碱性组合物中的增稠剂是 Merck 公司 Kelco 子公司以 KELTROL、KELZAN AR、KELZAN

D35、KELZAN S、KELZAN XZ 及其它商品名称销售的黄原胶增稠剂。这些黄原胶聚合物因其水溶解度高和增稠力强而优先选用。本发明的组合物可以用水基清洗剂或柔和的水基洗涤剂组合物与仍保持基本上水溶或水可分散的低浓度的黄原胶增稠剂制成。对于本发明的酸性组合物，优选的增稠剂包括聚乙烯醇增稠剂。最好是完全水解的聚乙烯醇（从—OH 官能基中除掉 98. 5%摩尔以上的乙酸酯基）。对于无机的碱性清洗剂，优选的增稠剂包括黄原胶衍生物。黄原胶是田野黄单胞菌的胞外多糖。黄原胶是由玉米糖或其它玉米甜味剂副产物经发酵制成。黄原胶中含有一个与纤维素中发现的类似的聚 β—（1→4）—D—吡喃葡糖基主链。黄原胶及其衍生物的水分散体显示出新奇和显著的流变性质。低浓度的胶有相当高的粘度，从而可以经济地使用。黄原胶溶液显示出高度假塑性，即，在很广的浓度范围内发生快速的剪切稀化，一般认为是瞬时可逆的。未受剪切的物质的粘度似乎与 PH 无关，而且在很宽的范围内与温度无关。优选的黄原胶材料包括交联的黄原胶。黄原胶聚合物可以用各种对大的多糖分子的羟基官能度有反应活性的已知的共价活性交联剂交联，也可以用二价、三价或多价金属离子交联。在美国专利 4，782，901 中公开了这类交联的黄原胶，该专利在本文中被引用作为参考。对于黄原胶材料，合适的交联剂包括金属阳离子，例如 Al^{+3}、Fe^{+3}、Sb^{+3}、Zr^{+4}及其它的过渡金属等。也可以使用已知的有机交联剂。本发明优选的交联的黄原胶试剂是 KELZAN AR，Kelco 公司（Merck 公司的一个子公司）的产品。KELZAN AR 是一种交联的黄原胶，它形成的触变性清洗剂在喷雾时能生成大粒度的薄雾或气溶胶。

螯合剂

本发明的增稠材料可以含有一种有机或无机螯合剂或螯合剂混合物。可以使用有机螯合剂，例如柠檬酸、次氮基三乙酸（NTA）的碱金属盐、EDTA、葡糖酸碱金属盐、聚电解质（例如聚丙烯酸）等。最优选的螯合剂是诸如葡糖酸钠等有机螯合剂，这是由于这种螯合剂与配方基料的相容性。

本发明的增稠的清洗材料还包含有效数量具有螯合性质的水溶性有机膦酸。优选的膦酸包括其中含至少2个成阴离子的基团、而且其中至少一个是膦酸基的低分子量化合物。这类适用的膦酸包括一、二、三和四膦酸，它们还可以含有能在碱性条件下形成阴离子的基团，例如羧基、羟基、硫基等。它们之中包括化学式如下的膦酸：

$R_1N\ [CH_2PO_3H_2]_2$ 或 $R_2C\ (PO_3H_2)_2OH$

其中 R_1 可以是—〔（低级）亚烷基〕N〔$CH_2PO_3H_2$〕$_2$ 或第三个 $CH_2PO_3H_2$ 基团；R_2 选自 C_1—C_6 烷基。

膦酸也可以包括低分子量的膦酰基多羧酸，例如有大约2—4个羧酸基和约1—3个膦酸基的膦酰基多羧酸。这类酸包括1—膦酰—1—甲基丁二酸、膦酰丁二酸和2—膦酰丁—1，2，4—三羧酸。

其它的有机膦酸包括1—羟基亚乙基—1，1—二膦酸（$CH_3C(PO_3H_2)_2OH$）它可以从Monsanto工业化学公司（St. Louis，MO）以Dequest^{R}2010的名称买到，是58—62%的水溶液；氨基〔三（亚甲基膦酸）〕（N〔$CH_2PO_3H_2$〕$_3$），可以从Monsanto公司以Dequest^{R}2000的名称买到，是50%的水溶液；乙二胺〔四（亚甲基膦酸）〕可以从Monsanto公司以Dequest 2041的名称买到，是90%的固体酸产品；以及2—膦酰丁—1，2，4—三羧酸，可以从Mobay化学公司无机化学部

(Pittsburgh, PA) 以 Bayhibit AM 的名称买到，是 45—50%水溶液。应该清楚，上述的膦酸也可以以水溶性酸式盐的形式使用，特别是碱金属盐，例如钠或钾盐；铵盐或醇胺盐，其中的羟烷基有 2 到 3 个碳原子，例如单、二或三乙醇胺盐。如有必要，也可以使用各个膦酸或其酸盐的混合物。在美国专利 4，051，058 中公开了其它适用的膦酸，该专利的公开内容在本文中引用作为参考。

本发明组合物中还可以掺混一种水溶性丙烯酸聚合物，它可以对最终使用条件下的洗涤溶液起调节作用。这些聚合物包括聚丙烯酸、聚甲基丙烯酸、丙烯酸—甲基丙烯酸共聚物、水解的聚丙烯酰胺、水解的聚甲基丙烯酰胺、水解的丙烯酰胺—甲基丙烯酰胺共聚物、水解的聚丙烯腈、水解的聚甲基丙烯腈、水解的丙烯腈—甲基丙烯腈共聚物，或是它们的混合物。也可以使用这些聚合物的水溶性盐或部分盐，例如各个碱金属（如钠、钾）盐或铵盐。聚合物的重均分子量是从约 500 到约 15000，最好是在 750 至 10000 的范围内。优选的聚合物包括平均分子量在 1000 至 6000 之间的聚丙烯酸、聚丙烯酸的部分钠盐或聚丙烯酸钠。这些聚合物有市售商品，它们的制备方法是工艺上众所周知的。

例如，可用于本发明清洗溶液中的市售的调节水用聚丙烯酸盐溶液包括聚丙烯酸钠溶液，Colloid^{R} 207（colloids 公司，Newark，NJ）；聚丙烯酸溶液 Aquatreat^{R} AR—602—A（Alco 化学公司，Chattanooga，TN）；聚丙烯酸溶液（50—65%固体）和聚丙烯酸钠粉（分子量 2100 和 6000）及溶液（45%固体），可自 B. F. Goodrich 公司买到，商品名称 Goodrite^{R}K—700 系列；以及聚丙烯酸的钠盐或部分钠盐溶液（分子量 1000—4500），可自 Rohm&Haas 公司购得，商品

名称 Acrysol^{R} 系列。

本发明还可以掺合诸如络合磷酸盐螯合剂等物质，这包括三聚磷酸钠，六偏磷酸钠等，以及它们的混合物。磷酸盐、缩聚磷酸钠硬度螯合剂组分起着水软化剂、清洗剂和洗涤助剂的作用。碱金属(M)直链和环状缩聚磷酸盐通常的 M_2O：P_2O_5 摩尔比约为 1：1 至 2：1 及更大。典型的这类聚磷酸盐是优选的三聚磷酸钠、六偏磷酸钠、偏磷酸钠以及这些磷酸盐的相应的钾盐和它们的混合物。磷酸盐的粒度并不重要，可以使用任何细分的或粒状的市售商品。

三聚磷酸钠是优选的无机硬度螯合剂，因为它易得、价廉、清洗力强。三聚磷酸钠起螯合钙和/或镁阳离子的作用，使水软化。它有助于从硬表面上去除污垢和保持污垢悬浮。它对常见的表面材料的腐蚀作用小，而且比其它的水调节剂便宜。三聚磷酸钠在水中的溶解度较低（约 14%重量），它的浓度必须用溶解度之外的方法提高。这类磷酸盐的典型实例是碱性的缩聚磷酸盐（即多磷酸盐），例如焦磷酸钠或钾、三聚磷酸钠或钾、六偏磷酸钠或钾等。

金属保护剂

本发明的组合物可以含有一种能保护金属免遭腐蚀的物质。这种金属保护剂包括葡糖酸钠和葡庚糖酸钠。

除了所述的本发明组合物的组分之外，还可以有用于硬表面清洗的辅助性物质。这类辅助物质包括增泡剂、抑泡剂（如果需要）、防腐剂、抗氧化剂、PH 调节剂、香料、着色剂、平定剂（pacifying agent）或珠光剂、助剂盐、共溶剂及其它众所周知的有用的辅助剂。

本发明的清洗材料通常采用加压气溶胶或气溶胶泵喷雾的方式施加到污染的表面上。在以加压气溶胶形式施用时，将本发明的组

合物与一种气溶胶喷射剂组合，封装在金属质高压容器中。典型的喷射剂包括低级烷烃，例如丙烷、丁烷、氧化亚氮、二氧化碳及各种含氟烃。加压气溶胶容器通常包括一个喷雾头、阀门和汲管，该汲管到达容器的另一端，以保证容器内所有的内容物都能在喷射剂作用下发射出去。当阀门开启时（减压），喷射剂的压力使液体进入汲管并流过气溶胶喷雾头。在喷雾头的出口，由于将清洗材料引导到污染表面上的气溶胶阀门的几何形状而形成喷雾图案。气溶胶容器、汲管、喷射剂和喷雾阀是工业技术中众所周知的。泵喷雾装置通常包括容器、喷雾头、阀门、泵和汲管。开动泵使一个活塞在装满本发明组合物的园筒内移动。活塞的运动将组合物压过气溶胶阀门，形成喷雾并粘附到污染的表面上。一旦活塞到达它的全部行程，则在一个弹簧的作用下回到其原始位置，从而使园筒通过阀门开启充满另外一份喷雾材料。当活塞再次穿过园筒进行压缩时，上述阀门关闭以防止任何溶液从园筒中流出。泵喷雾可以将相当大量的物质喷在污染的表面上

本发明的清洗材料可以用常见的容器和掺混设备 将各组分混合在水基稀释剂中来制备。制备本发明组合物的一种优选方法包括将一定量的去离子水加到一个带搅拌设备的生产容器中，随后加入有机增稠剂，以便使本发明的组合物具有触变性。在增稠剂完全被加溶后，可以按任何次序加入本发明的其它组分，

以下的实施例、实验和数据为了解本发明的实质提供了基础，其中还包括了一种最佳模式。

实验

A. 清洗能力

采用排气罩和烤架污垢试验（hood and grill soil test）或 Crisco 试验对以下制剂进行清洗试验

排气罩和烤架污垢试验

此试验模拟清洗剂去除公共机构排气罩、炉具和烤架上的聚合油的能力。

将 2.5g Mazola 牌玉米油均匀地铺展在一个 14 英寸 X14 英寸的不锈钢片上。将该片在 200℃加热 3 小时。此加热步骤使油聚合成粘稠的漆状黄色薄膜。

组合物的清洗能力相对于标准制剂进行测量。将试验制剂和标准制剂的 1 克样品用滴管加到该聚合薄膜上。这在室温下进行。记下该组合物 sto 使油膜松动所需的时间。松动意味着薄膜变皱并且从不锈钢表面上抬起到能被在钢片上流动的自来水除掉的程度。

Crisco 试验

此试验模拟清洗剂从公共机构厨房的硬表面上去除新沉积的未聚合的油和脂的能力。将 1 克 Crisco 牌全植物起酥油样品均匀地铺展在实验室通风橱的 10 英寸 X10 英寸玻璃门上。

组合物的清洗能力相对于标准制剂进行测定。将试验制剂用一台 5910BA 号 Affa 喷雾器喷到污垢上。按照“多米诺”图案喷 5 次。在 5 次喷雾后，使组合物在擦拭前保持与污垢接触 1 分钟、使用 Scott 牌实验室用 Soft Cote 擦巾擦去污垢。在擦拭之后，再向此表面喷一次，使用新的擦巾再擦表面。在最初喷雾和每次擦拭的 1 分钟后测定清洗剂的效力。令人满意的试验制剂在 1 分钟内能将污垢乳化和松脱，擦拭后留下无油脂的表面。特别是，在第二次擦拭后表面应该干净，没有条纹。

实施例 1

在一个装有搅拌装置的适当大小的金属容器中装入 3071. 4g 去离子水。在搅拌下慢慢加入 7. 57g KELZAN AR，这是 Kelco 公司（Merck 公司的子公司）制造的交联的黄原胶。在 KELZAN 溶液均匀之后，向增稠了的水中加入 340. 65g 50%重量的活性氢氧化钠水溶液，随后加入 75. 7g 椰油酰胺基丙基甜菜碱（30%）和 18. 92g 十二烷基醚磺酸钠（60%重量活性水溶液）。将溶液搅拌均匀，加 60. 56g 葡糖酸钠和 18. 9g C_{10-12}烷基二甲基氧化胺（30%），接着加入 5. 67g d—苎烯香料加 185. 46g 丁基纤维素。最后，向溶液中加入 0. 12g 混合染料。

对实施例 1 的组合物进行常见油脂污垢的清洗能力试验。在面积为 10 英寸 X10 英寸的玻璃上涂敷 1g Crisco 牌起酥油。将制剂 I 稀释到 50%重量，喷到这一 10 英寸 X10 英寸的油脂样品上。此 50%稀释浓度的制剂干净地洗掉了油脂。在排气罩和烤架污垢试验中当把此清洗材料施加到排气罩和烤架上的污垢样品上时，它在 3 分 25 秒内除掉了 100%的污垢。纯的和 50%重量浓度活性稀释的清洗材料在喷雾时都生成无窒息性的薄雾。在对本发明材料进行喷雾试验时，选用称作 5910BA 号 Affa 喷雾器的喷雾头。选用这种喷雾头是因为已知在使用高碱性或高酸性清洗组合物时这种喷雾头产生的喷雾最具刺激性。用这种喷雾头得到的刺激性薄雾或气溶胶的任何减少都是组合物在最差情况下减少刺激性薄雾或气溶胶生成的能力的重要证明。

实施例 2A—C

组分	重量 百分数		
	2A	2B	2C
水	83.05	83.65	81.85
黄原胶 (KELZAN AR)	0.2	0.0	0.2
氢氧化钠（50%重量活性水溶液）	9.0	9.0	9.0
椰油酰胺基丙基甜菜碱（30%含量）	2.0	2.0	2.0
葡糖酸钠	1.0	1.0	1.0
十二烷基醚硫酸盐（60%含量）	0.5	-	
C_{10-12}二甲基氧化胺（30%含量）	0.5	0.5	0.5
单乙醇胺	3.0	3.0	
d－苎烯（香料）	0.15	0.15	0.15
丁基纤维素	-	-	5.0
染料	0.005	-	

对实施例 2B 在水中的 50%重量活性浓度稀释液作的试验使 Crisco 试样 100%清洗干净。

排气罩和烤架污垢试验得到以下结果：

	接触时间	去除%	松脱的时间
实施例 2 B	2:55	97	2:20
实施例 2 C	2:25	100	2:04

实施例 1 和 2 的数据显示了本发明组合物的清洗能力。Crisco 试验和排气罩及烤架污垢试验都表明，使用本发明的组合物能够快速和基本上完全地去除在食品制备环境中常遇到的污垢。本发明的配方降低了成雾，但并不为了改进呼吸道适应性而损失任何清洗能力。

B. 粒度分析和表面张力结果——强碱性制剂

将粒度分析试验的制剂经过一个气溶胶雾化喷雾器(5910BA 号 Affa 喷雾器)送入一台 Malvern Instruments 公司的 INDP 型粒度分析仪。

表面张力在 25℃下用 Du Nouy 环法在 Kruss D—12 自动表面张力计上测定

试验制剂的刺激作用的鉴定是用与粒度分析中使用的相同的气溶胶雾化喷雾器将试验制剂喷入试验室水槽中，由喷雾者吸入槽上方的空气，按 0—5 级记录刺激性等级，0 为无刺激性，5 为非常刺激。

实施例 3A—C

强碱性制剂鉴定如下：

组分	重量百分数		
制剂	3A	3B	3C
水	至 100%	至 100%	至 100%
KELZAN AR	0.2	0.2	-
NaOH（50%水溶液）	9.0	9.0	9.0
单乙醇胺（99%含量）	3.0	3.0	3.0
椰油酰胺基丙基甜菜碱（30%含量，水溶液）	2.0	-	2.0
C_{12-14}二甲基氧化胺（30%含量，水溶液）	0.5	-	0.5
葡糖酸钠	1.6	1.6	1.6

试验结果如下：

制剂	刺激性等级	中值粒度（μm）	表面张力 Dynes/cm
3A	1	206.5	29.1
3B	1	212.1	52.5
3C	5	107.9	31.7

制剂3A的刺激性等级为1。这并未完全排除刺激性，但是显著减小。与不用增稠剂的类似制剂（3C）相比，实现了明显的改进。同样，用了KELZAN AR但是不用表面活性剂制成的制剂（3B）的刺激性等级也是1。不用KELZAN AR但是用表面活性剂的制剂（3C），其刺激性等级为5。表面张力结果看来与刺激性等级无关。制剂（3C）的表面张力低，但是很刺激；而制剂（3A）的表面张力相似，但刺激性程度大大降低。制剂3B的刺激性小，但表面张力增高。刺激性程度确实与粒度大小有关。高度刺激性的制剂3C的平均粒度为107．9μm，而刺激性减小的两种制剂具有206．5和212．1μm的较大的平均粒度。我们认为，KELZAN AR将水滴保持在一起并且减少了进入空气和造成刺激性的细小薄雾。

C．粒度分析和表面张力结果——酸性制剂实施例4A—D

所评定的酸性制剂如下：

组分	制剂	重量百分数			
		4A	4B	4C	4D
水		至 100%	至 100%	至 100%	至 100%
聚乙烯醇（高分子量，完全水解350）		0.3	0.5	0.3	-
磷酸（75%）		11.625	11.625	11.625	11.625
柠檬酸（50%）		4.875	4.875	4.875	4.875
丁基卡必醇		4.000	4.000	4.000	4.000
壬基酚乙氧基化物（9·5摩尔）		1.000	1.000	-	1.000
C_{12-14}二甲基氧化胺（30%）		3.500	3.500	-	3.500

试验结果如下：

制剂	刺激性等级	中值粒径（μm）	表面张力 Dynes/cm
4A	0	259.9	32.3
4B	0	250.3	32.3
4C	3	126.9	34.6
4D	3	165.1	32.1

对于用 0. 3%和 0. 5%聚乙烯醇制备的全制剂（4A 和 4B），其刺激性等级为 0。这一等级同样与粒度有关，而与表面张力无关。用制剂 4C 得到的粒度结果表明，是表面活性剂与聚乙烯醇相结合增大了平均粒度。

以上数据指示，平均粒度在 200μm 以上大大减少了刺激性薄雾。所有上列数据都是得自已知有相当刺激性的浓制剂。

我们已经证实，本发明的清洗组合物在一种增稠的水基材料中包含作为活性清洗组分的高碱性物质或高酸性物质以及其它的清洗组分，它具有优异的去除污垢的性能。我们还表明，在喷雾装置中使用本发明的组合物时，如果喷雾材料的平均粒径大于 200μm，则产生的薄雾或气溶胶的刺激作用可以基本上去除。本发明的增稠材料在配制生成低粒度气溶胶或薄雾的情况下清洗能力无任何损失。

上述说明书、实施例和数据为了解所公开的发明提供了基础，在不偏离本发明的精神和范围的情况下可以制订本发明的任何实施方案。本发明归属于后面所附的权利要求。