



(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 105683350 B

(45)授权公告日 2019.03.05

(21)申请号 201380080418.1

B·帕斯彻里尔

(22)申请日 2013.10.24

(74)专利代理机构 中国国际贸易促进委员会专

(65)同一申请的已公布的文献号

利商标事务所 11038

申请公布号 CN 105683350 A

代理人 张钦

(43)申请公布日 2016.06.15

(51)Int.Cl.

(85)PCT国际申请进入国家阶段日

C11D 3/16(2006.01)

2016.04.22

C11D 3/39(2006.01)

(86)PCT国际申请的申请数据

审查员 侯彦秋

PCT/EP2013/072302 2013.10.24

(87)PCT国际申请的公布数据

W02015/058803 EN 2015.04.30

(73)专利权人 艺康美国股份有限公司

地址 美国明尼苏达

(72)发明人 T·N·弗斯特 D·科维兹

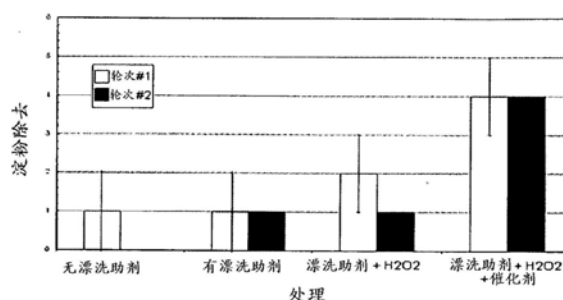
权利要求书2页 说明书20页 附图1页

(54)发明名称

用于从表面上除去污物的组合物和方法

(57)摘要

本发明涉及从待清洁的表面上除去污物的含水组合物，它由水、洗涤剂混合物和漂洗助剂形成，其中所述洗涤剂混合物包括过氧化催化剂和所述漂洗助剂包括氧源。这一组合物可提供更加有效的清洁行为。本发明进一步涉及从待清洁的表面上除去污物的方法，所述方法包括施加本发明的组合物到待清洁的表面上。



1. 一种从待清洁的表面上除去污物的方法,所述方法包括:
 - a) 在餐具洗涤剂中提供一个或多个被污染的器皿;
 - b) 进行第一洗涤步骤,所述第一洗涤步骤包括使所述一个或多个被污染的器皿与清洁组合物的水溶液接触,其中所述清洁组合物由包含过氧化催化剂的洗涤剂混合物和包含氧源的漂洗助剂组合物这二者形成;
 - c) 进行漂洗步骤,其中使未用过的包含氧源的漂洗助剂组合物的水溶液与所述一个或多个被污染的器皿接触,同时使所述器皿被所述清洁组合物的水溶液覆盖。
2. 权利要求1的方法,其中当所述清洁组合物的水溶液在循环稳态下时,进行步骤c)。
3. 权利要求1的方法,其中在 $\geq 20\text{s}$ 至 $\leq 240\text{s}$ 的时间范围内进行步骤b),和/或在 $\geq 5\text{s}$ 至 $\leq 120\text{s}$ 的时间范围内进行步骤c)。
4. 权利要求1-3任一项的方法,其中所述过氧化催化剂是锰基催化剂,铁基催化剂,或它们的混合物。
5. 权利要求1-3任一项的方法,其中所述过氧化催化剂是MnTACN, MnDTNE, 含bispidon型配体的铁基催化剂, FeTamL, 草酸锰(I I), 1,2,4,5-二-0-异亚丙基- β -D-赤-2,3-己二-2,6-吡喃糖, Tinocat Mn催化剂, 或它们的混合物。
6. 权利要求1-3任一项的方法,其中所述氧源包括过氧化物。
7. 权利要求6的方法,其中所述过氧化物包括过氧化物,过羧酸,或它们的混合物。
8. 权利要求1-3任一项的方法,其中所述清洁组合物包含 $\geq 0.1\text{g/L}$ 至 $\leq 10\text{g/L}$ 的洗涤剂混合物。
9. 权利要求1-3任一项的方法,其中在所述清洁组合物内存在 $\geq 0.000001\text{g/L}$ 至 $\leq 0.1\text{g/L}$ 的所述过氧化催化剂。
10. 权利要求1-3任一项的方法,其中所述清洁组合物包含浓度为 0.01g/L 至 10g/L 的漂洗助剂组合物。
11. 权利要求1-3任一项的方法,其中在所述清洁组合物内存在 $\geq 0.001\text{g/L}$ 至 $\leq 6\text{g/L}$ 的氧源。
12. 权利要求1-3任一项的方法,其中在所述漂洗助剂组合物内存在10-60wt%的氧源。
13. 权利要求1-3任一项的方法,其中用于形成所述清洁组合物的洗涤剂混合物包含:
 - $\geq 20\text{wt}\%$ 至 $\leq 80\text{wt}\%$ 的碱度源;
 - $\geq 1\text{wt}\%$ 至 $\leq 50\text{wt}\%$ 的螯合剂和/或助洗剂;
 - $\geq 1\text{wt}\%$ 至 $\leq 20\text{wt}\%$ 的水调节剂;
 - $\geq 0.00001\text{wt}\%$ 至 $\leq 1.0\text{wt}\%$ 的过氧化催化剂;和
 - $\geq 0.1\text{wt}\%$ 至 $\leq 20\text{wt}\%$ 的消泡剂。
14. 权利要求1-3任一项的方法,其中用于形成所述清洁组合物的漂洗助剂组合物包含:
 - $\geq 10\text{wt}\%$ 至 $\leq 60\text{wt}\%$ 的氧源;
 - $\geq 0.5\text{wt}\%$ 至 $\leq 50\text{wt}\%$ 的水溶助剂;
 - $\geq 0.5\text{wt}\%$ 至 $\leq 50\text{wt}\%$ 的表面活性剂;和
 - $\geq 0.5\text{wt}\%$ 至 $\leq 50\text{wt}\%$ 的助洗剂。
15. 权利要求1-3任一项的方法,其中所述漂洗助剂组合物是固体、粉末、液体或凝胶。

16. 权利要求1-3任一项的方法,其中所述洗涤剂混合物是固体、粉末、液体或凝胶。
17. 权利要求1-3任一项的方法,其中所述漂洗助剂组合物还包含酶。
18. 权利要求1-3任一项的方法,其中所述洗涤剂混合物还包含酶。
19. 权利要求1-3任一项的方法,其中所述漂洗助剂组合物还包含蛋白酶。
20. 权利要求1-3任一项的方法,其中所述洗涤剂混合物还包含蛋白酶。
21. 权利要求1-3任一项的方法,其中所述漂洗助剂组合物还包含粘结剂,消毒剂,漂白剂,玻璃/金属腐蚀抑制剂,活化剂,螯合剂/多价螯合剂,硅酸盐,洗涤剂填料,消泡剂,抗再沉积剂,增味剂,及其混合物。
22. 权利要求1-3任一项的方法,其中所述洗涤剂混合物还包含粘结剂,消毒剂,漂白剂,玻璃/金属腐蚀抑制剂,活化剂,螯合剂/多价螯合剂,硅酸盐,洗涤剂填料,消泡剂,抗再沉积剂,增味剂,及其混合物。
23. 权利要求13的方法,其中所述洗涤剂混合物中的碱度源是碱金属氢氧化物,碳酸盐,碳酸氢盐,硅酸盐, 氢氧化铵,胺类,烷醇胺,氨基醇,及其混合物。
24. 权利要求1-3任一项的方法,其中所述漂洗助剂组合物中的氧源是过羧酸组合物。

用于从表面上除去污物的组合物和方法

技术领域

[0001] 本发明涉及一种用于从表面上除去污物的组合物和方法。本发明尤其涉及一种组合物，它包括含过氧化催化剂的洗涤剂 and 含氧源的漂洗助剂这二者的组合，所述组合物尤其用于通过使用器皿洗涤机从餐具上除去淀粉污物。特别地，本发明涉及在专业器皿洗涤领域中和通过使用特别短的洗涤时间从表面除去污物的组合物与方法。

[0002] 发明背景

[0003] 例如由公共机构的器皿洗涤产品解决的关键目标之一是处理在例如餐具上存在的食品污物。作为实例，除去含淀粉的污物，例如烘烤淀粉，以及除去茶或咖啡污物是主要的挑战。

[0004] 相对于除去淀粉污物的例举实例，除去食品污物包括从器皿中除去淀粉并防止淀粉层在器皿上累积。在典型的现有的器皿洗涤产品中，通过使用高度碱性的洗涤剂，满足除去淀粉的目标，同时通过直接在器皿上喷洒高度碱性溶液或酸，来防止淀粉层累积。这种工序在表述为X-Streamclean的技术下是已知的。

[0005] 根据US 2012/0302490，已知含漂白催化剂和有机载体材料的漂白催化剂化合物。该漂白催化剂定义为锰络合物。该化合物可尤其在粉状或片状产品（例如机器餐具洗涤的洗涤剂）中使用，其中它们与过氧化物源（例如过氧化氢）结合使用。

[0006] US 5,246,612描述了一种机器餐具洗涤组合物，它含有过氧化合物作为漂白剂。所述组合物含有具有有所定义通式的双核锰络合物。

[0007] 根据DE 10 2009 057 222 A1，已知在器皿洗涤组合物中用作漂白催化剂的锰络合物。

[0008] WO 2012/107187 A1描述了在洗涤和清洁组合物中以用于漂白硬表面上的着色污物的颗粒或粉末或溶液或悬浮液形式使用锰或铁的络合物例如用于餐具洗涤洗涤剂。这一洗涤剂可进一步包括过氧化氢。

[0009] 然而，特别地关于专业和快速餐具洗涤工序，特别地关于餐具洗涤工艺的效率，仍存在改进空间。

[0010] 发明概述

[0011] 本发明的目的是提供从待清洁的表面上除去污物的措施，从而允许简化清洁工序和/或允许清洁工序更加有效。

[0012] 通过权利要求1的从表面上除去污物的组合物，来解决这一目的。通过权利要求8的方法进一步解决这一目的。在从属权利要求中定义了有利的实施方案。

[0013] 用于从待清洁的表面上除去污物的含水组合物由水、洗涤剂混合物和漂洗助剂形成，其中所述洗涤剂混合物包括过氧化催化剂和其中漂洗助剂包括氧源。

[0014] 根据一个实施方案，过氧化催化剂选自锰和铁基催化剂。特别地，MnTACN，MnDTNE，含bispidon型配体的铁基催化剂，FeTamL，草酸Mn(II)，1,2:4,5-二-O-异亚丙基-β-D-赤-2,3-己二(hexodiulo)-2,6-吡喃糖和Tinocat Mn催化剂也可是合适的。

[0015] 进一步地，氧源可包括过氧化合物，例如过氧化物和/或过羧酸或前述化合物的组

合。例如,氧源可仅仅包括一种或多种前述化合物和因此由其组成。

[0016] 洗涤剂混合物可以固体、粉末、糊剂、液体或凝胶形式提供,这些实例并不限制本发明的范围。优选地,浓缩的洗涤剂组合物以固体或液体形式提供。根据一个实施方案,可在组合物内包括用量为0.1g/L至10g/L,尤其用量为0.5g/L至3g/L,优选用量为0.9g/L至2g/L的固体或液体洗涤剂混合物,其中在所述洗涤剂混合物内存在重量分数为0.00001wt%至1.0wt%的催化剂,从而导致在组合物内的催化剂浓度为0.000001g/L至0.1g/L。另外或或者,可在所述组合物内包括浓度为0.01g/L至10g/L,尤其用量为0.1g/L至4g/L的固体或液体漂洗助剂。所述漂洗助剂可含有重量分数为10wt%至60wt%的氧源,从而导致清洁组合物内氧源浓度为0.001g/L至6g/L。

[0017] 根据进一步的实施方案,用于形成组合物的洗涤剂混合物可包括至少:

[0018] -约 $\geq 20\text{wt}\%$ 至 $\leq 80\text{wt}\%$,优选约 $\geq 40\text{wt}\%$ 至 $\leq 70\text{wt}\%$ 碱度源,例如氢氧化钠,氢氧化钾,灰分(ash),偏硅酸盐;

[0019] -约 $\geq 1\text{wt}\%$ 至 $\leq 50\text{wt}\%$,优选约 $\geq 1\text{wt}\%$ 至 $\leq 40\text{wt}\%$ 尤其用于水硬度覆盖(coverage)的螯合剂和/或助洗剂,例如膦酸盐,三聚磷酸钠,甲基甘氨酸二乙酸(MGDA);

[0020] -约 $\geq 1\text{wt}\%$ 至 $\leq 20\text{wt}\%$,优选约 $\geq 1\text{wt}\%$ 至 $\leq 15\text{wt}\%$ 水调节剂,例如阈值-/污物悬浮聚合物,尤其是诸如聚丙烯酸之类的聚合物;

[0021] -约 $\geq 0.00001\text{wt}\%$ 至 $\leq 1.0\text{wt}\%$,优选约 $\geq 0.001\text{wt}\%$ 至 $\leq 0.5\text{wt}\%$ 尤其用于污物降解的过氧化催化剂;和

[0022] -约 $\geq 0.1\text{wt}\%$ 至 $\leq 20\text{wt}\%$,优选约 $\geq 0.5\text{wt}\%$ 至 $\leq 15\text{wt}\%$ 消泡剂。

[0023] 以上定义的组分可以等于或小于100wt%的用量存在于洗涤剂混合物内。

[0024] 进一步地,所述洗涤剂可包括额外的组分,例如一种或多种粘结剂以确保固体洗涤剂配方的整体性;酶,例如用于降解淀粉的淀粉酶,或用于降解脂质的脂肪酶,或用于降解蛋白质的蛋白酶;用于改进润湿行为的表面活性剂;消毒剂,漂白剂和/或玻璃/金属腐蚀抑制剂。特别地关于液体洗涤剂混合物,可添加水到前面定义的洗涤剂混合物中,以实现100wt%的洗涤剂。洗涤剂混合物中水的含量因此可简单地通过从100wt%中减去所使用的化合物的量而确定。

[0025] 根据进一步的实施方案,用于形成组合物的漂洗助剂可包括:

[0026] -约 $\geq 10\text{wt}\%$ 至 $\leq 60\text{wt}\%$,优选约 $\geq 20\text{wt}\%$ 至 $\leq 50\text{wt}\%$ 氧源,例如过氧化氢;

[0027] -约 $\geq 0.5\text{wt}\%$ 至 $\leq 50\text{wt}\%$,优选约 $\geq 1\text{wt}\%$ 至 $\leq 15\text{wt}\%$ 尤其用于确保相均匀的水溶助剂,例如枯烯磺酸钠,二甲苯磺酸钠;

[0028] -约 $\geq 0.5\text{wt}\%$ 至 $\leq 50\text{wt}\%$,优选约 $\geq 1\text{wt}\%$ 至 $\leq 15\text{wt}\%$ 尤其用于润湿目的的表面活性剂,例如非离子表面活性剂;和

[0029] -约 $\geq 0.5\text{wt}\%$ 至 $\leq 50\text{wt}\%$,优选约 $\geq 1\text{wt}\%$ 至 $\leq 15\text{wt}\%$ 助洗剂,例如膦酸盐,三聚磷酸钠,甲基甘氨酸二乙酸(MGDA)。

[0030] 以上定义的组分可在漂洗助剂中以等于或小于100wt%的用量存在。

[0031] 所述漂洗助剂可含有其他组分,例如消毒剂/杀生物剂,漂白剂和染料。特别地关于液体漂洗助剂,可添加水到前面定义的漂洗助剂混合物中,以实现100wt%的漂洗助剂。漂洗助剂中的水含量可因此简单地通过从100wt%中减去所使用的化合物的量而确定。

[0032] 令人惊奇地发现,由具有过氧化催化剂的洗涤剂混合物和具有氧源的漂洗助剂形

成的含水组合物可提供下述优点：以短的洗涤时间、容易和成本节约的工序和基于氧的环境友好的氧化体系，显著改进除去污物和尤其是除去含淀粉污物。因此，本发明的组合物尤其提供改进的清洁性能。

[0033] 从待清洁的表面上除去污物的方法包括施加以上所述的组合物到待清洁的表面上。因此，所述方法主要包括下述步骤：提供任选地具有一种或多种前述任选特征的本发明组合物，和施加这一组合物到待清洁的表面上。因此，在洗涤剂混合物中提供过氧化催化剂，和在漂洗流体中提供氧源，其中将所述洗涤剂混合物和漂洗流体加入到水中，这一混合物将与待清洁的表面接触。

[0034] 所述方法可尤其在餐具洗涤机、专业餐具洗涤机系统（例如专业门/罩型餐具洗涤机或传输/飞行型器皿洗涤机）和/或在器皿洗涤机中在短的洗涤时间（例如 $\leq 20\text{min}$ ，尤其是 $\leq 15\text{min}$ ）下进行。

[0035] 当在餐具洗涤机中使用时，所述方法可包括下述步骤：

[0036] a) 在餐具洗涤机中提供一个或多个被污染的器皿，尤其是被污染的餐具；

[0037] b) 进行第一洗涤步骤，其包括使一个或多个被污染的器皿与以上定义的清洁组合物接触，其中所述清洁组合物含有具有过氧化催化剂的洗涤剂和具有氧源的漂洗助剂这两者；

[0038] c) 进行漂洗步骤，其中使未用过的具有氧源的漂洗助剂溶液与一个或多个被污染的器皿接触，其中所述器皿被清洁组合物覆盖。

[0039] 根据进一步的实施方案，当组合物处在循环稳态下时进行所述方法，尤其根据步骤b)和c)的方法。漂洗步骤确立了在前述清洁组合物中要求的含有氧源的漂洗助剂的所谓稳态浓度。对于罩型机器来说，通过多个洗涤和漂洗循环来建立稳态，而在传输机型机器中，在洗涤槽内的洗涤剂溶液通过级联(cascade)而富含漂洗助剂。

[0040] 可有利的是，在约 $\geq 20\text{s}$ 至 $\leq 240\text{s}$ ，尤其约 $\geq 30\text{s}$ 至 $\leq 180\text{s}$ 的时间范围内进行洗涤步骤（步骤b），和/或其中在约 $\geq 5\text{s}$ 至 $\leq 120\text{s}$ ，尤其约 $\geq 8\text{s}$ 至 $\leq 60\text{s}$ 的时间范围内进行漂洗步骤（步骤c）。例如，洗涤步骤可以进行40s，而漂洗步骤可进行10s。

[0041] 令人惊奇地发现，具有以上所述特征的方法和特别地使用含具有过氧化催化剂的洗涤剂混合物和具有氧源的漂洗助剂的组合物可提供下述优点：

[0042] 以短的洗涤时间、容易和成本节约的工序和基于氧的环境友好的氧化体系，显著改进除去污物和尤其是除去含淀粉污物。因此，本发明的方法尤其提供改进的清洁性能。

[0043] 发明详述

[0044] 除非另有说明，基于液体清洁组合物或各自的混合物（例如洗涤剂混合物或漂洗助剂）的总重量用量，计算重量用量(wt%)。液体清洁组合物、洗涤剂混合物或漂洗助剂中所有组分的总重量用量不超过100wt%。

[0045] 本文中所使用的“wt%”，“wt-%”，“重量百分比”或“%重量”及其变体是指当一种物质的重量除以组合物的总重量并乘以100时该物质的浓度。要理解，本文中所使用的“百分比”，“%”和类似术语拟与“重量百分比”，“wt%”等同义。

[0046] 本文中所使用的术语“约”是指例如在现实世界中通过制备浓缩物或者使用溶液所使用的典型的测量和液体处理工序、通过这些工序内的无意的误差、和通过制备组合物或实施所述方法所使用的各成分的制备或来源或纯度的差别等可能出现的数值量的变

化。术语“约”还涵盖由特定的起始混合物得到的组合物的不同平衡条件导致的差别量。不管是否通过术语“约”来修饰，权利要求包括该用量的等价值。

[0047] 应当注意，当在本说明书和所附权利要求中使用“一个”，“一种”和“该(所述)”包括复数个提到物，除非上下文另外清楚地指明。因此，例如提到含有“一种化合物”的组合物包括具有两种或更多种化合物的组合物。还应当注意，术语“或”通常在包括“和/或”的意义上使用，除非该内容另外清楚地指明。

[0048] 本文中所使用的术语“清洁”和尤其“洗涤”是指促进或辅助污物除去、漂白、微生物群落减少及其任何组合所使用的方法或工艺。

[0049] 本文中所使用的“基本上由…组成”是指所述方法和组合物可包括额外的步骤或成分，但仅仅若额外的步骤或成分没有实质上改变要求保护的方法和组合物的基本和新型特征。

[0050] 本发明涉及从待清洁的表面上除去污物的含水组合物。这一组合物包括尤其作为溶剂的水、具有过氧化催化剂的洗涤剂混合物和具有氧源的漂洗助剂，或者由它们形成。过氧化催化剂和氧源的组合提供特别地含淀粉的污物(例如烘烤淀粉)、咖啡和茶的显著改进的清洁行为。因此，通过改进的清洁或洗涤产品，例如餐具或刀具，来解决主要的挑战。与氧源(例如过氧化氢)结合提供的过氧化催化剂因此有利地起到在例如器皿洗涤剂池内的碱性条件下降解食品污物的作用，从而额外防止新的污物层在清洁过的表面上累积。特别地，在水中食品污物组分的催化降解可得到显著提高，例如从盘上除去均匀烘烤的淀粉。氧源从而尤其有利地提供过氧化催化剂的极好性能，从而在碱性条件下降解食品污物。所述组合物因此能降解食品污物组分，减少泡沫形成和进一步降低污物在清洁过的器皿上再沉积。

[0051] 因此，通过提供在洗涤剂混合物内存在的过氧化催化剂结合提供在漂洗助剂中的氧源(例如过氧化氢)和潜在地过羧酸，以令人惊奇的方式显著改进清洁性能。

[0052] 详细地，通过在洗涤剂中提供过氧化催化剂和在漂洗助剂中提供氧源，提供在各混合物的储存过程中就稳定性而言的重要优点。这是由于下述事实导致的：催化剂和氧源储存在不同的混合物内，因为可安全地防止在这些物质进入到餐具洗涤剂内之前的负面影响。

[0053] 除此以外，一旦组合物在稳态情况下，可以提供随后添加新鲜的漂洗助剂，其中用所述组合物和因此用催化剂润湿被污染的器皿。这允许提供新鲜的漂洗助剂和因此新鲜的氧源且使得它与器皿表面直接接触。

[0054] 这提供特别有效的清洁工序，例如特别有效的淀粉降解。

[0055] 此外，由于具有氧源的漂洗助剂可独立于催化剂添加的事实，因此所述催化剂可用于特别长的洗涤时间段和因此用于巨大量的洗涤循环中。因此，各种洗涤循环量所要求的催化剂量可以显著减少，从而允许洗涤工序特别地环境友好和成本节约。

[0056] 可观察到进一步的优点在于下述事实：可在最低可能碱度下和在没有直接喷洒到器皿上的任何第三产品情况下，通过使用对淀粉高度有效的单一洗涤剂，形成所述组合物。这可是尤其有利的，因为所要求的化学品用量减少和因此成本下降以及因省去一个步骤导致时间减少。额外的益处是使用基于氧的环境友好的氧化体系。因此它被称为在较高浓度下与催化剂接触的氧源的反应性，例如一次提供这两种组分。在没有使用第三组分的情况

下,这一挑战得到解决。因此,通过借助洗涤剂引入催化剂到池内和通过漂洗助剂引入氧源的概念,产生了本发明的概念。

[0057] 待清洁的表面的实例包括硬表面和软表面,例如诸如陶瓷、金属、塑料和/或玻璃之类材料的上部外表面和/或内部外表面,与饮料和/或食品,诸如酒精类或非酒精类饮料之类的饮料(例如啤酒或牛奶),诸如肉类、蔬菜和/或谷物产品之类的食品,咖啡,茶和尤其是含淀粉的饮料和/或食品接触的表面。

[0058] 可使用本发明的方法和组合物的例举应用包括但不限于:食品和饮料工业或应用,例如乳品,奶酪,糖类和酿酒工业;健康护理,车辆护理,水护理,快餐店,害虫消灭,国际应用,消费市场,纺织品护理/洗衣。

[0059] 例如,所述组合物可在餐具洗涤机内用于清洁表面。为了使这一方法起作用,利用下述事实:对于罩型餐具洗涤机来说,在每一清洁循环过程中,将漂洗助剂直接加入到池内,而对于传输型/飞行型餐具洗涤机来说,漂洗助剂从漂洗槽通过在这些机器内的再生级联(cascade)转移到主洗涤槽。在本发明概念内,通过使用这些方法,在餐具洗涤机的一些循环/运行时间之后,在池内可获得含稳态浓度的过氧化物的漂洗助剂,从而可获得所要求量的过氧化物以供催化剂有效地降解污物。据发现,在池内含稳态浓度的过氧化物的漂洗助剂有效地导致来自产品(例如盘表面)的污物(例如淀粉)的催化降解。因此,所述组合物在私人以及商业器皿洗涤应用中是可行的。然而,本发明的组合物尤其适合于专业餐具洗涤系统,和除此以外,用于具有强烈减少的洗涤时间的餐具洗涤方法上。

[0060] 过氧化催化剂因此通常可以是分别为催化氧化反应或过氧化反应而构造的任何催化剂。例如,过氧化催化剂选自锰和铁基催化剂。例如,可使用下述催化剂:MnTACN, MnDTNE, 含bispidon型配体的铁基催化剂, FeTamL, 草酸锰(II), 1,2:4,5-二-O-异亚丙基-β-D-赤-2,3-己二(hexodiulo)-2,6-吡喃糖, 和该催化剂以名称Tinocat Mn催化剂商购于例如BASF。在上述催化剂当中, MnTACN是指 $[\text{Mn}_2(\mu\text{-O})_3\text{L}_2][\text{PF}_6]_2$, 其中 $\text{L}=\text{TACN}=\text{三甲基-1,4,7-三氮杂环壬烷}$ 。进一步地, MnDTNE是指 $[\text{Mn}_2(\mu\text{-O})_2(\mu\text{-CH}_3\text{COO})\text{L}]\text{Cl}_2$, 其中 $\text{L}=\text{DTNE}=\text{1,2-双(4,7-二甲基-1,4,7-三氮杂环壬烷-1-基)乙烷}$ 。进一步地, 和关于FeTamL, TamL是指四酰胺基大环配体。

[0061] 进一步地,正如本文中所使用的,术语“氧源”是指特别地原位和在污物中以及在溶液中能生成氧的任何组分。在一些实施方案中,活性氧源是当与过氧化催化剂接触时能原位在污物上和在和污物内提供氧的化合物。该化合物可以是有机或无机的。

[0062] 氧源可以是能提供氧以供过氧化反应的任何化合物,尤其当这一反应分别被催化时。在一些实施方案中,活性氧源包括至少一种过氧化物。过氧化物包括但不限于过氧化物和各种过羧酸(其中包括过碳酸盐),它们可在本发明的方法中使用。过氧羧酸(或过羧酸)的通式通常为 $\text{R}(\text{CO}_3\text{H})_n$, 其中例如R是烷基,芳烷基,环烷基,芳族或杂环基团,和n是1,2或3,且通过用过氧给母体酸加前缀来命名。R基可以是饱和或不饱和的以及取代或未取代的。中链过氧羧酸(或过羧酸)的通式可以是 $\text{R}(\text{CO}_3\text{H})_n$, 其中R是 $\text{C}_5\text{-C}_{11}$ 烷基, $\text{C}_5\text{-C}_{11}$ 环烷基, $\text{C}_5\text{-C}_{11}$ 芳烷基, $\text{C}_5\text{-C}_{11}$ 芳基或 $\text{C}_5\text{-C}_{11}$ 杂环基;和n是1,2或3。短链过脂肪酸的通式可以是 $\text{R}(\text{CO}_3\text{H})_n$, 其中R是 $\text{C}_1\text{-C}_4$, 和n是1,2或3。

[0063] 与本发明一起使用的例举的过氧羧酸包括但不限于:过氧戊酸,过氧己酸,过氧庚酸,过氧辛酸,过氧壬酸,过氧异壬酸,过氧癸酸,过氧十一烷酸,过氧十二烷酸,过氧抗坏血

酸,过氧己二酸,过氧柠檬酸,过氧庚二酸,或过氧癸二酸,及其混合物。支链过氧羧酸包括过氧异戊酸,过氧异壬酸,过氧异己酸,过氧异庚酸,过氧异辛酸,过氧异壬酸(peroxyisonananoic),过氧异癸酸,过氧异十一烷酸,过氧异十二烷酸,过氧新戊酸,过氧新己酸,过氧新庚酸,过氧新辛酸,过氧新壬酸,过氧新癸酸,过氧新十一烷酸,过氧新十二烷酸,过乙酸,及其混合物。

[0064] 根据本发明和关于过氧化物,最优选是过氧化氢,和尤其与过羧酸结合的诸如过氧化氢之类的过氧化物。

[0065] 在一些实施方案中,在本发明的方法中使用的组合物包括至少一种活性氧源。在其他实施方案中,在本发明的方法中使用的组合物包括至少两种、至少三种或至少四种活性氧源。

[0066] 通过添加洗涤剂混合物(例如液体洗涤剂混合物,和漂洗流体,以及因此漂洗助剂在漂洗水中的溶液)到水中,可以有利地但绝不以限制的方式形成从待清洁的表面上除去污物的含水组合物。从而,漂洗助剂和因此漂洗流体可以含有氧源,而洗涤剂混合物可包括过氧化催化剂。

[0067] 在非限制性实例中,当清洁待清洁的表面时使用的形成活性组合物的洗涤剂混合物可至少包括:

[0068] -约 $\geq 20\text{wt}\%$ 至 $\leq 80\text{wt}\%$,优选约 $\geq 40\text{wt}\%$ 至 $\leq 70\text{wt}\%$ 碱度源,例如氢氧化钠,氢氧化钾,灰分,偏硅酸盐;

[0069] -约 $\geq 1\text{wt}\%$ 至 $\leq 50\text{wt}\%$,优选约 $\geq 1\text{wt}\%$ 至 $\leq 40\text{wt}\%$ 尤其用于水硬度覆盖的螯合剂和/或助洗剂,例如膦酸盐,三聚磷酸钠,甲基甘氨酸二乙酸(MGDA);

[0070] -约 $\geq 1\text{wt}\%$ 至 $\leq 20\text{wt}\%$,优选约 $\geq 1\text{wt}\%$ 至 $\leq 15\text{wt}\%$ 水调节剂,尤其诸如聚丙烯酸之类的聚合物;

[0071] -约 $\geq 0.00001\text{wt}\%$ 至 $\leq 1.0\text{wt}\%$,优选约 $\geq 0.001\text{wt}\%$ 至 $\leq 0.5\text{wt}\%$ 尤其用于污染物降解的过氧化催化剂;和

[0072] -约 $\geq 0.1\text{wt}\%$ 至 $\leq 20\text{wt}\%$,优选约 $\geq 0.5\text{wt}\%$ 至 $\leq 15\text{wt}\%$ 消泡剂。

[0073] 进一步地,诸如洗涤剂混合物或漂洗助剂之类的组合物可包括额外的组分,例如用于确保固体洗涤剂配方的整体性的一种或多种粘结剂;酶,例如用于降解淀粉的淀粉酶,或用于降解脂质的脂肪酶,或用于降解蛋白质的蛋白酶;用于改进润湿行为的表面活性剂;消毒剂,漂白剂,玻璃/金属腐蚀抑制剂,活化剂,螯合剂/多价螯合剂,硅酸盐,洗涤剂填料或粘结剂,消泡剂,抗再沉积剂,增味剂,及其混合物。特别地关于液体洗涤剂混合物,可添加水到前面定义的洗涤剂混合物中,以实现 $100\text{wt}\%$ 的洗涤剂。洗涤剂混合物中的水含量因此可简单地通过从 $100\text{wt}\%$ 中减去所使用的化合物的量而确定。

[0074] 关于碱度源,碱度源可以有机的、无机的及其混合物。无机源可包括氢氧化物,例如碱金属氢氧化物,碳酸盐,碳酸氢盐,硅酸盐或其混合物。有机碱度源常常是强氮碱,其中包括例如氨(氢氧化铵),胺类,烷醇胺和氨基醇。胺的典型实例包括携带至少一个氮连接的烃基的伯、仲或叔胺和二胺,所述氮连接的烃基代表具有至少10个碳原子和优选16-24个碳原子的饱和或不饱和的直链或支链的烷基,或者含有最多24个碳原子的芳基、芳烷基或烷芳基,和其中任选的其他氮连接的基团通过任选取代的烷基、芳基或芳烷基或多烷氧基形成。烷醇胺的典型实例包括单乙醇胺,单丙醇胺,二乙醇胺,二丙醇胺,三乙醇胺,三丙醇

胺和类似物。氨基醇的典型实例包括2-氨基-2-甲基-1-丙醇,2-氨基-1-丁醇,2-氨基-2-甲基-1,3-丙二醇,2-氨基-2-乙基-1,3-丙二醇,羟甲基氨基甲烷和类似物。

[0075] 可在本发明的清洁组合物中使用的蛋白水解酶的实例包括(商品名)**Savinase®**;由迟缓芽孢杆菌(*Bacillus lentus*)型衍生的蛋白酶,例如**Maxacal®**, **Opticlean®**, **Durazym®**,和**Properase®**;由地衣芽孢杆菌(*Bacillus licheniformis*)衍生的蛋白酶;例如**Alcalase®**, **Maxatase®**, **Deterzyme®**,或Deterzyme PAG 510/220;由解淀粉芽孢杆菌(*Bacillus amyloliquefaciens*)衍生的蛋白酶;例如**Primase®**;和由嗜热芽孢杆菌(*Bacillus alcalophilus*)衍生的蛋白酶,例如Deterzyme APY。例举的可商购的蛋白酶包括以商品名**Alcalase®**, **Savinase®**, **Primase®**, **Durazym®**或**Esperase®**由Novo Industries A/S(丹麦)销售的那些;以商品名**Maxatase®**, **Maxacal®**,或**Maxapem®**由Gist-Brocades(荷兰)销售的那些;以商品名**Purafect®**,Purafect OX和Properase由Genencor International销售的那些;以商品名**Opticlean®**或**Optimase®**由Solvay Enzymes销售的那些;以商品名**Deterzyme®**,Deterzyme APY,和Deterzyme PAG 510/220由Deerland Corporation销售的那些,和类似物。

[0076] 优选的蛋白酶将提供良好的蛋白质除去和清洁性能,将不会留下残渣,且容易配制并形成稳定的产品。商购于Novozymes的**Savinase®**是一种丝氨酸类型的内切蛋白酶,且在8-12的pH范围内和20℃至60℃的温度范围内具有活性。当开发液体浓缩物时,优选Savinase。也可使用蛋白酶的混合物。例如,商购于Novozymes的**Alcalase®**衍生于地衣芽孢杆菌且在6.5至8.5的pH范围内和45℃至65℃的温度范围内具有活性。和商购于Novozymes的**Esperase®**衍生于芽孢杆菌属(*Bacillus* sp.)且具有碱性pH的活性范围和50℃至85℃的温度范围。

[0077] 当开发固体浓缩物时,优选Esperase和Alcalase的组合,因为它们形成稳定的固体。在一些实施方案中,在浓缩物产品内总的蛋白酶浓度为约1至约15wt%,约5至约12wt%,或约5至约10wt%。在一些实施方案中,对于每一份Esperase来说,存在至少1-6份Alcalase(例如,Alcalase:Esperase为1:1,2:1,3:1,4:1,5:1或6:1)。

[0078] 在下述专利公布中描述了清洁性蛋白酶,其中包括Novo的GB 1,243,784,W0 9203529 A(酶/抑制剂体系),W0 9318140 A,和W0 9425583(重组的胰蛋白酶-类蛋白酶);Procter&Gamble的W0 9510591 A,W0 9507791(具有降低的吸附和增加的水解的蛋白酶),W0 95/30010,W0 95/30011,W0 95/29979;Genencor International的W0 95/10615(解淀粉芽孢杆菌枯草杆菌蛋白酶(*Bacillus amyloliquefaciens subtilisin*));EP 130,756 A(蛋白酶A);EP 303,761 A(蛋白酶B);和EP 130,756 A。变种蛋白酶优选至少80%的同源性,优选具有至少80%的序列同源性,且具有在这些参考文献中的蛋白酶的氨基酸序列。

[0079] 可将不同蛋白水解酶的混合物引入到所公开的组合物内。尽管以上描述了各种具体的酶,但要理解,可使用能赋予组合物所需蛋白水解活性的任何蛋白酶。

[0080] 所公开的组合物除了包括蛋白酶以外还可任选地包括不同的酶。例举的酶包括蛋

白酶,脂肪酶,纤维素酶和其他。

[0081] 淀粉酶

[0082] 例举的淀粉酶可以衍生于植物、动物或微生物。淀粉酶可以衍生于微生物,例如酵母、霉菌或细菌。例举的淀粉酶包括由杆菌属 (*Bacillus*) 衍生的那些,例如地衣芽孢杆菌 (*B.licheniformis*),解淀粉芽孢杆菌 (*B.amyloliquefaciens*),枯草芽孢杆菌 (*B.subtilis*)或嗜热脂肪芽孢杆菌 (*B.stearothermophilus*)。淀粉酶可以是纯化的或者微生物提取物的组分,和野生类型或者变体(化学或者重组)。例举的淀粉酶包括以商品名 **Rapidase**由**Gist-Brocades®**(荷兰)销售的那些;以商品名**Termamyl®**, **Fungamyl®**或**Duramyl®**由Novo销售的那些;以商品名Purastar STL或Purastar OXAM由Genencor销售的那些;以商品名**Thermozyme®** L340或**Deterzyme®** PAG 510/220由Deerland Corporation销售的那些;和类似物。也可使用淀粉酶的混合物。

[0083] 纤维素酶

[0084] 例举的纤维素酶可以衍生于植物、动物或微生物,例如真菌或细菌。由真菌衍生的纤维素酶包括真菌特异腐质霉 (*Humicola insolens*),腐质霉属菌株 (*Humicola strain*) DSM1800,或属于种属气单孢菌属的纤维素酶212-产生真菌,和从海洋软体动物*Dolabella Auricula Solander*的肝胰腺中提取的那些。纤维素酶可以是纯化的或者提取物的组分,和野生类型或者变体(化学或者重组)。例举的纤维素酶的实例包括以商品名**Carezyme®**或**Celluzyme®**由Novo销售的那些;以商品名Deerland Cellulase 4000或Deerland Cellulase TR由Deerland Corporation销售的那些;和类似物。也可使用纤维素酶的混合物。

[0085] 脂肪酶

[0086] 例举的脂肪酶可以衍生于植物、动物或微生物,例如真菌或细菌。例举的脂肪酶包括由假单胞菌属 (*Pseudomonas*) 衍生的那些,例如施氏假单胞菌 (*Pseudomonas stutzeri*) ATCC 19.154,或者由腐质霉属衍生的那些,例如疏棉状腐质霉 (*Humicola lanuginosa*) (典型地在米曲霉 (*Aspergillus oryzae*) 中重组产生)。脂肪酶可以是纯化的或者提取物的组分,和野生类型或者变体(化学或者重组)。例举的脂肪酶包括以商品名Lipase P"Amato"或"Amato-P"由日本Amato Pharmaceutical Co.Ltd.,Nagoya销售的那些;或者以商品名**Lipolase®**由Novo销售的那些,和类似物。其他可商购的脂肪酶包括Amato-CES,由*Chromobacter viscosum*,例如*Chromobacter viscosum* var,衍生的脂肪酶,来自日本Toyo Jozo Co.,Tagata的lipolyticum NRRLB 3673;来自美国U.S.Biochemical Corp.的*Chromobacter viscosum*脂肪酶,和由唐菖蒲假单胞菌 (*Pseudomonas gladioli*) 衍生或者由疏棉状腐质霉 (*Humicola lanuginosa*) 衍生的脂肪酶。优选的脂肪酶以商品名**Lipolase®**由Novo销售。也可使用脂肪酶的混合物。

[0087] 额外的酶

[0088] 额外的合适的酶包括角质酶,过氧化酶,葡糖酶和类似物。例举的角质酶描述于Genencor的WO 8809367A中。例举的过氧化酶包括辣根过氧化物酶,木质酶和卤代过氧化酶,例如氯代-或溴代-过氧化酶。例举的过氧化酶还公开于Novo的WO 89099813 A和WO 8909813 A中。

[0089] 这些额外的酶可以衍生于植物、动物或微生物。该酶可以是纯化的或者提取物中的组分,和野生类型或者变体(化学或者重组)。也可使用不同的额外的酶的混合物。

[0090] 可在本发明的组合物中使用各种表面活性剂,例如阴离子、非离子、阳离子和两性离子表面活性剂。浓缩的洗涤剂组合物可包括0.5至20wt%的表面活性剂,基于浓缩的洗涤剂组合物的总重量,优选1.5至15wt%。

[0091] 合适的阴离子表面活性剂例如是羧酸盐,例如烷基羧酸盐(羧酸的盐)和多烷氧基羧酸盐,醇乙氧化物羧酸盐,壬基苯酚乙氧化物羧酸盐;磺酸盐,例如烷基磺酸盐,烷基苯磺酸盐,烷芳基磺酸盐,磺化脂肪酸酯;硫酸盐,例如硫酸化醇,硫酸化醇乙氧化物,硫酸化烷基苯酚类,烷基硫酸盐,磺基琥珀酸盐,烷基醚硫酸盐;和磷酸酯,例如烷基磷酸酯。例举的阴离子表面活性剂包括烷芳基磺酸钠, α -烯烴磺酸盐和脂肪醇硫酸盐。

[0092] 合适的非离子表面活性剂例如是具有聚氧化亚烷基聚合物作为一部分表面活性剂分子的那些。这种非离子表面活性剂包括例如氯-、苄基-、甲基-、乙基-、丙基-、丁基-和其他类似的烷基封端的脂肪醇的聚乙二醇醚;聚氧化亚烷基游离非离子表面活性剂,例如烷基聚糖苷;脱水山梨醇和蔗糖酯以及它们的乙氧化物;烷氧基化乙二胺;醇烷氧化物,例如醇乙氧化丙氧化物,醇丙氧化物,醇丙氧化乙氧化丙氧化物,醇乙氧化丁氧化物,和类似物;壬基苯酚乙氧化物,聚氧亚乙基二醇醚和类似物;羧酸酯,例如甘油酯,聚氧亚乙基酯,脂肪酸的乙氧基化和二元醇酯和类似物;羧酸酰胺,例如二乙醇胺缩合物,单烷醇胺缩合物,聚氧亚乙基脂肪酸酰胺,和类似物;和聚氧化亚烷基嵌段共聚物,其中包括环氧乙烷/环氧丙烷嵌段共聚物,例如以商品名Pluronic (BASF) 商购的那些,和其他类似的非离子化合物。也可使用硅氧烷表面活性剂。

[0093] 合适的阳离子表面活性剂包括例如胺类,例如具有C18烷基或链烯基链的伯、仲和叔单胺,乙氧基化烷基胺,乙二胺的烷氧化物,咪唑类,例如1-(2-羟乙基)-2-咪唑啉,2-烷基-1-(2-羟乙基)-2-咪唑啉;和季铵盐,例如氯化烷基季铵盐表面活性剂,例如正烷基(C12-C18)二甲基苄基氯化铵,正十四烷基二甲基苄基氯化铵一水合物,萘取代的氯化季铵盐,例如二甲基-1-萘基甲基氯化铵。可使用阳离子表面活性剂,以提供消毒性能。

[0094] 合适的两性离子表面活性剂包括例如甜菜碱,咪唑啉和丙酸盐(propionate)。

[0095] 若打算在自动餐具洗涤或器皿洗涤机器中使用浓缩的洗涤剂组合物,则若使用任何表面活性剂的话,所选表面活性剂可以是当在餐具洗涤或器皿洗涤机器内使用时提供可接受的起泡水平的那些。应当理解,在自动餐具洗涤或器皿洗涤机器内使用的器皿洗涤组合物通常被视为低起泡性组合物。

[0096] 合适的漂白剂包括例如次氯酸盐,例如次氯酸钠或次氯酸钙。漂白剂的存在量可以是5-60wt%,基于浓缩的洗涤剂组合物的总重量,优选5-50wt%,最优选10-40wt%。

[0097] 所述清洁组合物也可包括活化试剂,以进一步增加过氧化化合物的活性。合适的活化试剂包括4-苯甲酰基氧基苯磺酸钠(SBOBS);N,N,N',N'-四乙酰基乙二胺(TAED);1-甲基-2-苯甲酰基氧基苯-4-磺酸钠;4-甲基-3-苯甲酰基氧基苯甲酸钠;SPCC三甲基甲苯甲酰基氧基苯磺酸钠;壬酰基氧基苯磺酸钠,3,5,5-三甲基己酰基氧基苯磺酸钠;五乙酰基葡萄糖(PAG);壬酰基四乙酰基葡萄糖和苯甲酰基四乙酰基葡萄糖。浓缩的洗涤剂组合物可包括浓度为1至8wt%的活化试剂或者活化试剂的混合物,基于浓缩洗涤剂组合物的总重量,优选2至5wt%。

[0098] 除了以上提及的络合试剂以外,所述洗涤剂组合物还可包括进一步的螯合剂/多价螯合剂。合适的额外的螯合剂/多价螯合剂例如是柠檬酸盐,氨基羧酸,缩合的磷酸盐,膦酸盐和聚丙烯酸盐。在本发明的上下文中的“螯合剂”是能配位(即,结合)在天然水中通常发现的金属离子的分子,以防止金属离子干扰清洁组合物中的其他清洁性成分的作用。螯合剂/多价螯合剂通常可称为一类助洗剂。螯合剂/多价螯合剂当以有效量包括时也可充当阈值剂。浓缩的洗涤剂组合物可包括0.1至70wt%螯合剂/多价螯合剂,基于浓缩的洗涤剂组合物的总重量,优选5至60wt%,更优选5至50wt%,最优选10至40wt%。

[0099] 合适的氨基羧酸包括例如N-羟乙基亚氨基二乙酸,次氨基三乙酸(NTA),乙二胺四乙酸(EDTA),N-羟乙基-乙二胺三乙酸(HEDTA)和二亚乙基三胺五乙酸(DTPA)。

[0100] 缩合的磷酸盐的实例包括正磷酸钠和正磷酸钾,焦磷酸钠和焦磷酸钾,六偏磷酸钠和类似物。通过将组合物内存在的游离水作为水合水固定,缩合的磷酸盐也可在有限的程度上辅助组合物的硬化。

[0101] 所述组合物可包括膦酸盐,例如1-羟基乙烷-1,1-二膦酸 $\text{CH}_3\text{C}(\text{OH})[\text{P}(\text{OH})_2]_2$ (HEDP);氨基三(亚甲基膦酸) $\text{N}[\text{CH}_2\text{P}(\text{OH})_2]_3$;氨基三(亚甲基膦酸)钠盐 $(\text{NaO})(\text{HO})\text{P}(\text{OCH}_2\text{N}[\text{CH}_2\text{P}(\text{ONa})_2]_2)$;2-羟乙基亚氨基双(亚甲基膦酸) $\text{HOCH}_2\text{CH}_2\text{N}[\text{CH}_2\text{P}(\text{OH})_2]_2$;二亚乙基三胺五(亚甲基膦酸) $(\text{HO})_2\text{POCH}_2\text{N}[\text{CH}_2\text{CH}_2\text{N}[\text{CH}_2\text{P}(\text{OH})_2]_2]_2$;二亚乙基三胺五(亚甲基膦酸)钠盐 $\text{C}_9\text{H}_{(28-x)}\text{N}_3\text{Na}_x\text{O}_{15}\text{P}_5$ ($x=7$);六亚甲基二胺(四亚甲基膦酸)钾盐 $\text{C}_{10}\text{H}_{(28-x)}\text{N}_2\text{K}_x\text{O}_{12}\text{P}_4$ ($x=6$);双(六亚甲基)三胺(五亚甲基膦酸) $(\text{HO})_2\text{POCH}_2\text{N}[(\text{CH}_2)_6\text{N}[\text{CH}_2\text{P}(\text{OH})_2]_2]_2$;和磷酸 H_3PO_3 。

[0102] 优选的膦酸盐是1-羟基乙叉-1,1-二膦酸(HEDP),氨基三(亚甲基膦酸)(ATMP)和二亚乙基三胺五(亚甲基膦酸)(DTPMP)。

[0103] 当添加膦酸盐时,中和过的或者碱性膦酸盐或者膦酸盐与碱源的组合是优选的,之后加入到混合物内,使得不存在或者很少存在因中和反应而生成的热量或气体。膦酸盐可包括有机基膦酸的钾盐(膦酸钾)。在制备固体洗涤剂的过程中,可以通过用氢氧化钾水溶液中和膦酸形成膦酸材料的钾盐。可在合适的比例下结合膦酸多价螯合剂与氢氧化钾溶液,以提供化学计量的氢氧化钾,用以中和膦酸。可使用浓度为约1-50wt%的氢氧化钾。可将膦酸溶解或悬浮在水性介质内,然后可添加氢氧化钾到膦酸中以供中和目的。

[0104] 螯合剂/多价螯合剂也可以是水调节聚合物,它可作为助洗剂形式。例举的水调节聚合物包括聚羧酸盐类。可用作水调节聚合物的例举的聚羧酸盐类包括聚丙烯酸,马来酸/烯炔共聚物,丙烯酸/马来酸共聚物,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,水解的聚酰胺-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,和水解的丙烯腈-甲基丙烯腈共聚物。

[0105] 所述浓缩的洗涤剂组合物可包括用量为0.1-20wt%的水调节聚合物,基于浓缩的洗涤剂组合物的总重量,优选0.2-5wt%。

[0106] 可同样在浓缩的洗涤剂组合物内包括硅酸盐。通过形成可容易地漂洗掉的沉淀,硅酸盐将软化水。它们通常具有润湿和乳化性能,且充当酸性化合物(例如酸性污物)的缓冲剂。进一步地,硅酸盐可抑制因合成洗涤剂和络合的磷酸盐导致不锈钢和铝的腐蚀。尤其同样合适的硅酸盐是偏硅酸钠,它可以是无水或者水合的。浓缩的洗涤剂组合物可包括1-10wt%的硅酸盐,基于浓缩的洗涤剂组合物的总重量。

[0107] 所述组合物可包括有效量的洗涤剂填料或粘结剂。适合于在本发明的组合物中使用的洗涤剂填料或粘结剂的实例包括硫酸钠,氯化钠,淀粉,糖类和C1-C10亚烷基二醇,例如丙二醇。可包括用量为1-20wt%的洗涤剂填料,基于所述浓缩的洗涤剂组合物的总重量,优选3-15wt%。

[0108] 用于降低泡沫稳定性的消泡剂也可包括在组合物内,以减少起泡。可提供用量为0.01至15wt%的消泡剂,基于浓缩的洗涤剂组合物的总重量。合适的消泡剂包括例如环氧乙烷/环氧丙烷嵌段共聚物,例如以名称Pluronic N-3获得的那些,硅氧烷化合物,例如在聚二甲基硅氧烷内分散的氧化硅,聚二甲基硅氧烷,和官能化的聚二甲基硅氧烷,脂肪酰胺,烃蜡,脂肪酸,脂肪酯,脂肪醇,脂肪酸皂,乙氧化物,矿物油,聚乙二醇酯,和烷基磷酸酯,例如磷酸单硬脂酯。

[0109] 所述组合物可包括抗再沉积剂以促进污物在清洁溶液内持续悬浮并防止已去除的污物再沉积到待清洁的基底上。合适的抗再沉积剂的实例包括脂肪酸酰胺,氟烃表面活性剂,复合磷酸酯,苯乙烯马来酸酐共聚物,和纤维素衍生物,例如羟乙基纤维素,羟丙基纤维素,和类似物。可包括用量为0.5-10wt%的抗再沉积剂,基于浓缩的洗涤剂组合物的总重量,优选1-5wt%。

[0110] 所述组合物可包括提供除去蛋白质基、碳水化合物基或甘油三酯基污物所需活性的酶。尽管没有限制本发明,但适合于清洁组合物的酶可通过降解或改变在器皿上遇到的一类或多类污物残渣而起作用,从而通过清洁组合物中的表面活性剂或其他组分来除去污物或者使得污物更加可去除。合适的酶包括任何合适来源(例如植物,动物,细菌,真菌或酵母来源)的蛋白酶,脂肪酶,葡糖酶,纤维素酶,过氧化酶,或它们的混合物。所述浓缩的洗涤剂组合物可包括1-30wt%的酶,基于浓缩的洗涤剂组合物的总重量,优选2-15wt%,更优选3-10wt%,最优选4-8wt%。

[0111] 各种染料,增味剂(其中包括香料)和其他美学加强剂可包括在所述组合物内。可包括染料,以改变组合物的外观,例如,Direct Blue86 (Miles),Fastusol Blue (Mobay Chemical Corp.),Acid Orange 7 (American Cyanamid),Basic Violet 10 (Sandoz),Acid Yellow 23 (GAF),Acid Yellow 17 (Sigma Chemical),Sap Green (Keystone Aniline and Chemical),Metanil Yellow (Keystone Aniline and Chemical),Acid Blue 9 (Hilton Davis),Sandolan Blue/Acid Blue 182 (Sandoz),Hisol Fast Red (Capitol Color and Chemical),Fluorescein (Capitol Color and Chemical),和Acid Green 25 (Ciba-Geigy)。

[0112] 可包括在所述组合物内的芳香剂或香料包括例如萜类,如香茅醇,醛类,如戊基肉桂醛,茉莉,如C15-茉莉或茉莉醛,和香草醛。

[0113] 可例如以固体、粉末、液体或凝胶形式提供浓缩的洗涤剂组合物。优选地,以固体或粉末形式提供所述浓缩的洗涤剂组合物。

[0114] 形成浓缩的洗涤剂组合物所使用的各组分可包括水性介质,例如水作为加工中的助剂。预期水性介质将辅助提供具有供加工所需粘度的各组分。另外,预期水性介质可辅助硬化工艺,当期望形成固体形式的浓缩洗涤剂组合物时。当以固体形式提供浓缩的洗涤剂组合物时,它可例如以块料或粒料形式提供。预期块料的尺寸为至少约5g,且可包括大于约50g的尺寸。预期所述浓缩的洗涤剂组合物将包括1-50wt%的水量,基于所述浓缩的洗涤剂

组合物的总重量,优选2-20wt%。

[0115] 当加工形成浓缩的洗涤剂组合物的各组分被加工成块料时,预期可通过硬化技术加工各组分。我们预期,对于硬化工艺来说,水范围将为0.001%-40%。

[0116] 关于用于形成组合物的漂洗助剂,在非限制性实例中,它可包含至少:

[0117] -约 $\geq 10\text{wt}\%$ 至 $\leq 60\text{wt}\%$,优选约 $\geq 20\text{wt}\%$ 至 $\leq 50\text{wt}\%$ 氧源,例如过氧化氢;

[0118] -约 $\geq 0.5\text{wt}\%$ 至 $\leq 50\text{wt}\%$,优选约 $\geq 1\text{wt}\%$ 至 $\leq 15\text{wt}\%$ 尤其用于确保相均匀的水溶助剂,例如枯烯磺酸钠,二甲苯磺酸钠;

[0119] -约 $\geq 0.5\text{wt}\%$ 至 $\leq 50\text{wt}\%$,优选约 $\geq 1\text{wt}\%$ 至 $\leq 15\text{wt}\%$ 尤其用于润湿目的的表面活性剂,例如非离子表面活性剂;

[0120] -约 $\geq 0.5\text{wt}\%$ 至 $\leq 50\text{wt}\%$,优选约 $\geq 1\text{wt}\%$ 至 $\leq 15\text{wt}\%$ 螯合剂和/或助洗剂,例如膦酸盐,三聚磷酸钠,甲基甘氨酸二乙酸(MGDA)。

[0121] 漂洗助剂可含有其他组分,例如消毒剂/杀生物剂,漂白剂和染料。特别地关于液体漂洗助剂,可添加水到前面定义的漂洗助剂混合物中,以实现100wt%的漂洗助剂。漂洗助剂中的水含量因此可简单地通过从100wt%中减去所使用的化合物的量而确定。

[0122] 然而,当在使用时,所述洗涤剂混合物以及漂洗助剂可与水一起使用。水可具有分别对应于常规自来水或城市水的硬度。该硬度范围因此可以是 ≥ 0 dH至 $\leq 80^\circ\text{dH}$,尤其范围是 $0-20^\circ\text{dH}$ 。

[0123] 进一步地,pH值范围可以是大于或等于9,尤其范围为10-12。这允许清洁工序特别有效地进行。

[0124] 当在水中使用时,可以提供所述洗涤剂混合物以及漂洗助剂,使得在活性组合物中使用的浓度相当低。可在组合体内包括用量为0.1g/L至10g/L,尤其用量为0.5g/L至3g/L,优选用量为0.9g/L至2g/L的固体或液体洗涤剂混合物,其中催化剂在所述洗涤剂混合物内以0.000001g/L至0.1g/L的用量存在。或者或另外,可在所述组合体内包括用量为0.01g/L至10g/L,尤其用量为0.1g/L至4g/L的固体或液体漂洗助剂。在这些浓度为活性组合物内和因此循环稳态内的浓度下,即在餐具洗涤剂的一些循环和运行时间之后获得的漂洗助剂的浓度情况下,可尤其提供这一用量。从而证明,在池内含这一稳态浓度的过氧化物的漂洗助剂足以允许从例如盘中催化除去淀粉。

[0125] 另外,可在漂洗助剂和/或洗涤剂混合物内存在各种其他添加剂或助剂,和因此在本发明的清洁组合物中提供形式、功能或美学性质方面的额外所需的性能,例如:

[0126] a) 称为水溶助剂的增溶中间体可存在于本发明的组合体内,例如芳烃磺酸盐,优选二甲苯磺酸盐,甲苯磺酸盐或枯烯磺酸盐;或正辛烷磺酸盐;或者它们的钠盐,钾盐或铵盐,或者作为有机铵碱的盐。同样常用倒数含有仅仅碳、氢和氧原子的多元醇。它们优选含有约2至约6个碳原子,和约2至约6个羟基。实例包括1,2-丙二醇,1,2-丁二醇,己二醇,甘油,山梨醇,甘露醇和葡萄糖。

[0127] b) 非水的液体载体或溶剂可用于改变本发明的组合物。

[0128] c) 粘度改性剂可加入到本发明的组合物中。作为例举,这些可包括天然多糖,例如黄原胶、卡拉胶和类似物;或纤维素类型的增稠剂,例如羧甲基纤维素,和羟甲基纤维素,羟乙基纤维素,和羟丙基纤维素;或聚羧酸盐增稠剂,例如高分子量的聚丙烯酸盐或羧乙烯基聚合物和共聚物;或者天然存在和合成的粘土;和微细的热解法氧化硅或沉淀氧化硅。在一

些实施方案中,与本发明的方法一起使用的组合物不包括胶凝剂。

[0129] 在一些实施方案中,水溶助剂可选自二甲苯磺酸盐,甲苯磺酸盐或枯烯磺酸盐,正辛烷磺酸盐,和/或其酸,和更优选枯烯磺酸盐。

[0130] 在一些实施方案中,本发明的组合物可包括一种或多种助洗剂。助洗剂包括螯合试剂(螯合剂),多价螯合试剂(多价螯合剂),洗涤剂助洗剂和类似物。助洗剂常常稳定组合物或溶液。在一些实施方案中,适合于与本发明的方法一起使用的助洗剂优选不与活化剂络合物络合。也就是说,选择与本发明一起使用的一种或多种助洗剂,使得它们优先与在污物上和污物内原位生成氧气之后分解的矿物污物络合,而不是与活化剂络合物络合。

[0131] 助洗剂和助洗剂盐可以是无机或有机的。与本发明的方法一起使用的助洗剂的实例包括但不限于膦酸和膦酸盐,磷酸盐,氨基酸酸盐和它们的衍生物,焦磷酸盐,多磷酸盐,乙二胺和亚乙基三胺衍生物,羟基酸,和单-、二-和三-羧酸盐以及它们相应的酸。其他助洗剂包括硅铝酸盐,次氨基乙酸盐(nitroloacetate)和它们的衍生物,及其混合物。仍然其他的助洗剂包括氨基酸酸盐,其中包括羟基乙二胺四乙酸(HEDTA)的盐,和二亚乙基三胺五乙酸。

[0132] 与本发明的方法一起使用的例举的可商购的螯合剂包括但不限于获自Innophos的三聚磷酸钠;获自BASF的Trilon A®;全部获自Dow的Versene 100®, Low NTA Versene®, Versene Powder®, 和Versenol 120®;获自BASF的Dissolvine D-40;和柠檬酸钠。

[0133] 在一些实施方案中,可生物降解的氨基酸酸盐或其衍生物在本发明的方法中作为助洗剂存在。例举的可生物降解的氨基酸酸盐包括但不限于均获自Akzo的Dissolvine GL-38®和Dissolvine GL-74®;获自BASF的Trilon M®;获自Bayer的Baypure CX100®;获自Dow的Versene EDG®;获自Nippon Shakubai的HIDS®;均获自Finetex/Innospec Octel的Octaquest E30®和Octaquest A65®。

[0134] 在一些实施方案中,可使用有机螯合剂。有机螯合剂包括聚合的和分子的螯合剂。有机小分子螯合剂典型地为有机基羧酸盐化合物或有机基磷酸盐螯合剂。聚合的螯合剂常常包括聚阴离子组分,例如聚丙烯酸化合物类。小分子有机螯合剂包括N-羟基乙二胺三乙酸(HEDTA),乙二胺四乙酸(EDTA),次氨基三乙酸(NTA),二亚乙基三胺五乙酸(DTPA),乙二胺四丙酸,三亚乙基四胺六乙酸(TTHA),和它们各自的碱金属盐、铵盐和取代铵盐。氨基膦酸盐同样适合于用作本发明方法的螯合剂,且包括例如乙二胺四亚甲基膦酸盐,次氨基三亚甲基膦酸盐,和二亚乙基三胺-(五亚甲基膦酸盐)。这些氨基膦酸盐常常含有具有小于8个碳原子的烷基或链烯基。

[0135] 其他合适的多价螯合剂包括均聚和共聚的螯合剂。这些包括水溶性聚羧酸盐聚合物,即具有侧挂(-CO₂H)羧酸基的聚合组合物且包括聚丙烯酸,聚甲基丙烯酸,聚马来酸,丙烯酸-甲基丙烯酸共聚物,丙烯酸-马来酸共聚物,水解的聚丙烯酰胺,水解的甲基丙烯酰胺,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,或其混合物。也可使用这些聚合物或共聚物的水溶性盐或部分盐,例如它们各自的碱金属盐(例如钠盐或钾盐)或铵盐。所述聚合物的重均分子量为约400至约1百万。优选的聚合物包括平均分子量范围为4000至8000的聚丙烯酸,聚丙烯酸的部分

钠盐或聚丙烯酸钠。

[0136] 与本发明的方法一起使用的优选助洗剂是水溶性的。可单独或与其他助洗剂混合使用的水溶性无机碱助洗剂盐包括但不限于：碳酸、硅酸、磷酸和多磷酸以及硼酸的碱金属或铵盐或取代的铵盐。可用于本发明的水溶性有机碱助洗剂包括烷醇胺和环胺。

[0137] 尤其优选的助洗剂包括PAA (聚丙烯酸) 和它的盐, 膦酰基丁羧酸, HEDP (1-羟基乙叉基-1,1-二膦酸), EDTA和葡糖酸钠。

[0138] 在一些实施方案中, 助洗剂可以是聚丙烯酸, 膦酰基丁羧酸, 1-羟基乙叉基-1,1-二膦酸, 亚乙基二次氨基四乙酸, 葡糖酸和/或它的盐, 和优选1-羟基乙叉基-1,1-二膦酸。

[0139] 在一些实施方案中, 在与本发明的方法一起使用的浓缩组合物内存在的助洗剂的量为约0.001wt%至约50wt%。在一些实施方案中, 存在约0.005wt%至约30wt%的助洗剂。

[0140] 在本发明组合物的一些实施方案中, 可使用表面活性剂或表面活性剂的混合物。所选的表面活性剂可以与待清洁的表面相容。可使用各种表面活性剂, 其中包括阴离子、非离子、阳离子和两性离子表面活性剂, 它们商购于各种来源。合适的表面活性剂包括非离子表面活性剂, 例如低起泡的非离子表面活性剂。关于表面活性剂的讨论, 参见Kirk-Othmer, Encyclopedia of Chemical Technology, 第3版, 第8卷, 第900-912页。

[0141] 在一些实施方案中, 可能优选的是所述组合物包括选自阴离子表面活性剂和/或非离子表面活性剂中的至少一种表面活性剂, 优选该表面活性剂可以选自直链烷基苯磺酸盐, 醇磺酸盐, 胺氧化物, 醇乙氧化物, 烷基苯酚乙氧化物, 聚乙二醇酯, EO/PO嵌段共聚物, 氨基氧化物, 烷基苯磺酸盐, 月桂基醚硫酸钠及其混合物; 和最优选的表面活性剂可以选自氨基氧化物, 烷基苯磺酸盐, 月桂基醚硫酸钠及其混合物。

[0142] 根据一个实施方案, 表面活性剂可优选选自阴离子表面活性剂和/或非离子表面活性剂。可优选的是表面活性剂选自直链烷基苯磺酸盐, 醇磺酸盐, 胺氧化物, 醇乙氧化物, 烷基苯酚乙氧化物, 聚乙二醇酯, EO/PO嵌段共聚物及其混合物。

[0143] 另外, 在使用条件下和在随后组合物的回收中起泡的水平 and 程度可是选择特定表面活性剂或表面活性剂混合物的一个因素。例如, 在一些应用中, 可期望最小化起泡, 和可使用提供降低的起泡的表面活性剂或表面活性剂混合物。另外, 可期望选择显示出相当快速地破裂的泡沫的表面活性剂或表面活性剂混合物, 以便所述组合物可以在可接受的停机时间下回收和再利用。另外, 可取决于待去除的特定污物, 来选择表面活性剂或表面活性剂混合物。

[0144] 在本发明的方法中, 可单独或者结合使用本文描述的表面活性剂。特别地, 可结合使用非离子和阴离子表面活性剂。可与非离子或阴离子表面活性剂结合使用半极性的非离子、阳离子、两性和两性离子表面活性剂。上述实例仅仅是可在本发明的范围内应用的许多表面活性剂的具体阐述。应当理解, 选择特定表面活性剂或表面活性剂的组合可以基于许多因素, 其中包括在所打算的使用浓度和所打算的环境条件 (其中包括温度和pH) 下与待清洁的表面的相容性。

[0145] 适合于在本发明的组合物中使用的非离子表面活性剂包括但不限于具有聚氧化亚烷基聚合物作为一部分表面活性剂分子的那些。例举的非离子表面活性剂包括但不限于: 氯-、苄基-、甲基-、乙基-、丙基-、丁基-和其他类似烷基-封端的脂肪醇的聚乙二醇和/或聚丙二醇醚; 聚氧化亚烷基游离非离子表面活性剂, 例如烷基聚糖苷; 脱水山梨醇和蔗糖

酯以及他们的乙氧化物;烷氧基化乙二胺;羧酸酯,例如甘油酯,聚氧亚乙基酯,脂肪酸的乙氧化和二元醇酯;羧酸酰胺,例如二乙醇胺缩合物,单烷醇胺缩合物,聚氧亚乙基脂肪酸酰胺;和商购于Tomah Corporation的乙氧化胺和醚胺,和其他类似的非离子化合物。也可使用硅氧烷表面活性剂,例如ABIL B8852(Goldschmidt)。

[0146] 适合于在本发明的方法中使用的额外的例举非离子表面活性剂包括但不限于具有聚氧化亚烷基聚合物部分的那些,其中包括C6-C24醇乙氧化物的非离子表面活性剂,优选具有1至约20个环氧乙烷基和优选约9至约20个环氧乙烷基的C6-C14醇乙氧化物;C6-C24烷基苯酚乙氧化物,优选具有1至约100个环氧乙烷基,优选约12至约20个环氧乙烷基的C8-C10烷基苯酚乙氧化物;C6-C24烷基聚糖苷,优选具有1至约20个糖苷基,优选约9至约20个糖苷基的C6-C20烷基聚糖苷;C6-C24脂肪酸酯乙氧化物,丙氧化物或甘油酯;和C4-C24单或二烷醇酰胺。

[0147] 例举的醇乙氧化物包括但不限于:醇乙氧化丙氧化物,醇丙氧化物,醇丙氧化乙氧化丙氧化物,醇乙氧化丁氧化物;壬基苯酚乙氧化物,聚氧乙二醇醚;和聚氧化亚烷基嵌段共聚物,其中包括环氧乙烷/环氧丙烷嵌段共聚物,例如以商品名PLURONIC (BASF-Wyandotte) 商购的那些。

[0148] 合适的低起泡的非离子表面活性剂的实例还包括但不限于:仲乙氧化物,例如以商品名TERGITOL销售的那些,例如TERGITOL15-S-7 (Union Carbide),Tergitol 15-S-3, Tergitol 15-S-9和类似物。低起泡的非离子表面活性剂的其他合适组包括烷基或苄基封端的聚氧亚烷基衍生物和聚氧亚乙基/聚氧亚丙基共聚物。

[0149] 额外有用的非离子表面活性剂是在其上平均缩合了12mol环氧乙烷的壬基苯酚,它用含平均30mol环氧丙烷的疏水部分封端。含硅的消泡剂也是公知的且可在本发明的方法中使用。

[0150] 合适的表面活性剂也可包括食品级表面活性剂,直链烷基苯磺酸和它们的盐,以及以商品名Pluronic销售的环氧乙烷/环氧丙烷衍生物。合适的表面活性剂包括作为间接或直接的食品添加剂或物质相容的那些。

[0151] 适合于与所公开的方法一起使用的阴离子表面活性剂也可包括例如羧酸盐,例如烷基羧酸盐(羧酸的盐)和聚烷氧基羧酸盐,醇乙氧化物羧酸盐,壬基苯酚乙氧化羧酸盐和类似物;磺酸盐,例如烷基磺酸盐,烷基苯磺酸盐,烷芳基磺酸盐,磺化脂肪酸酯和类似物;硫酸盐,例如硫酸化醇,硫酸化醇乙氧化物,硫酸化烷基苯酚类,烷基硫酸盐,磺基琥珀酸盐,烷基醚硫酸盐和类似物;和磷酸酯,例如烷基磷酸酯和类似物。例举的阴离子表面活性剂包括但不限于:烷芳基磺酸钠, α -烯烴磺酸盐,和脂肪醇硫酸盐。合适的阴离子表面活性剂的实例包括十二烷基苯磺酸钠,月桂基醇聚乙氧基醚-7硫酸钾,和十四烯基磺酸钠。

[0152] 在一些实施方案中,表面活性剂包括直链烷基苯磺酸盐,醇磺酸盐,胺氧化物,直链和支链醇乙氧化物,烷基聚糖苷,烷基苯酚乙氧化物,聚乙二醇酯,E0/P0嵌段共聚物及其组合。

[0153] 可在本发明的方法中使用的组合物内提供的例举的额外的组分可包括助洗剂,水调节剂,非水组分,助剂,载体,加工助剂,酶,渗透剂,抗微生物剂,缓冲剂,消泡剂或去泡剂,粘结剂,消毒剂,漂白剂,玻璃和/或金属腐蚀抑制剂,杀生物剂,染料和pH调节剂。

[0154] 在一些方面中,可与本发明的方法一起使用渗透剂。在清洁组合物中,渗透剂可以

与碱源结合,或者可在没有碱源的情况下使用渗透剂。在一些实施方案中,渗透剂是与水混溶的。

[0155] 合适的渗透剂的实例包括但不限于:醇类,短链乙氧化醇和苯酚(具有1-6个乙氧化物基)。有机溶剂也是合适的渗透剂。用作渗透剂的合适的有机溶剂的实例包括酯类,醚类,酮类,胺类,以及硝化烃和氯化烃。乙氧化醇也适合于与本发明的方法一起使用。乙氧化醇的实例包括但不限于:烷基、芳基和烷芳基烷氧化物。这些烷氧化物可以通过用氯-、溴-、苄基-、甲基-、乙基-、丙基-、丁基-和烷基封端而进一步改性。

[0156] 脂肪酸也适合于在本发明的方法中用作渗透剂。脂肪酸的一些非限制性实例是C₆-C₁₂直链或支链脂肪酸。在一些实施方案中,在本发明的方法中使用的脂肪酸在室温下为液体。

[0157] 在一些实施方案中,在本发明的方法中使用的渗透剂包括水溶性二醇醚。二醇醚的实例包括二丙二醇甲醚(以商品牌号DOWANOL DPM获自Dow Chemical Co.),二甘醇甲醚(以商品牌号DOWANOL DM获自Dow Chemical Co.),丙二醇甲醚(以商品牌号DOWANOL PM获自Dow Chemical Co.),和乙二醇单丁醚(以商品牌号DOWANOL EB获自Dow Chemical Co.)。

[0158] 作为一个例举的实施方案,合适的洗涤剂混合物可包括氢氧化钠、聚丙烯酸、消泡剂、过氧化催化剂和水,或者在例举和非限制性实例中,可由上述物质组成。

[0159] 从待清洁的表面上除去污物的方法包括施加以上详细地描述的组合物到待清洁的表面上。这可通过添加各组分到水中来实现,以便合适的浓度以循环稳态存在。因此,可在多个循环之后作为循环稳态提供合适的浓度。可以在 ≥ 25 个循环至 ≤ 75 个循环之后,例如在50个循环处,以非限制性的方式实现循环稳态。

[0160] 在洗涤剂混合物中使用提供过氧化催化剂,和在漂洗流体中使用提供氧源,其中将所述洗涤剂混合物和漂洗流体加入到水中,这一混合物将与待清洁的表面接触。

[0161] 按照更加详细的方式,当在餐具洗涤机中使用,通过使用以上详细地定义的组合物清洁待清洁的表面的方法可包括下述步骤:

[0162] a) 在餐具洗涤机内提供一个或多个被污染的器皿,尤其被污染的餐具;

[0163] b) 进行第一洗涤步骤,其包括使一个或多个被污染的器皿与以上定义的清洁组合物接触,其中所述清洁组合物含有具有过氧化催化剂的洗涤剂和具有氧源的漂洗助剂这两者;

[0164] c) 进行漂洗步骤,其中使未用过的具有氧源的漂洗助剂溶液与一个或多个被污染的器皿接触,其中所述器皿被清洁组合物覆盖。

[0165] 步骤a) 因此包括在餐具洗涤机内提供一个或多个被污染的器皿,尤其被污染的餐具。餐具洗涤机可优选是专业的餐具洗涤机,例如传输机型餐具洗涤机或罩型餐具洗涤机。进一步地,被污染的器皿可特别地包括淀粉污染的器皿,但不限制到这一实例。

[0166] 步骤b) 包括进行第一洗涤步骤,其中包括使一种或多种被污染的器皿与以上定义的清洁组合物接触,其中所述清洁组合物含有具有过氧化催化剂的洗涤剂和具有氧源的漂洗助剂这两者。因此,通过独立地添加过氧化催化剂和氧源,形成所述组合物。进一步地,添加水,以便所述组合物可包括洗涤剂和漂洗助剂的水溶液。然后在洗涤槽内收集所述组合物。

[0167] 根据步骤c),进行漂洗步骤,其中使未用过和因此新鲜的具有氧源的漂洗助剂溶

液与被清洁组合物覆盖的一种或多种被污染的器皿接触。根据这一步骤,特别地再次添加在步骤a)中使用的氧源。

[0168] 对于罩型机器来说,通过多个洗涤和漂洗循环建立稳态,而在传输机型机器内,在局部分离处进行步骤b)和c)。在洗涤槽内的洗涤剂溶液通过级联而富含漂洗助剂。

[0169] 因此,一旦形成组合物,则在每一步骤c)之前,添加新鲜的漂洗助剂,以便均等化所使用的氧源。当达到稳态时,所添加的漂洗助剂的量与在漂洗工艺中损失的漂洗助剂的量相当,结果在各循环之前和在各循环之后的浓度基本上相同。

[0170] 因此,在池内含过氧化物的漂洗助剂的稳态浓度足以导致过氧化催化剂实现从诸如盘子之类的表面上除去诸如淀粉之类的污物。稳态或循环稳态分别尤其包括在一些清洁循环之后(尤其在50个清洁循环)和因此在罩型餐具洗涤机的洗涤槽内的步骤a)至c)之后存在的氧源和过氧化催化剂浓度。因此,特别地在循环稳态条件和因此浓度下进行步骤c)。

[0171] 上述方法允许它与器皿表面直接接触,这反过来提供特别有效的清洁工序。此外,由于通过在槽内收集洗涤溶液而再循环它,因此,该催化剂可用于巨大量的洗涤循环,从而最小化所使用的催化剂量。

[0172] 因此,仅仅要求短的洗涤时间来供清洁表面使得所述方法同样尤其适合于商业应用。作为一个非限制性实例,在约 $\geq 20\text{s}$ 至 $\leq 240\text{s}$,尤其约 $\geq 30\text{s}$ 至 $\leq 180\text{s}$ 的时间范围内进行洗涤步骤,和在约 $\geq 5\text{s}$ 至 $\leq 120\text{s}$,尤其约 $\geq 8\text{s}$ 至 $\leq 60\text{s}$ 的时间范围内进行漂洗步骤。完整的餐具洗涤循环因此可在小于10分钟,尤其小于6分钟,特别地优选小于1分钟的时间范围内完成。

[0173] 在下述实施例中和附图中,更加特别地描述了本发明,所述附图仅仅作为阐述。除非另有说明,在下述实施例中报道的所有份、百分比和比值以重量为基础,和在实施例中所使用的所有试剂获自或者可获自以下描述的化学品零售商,或者可以通过常规技术合成。

[0174] 附图简述

[0175] 在从属权利要求、附图和各附图和实施例的下述说明中公开了本发明目的的额外的细节、特征、特点和优点,所述实施例以例举的方式示出了本发明的若干实施方案和实施例。

[0176] 在附图中:

[0177] 图1是显示本发明组合物和方法的改进的清洁行为的图表。

[0178] 为进行试验方法以证明本发明的效果,使用下述材料:

[0179] 洗涤剂:89.7wt%氢氧化钠,1.3wt%络合剂,9.0wt%聚丙烯酸盐;漂洗助剂(不具有氧源):2.8wt%枯烯磺酸钠,10.2wt%非离子表面活性剂,2wt%络合剂,添加至100wt%去离子水;过氧化氢:50wt%溶液,Sigma Aldrich(lot#BCBD7137V);漂洗助剂(具有过氧化氢):40wt%过氧化氢,1.7wt%枯烯磺酸钠,6.1wt%非离子表面活性剂,1.2wt%络合剂,添加至100wt%的去离子水;催化剂:Dragon-PF6:Catexel(批次2008/001),即 $\text{MnTACN} = [\text{Mn}_2(\mu\text{-O})_3\text{L}_2][\text{PF}_6]_2$,其中 $\text{L} = \text{TACN} = \text{三甲基-1,4,7-三氮杂环壬烷}$ 。

[0180] 为了获得具有淀粉污物的盘子,加热淀粉溶液至沸腾。在冷却之后,在每一盘子上剂量添加该溶液,并使用刷子涂布到盘子上。之后,在烘箱内干燥该盘子。

[0181] 在实验之前,制备含有新鲜过氧化物的漂洗助剂,它是30wt%含有过氧化氢的前述漂洗助剂的溶液。对于基线实验来说,制备30wt%不具有过氧化氢的漂洗助剂组合物的

水溶液。另外,制备具有0.2wt%催化剂浓度的在去离子水内的催化剂的新鲜溶液,并摇动以使催化剂完全溶解。

[0182] 采用清洁性能试验,它包括三个洗涤循环(即,1个淀粉盘1x3次),且在表1中示出了随机的试验程序。使用具有总计60秒时间的标准程序(45秒洗涤步骤,9秒漂洗步骤,3.21漂洗体积)的Meiko DV 80.2罩型餐具洗涤机,进行实验,从而导致仅仅2-3分钟的短的总清洁时间/盘子,这对于专业的器皿洗涤工艺来说是良好的。

[0183] 在所有情况下,将洗涤剂和(当施加时)漂洗助剂溶液和催化剂溶液手工添加到洗涤槽中,且质量根据所需的浓度(对于催化剂来说,0.001g/L=1ppm)和加入到洗涤槽中的水的体积计算,这通过水测量仪测量。因此,在洗涤槽内各漂洗助剂的稳态质量通过近似关系式 $m_{RA,st} = C_{RA} * V_{槽}$ 计算,其中 $C_{RA} = 0.5\text{g/L}$,它是在漂洗步骤中漂洗助剂的浓度($V_{槽} = 22\text{L}$)。在添加各组分到洗涤槽中之后,采用长的刮刀,搅拌池中的溶液30秒,以确保添加剂溶解。

[0184] 当在漂洗步骤中包括漂洗助剂时,采用外部泵(Topmater R47;在剂量加入浓度为1.5g/L的所选液体到漂洗水物流内的设定下使用),将外部漂洗助剂溶液(浓度为30wt%在水中的各漂洗助剂组合物)加入到漂洗水物流中,以在漂洗水中得到0.5g/L的漂洗助剂浓度。在每一循环之后,将额外的洗涤剂和(若采用的话)催化剂溶液加入到洗涤槽中,以补偿洗涤槽溶液通过漂洗体积的稀释。可注意到不需要添加额外的漂洗助剂溶液,因为它已经通过漂洗步骤以所要求的水平引入了。

[0185] 表1示出了采用约11.8°dH的水硬度进行的试验实施例。所有实验是稳态实验。

[0186]

轮次#	洗涤剂浓度[g/L]	漂洗助剂	催化剂浓度[g/L]
0	1	无	0
1	1	不具有H ₂ O ₂	0
2	1	不具有H ₂ O ₂	0
3	1	具有H ₂ O ₂	0
4	1	具有H ₂ O ₂	0.001
5	1	具有H ₂ O ₂	0
6	1	具有H ₂ O ₂	0.001

[0187] 表1

[0188] 根据淀粉除去的百分比,半定量评定在不同的清洁性能试验之后获得的淀粉盘,并在表2中示出了不同实验条件下的结果。

[0189]

稳态实验				
水硬度约 11.8°dH				
轮次#	漂洗助剂	催化剂浓度 [g/L]	等级	%淀粉除去
0	无	0	1	0
1	不具有 H ₂ O ₂	0	1	0
2	不具有 H ₂ O ₂	0	1	0
3	具有 H ₂ O ₂	0	2	5
4	具有 H ₂ O ₂	0	1	0
5	具有 H ₂ O ₂	0.001	4	40
6	具有 H ₂ O ₂	0.001	4	40

[0190] 表2

[0191] 根据表2的数据可看出,在i)不具有任何催化剂(洗涤剂水平1.0g/L)和ii)不具有任何漂洗助剂或者具有不含过氧化物的漂洗助剂(在漂洗水内的剂量0.5g/L)的基线试验(表2中的轮次#0,1和2)中,没有除去淀粉。类似地,当不具有任何催化剂的洗涤剂组合与含有过氧化氢的漂洗助剂结合采用时观察到类似的差的淀粉除去,虽然在一种情况下轻微改进。

[0192] 根据实验0、2和5的结果(参见表1),获得其他基线实验的评定值。作为以下详细地描述的所采用的处理的函数,在半定量评定淀粉结果之后,在图1中概述了结果。根据图1,轮次1和2是指在相同条件下两个各自的轮次。

[0193] 当在不具有任何催化剂以及裸漂洗助剂(即不含过氧化氢的漂洗助剂,在漂洗水内的剂量0.5g/L)的情况下,以1.0g/L的水平使用以上所述的洗涤剂时,可看出,在这些碱性条件下几乎没有任何淀粉被除去,因为最初厚的硬壳淀粉层(在盘子上以厚的暗黑色层可见)仍然保留在盘子上。事实上,在这些条件下没有除去任何最初的淀粉污物。这是与具有仅仅常规洗涤剂的轮次相比的相同结果,这可在第一和第二柱状图中可见。

[0194] 进一步地,根据第二基线实验,再次在没有任何催化剂但使用40wt%过氧化氢在漂洗助剂中的溶液(在漂洗水内的剂量0.5g/L)的情况下,以1.0g/L的水平下施加所述洗涤剂。在这一处理之后,最初被淀粉污物覆盖的盘子的大多数区域仍然被最初厚且硬壳的淀粉层覆盖。在这一情况下,仍然可观察到中断厚的暗黑色淀粉层的薄的蓝灰色条纹。这些蓝灰色条纹表明,与几乎没有除去的较大区域相比,在这些区域内更加完全的除去淀粉,即局部更好的清洁结果。这在图1的第三柱状图中可见。

[0195] 根据进一步的实验,当在0.001g/L的水平下剂量加入到洗涤槽内的催化剂Dragon-PF6,再次与40wt%过氧化氢在漂洗助剂内的溶液(在漂洗水内的剂量0.5g/L)结合的情况下,在1.0g/L的水平下使用所述洗涤剂时,获得结果。可清楚地看到,在这一处理之后,盘子仅仅小的区域被最初厚且硬壳的淀粉层覆盖。相反,最初被淀粉污物覆盖的较大部分的区域在这一处理之后被蓝灰色薄的淀粉层覆盖,从而表明在这些区域内除去了厚的淀粉层。这示于图1的第四柱状图中。

[0196] 因此,当与含有过氧化氢的漂洗助剂(在漂洗水内漂洗助剂的剂量为0.5g/L)结合使用具有催化剂MnTACN的洗涤剂组合物(洗涤剂的水平为1.0g/L,催化剂被独立地以0.001g/L的水平剂量加入到洗涤槽内)时,甚至在短的洗涤时间下,淀粉的除去得到显著改进。此处,除去40%淀粉,相比之下,在所有基线实验中没有除去淀粉。在图1中概述了所有这些发现。误差柱对应于 ± 1 的实验误差,所述 ± 1 的实验误差被视为使用具有整数分辨率的评定标度,对于这一方法的实验不确定性的估计。因此,在图1中列出的数据完美地表明,通过使用在洗涤剂内的MnTACN催化剂和含有过氧化氢的漂洗助剂的结合,淀粉除去显著改进。

[0197] 总之,在所列的实验中,与不具有任何催化剂或过氧化物-催化剂-组合的各基线实验相比,当与漂洗助剂内的过氧化氢结合使用可商购的催化剂MnTACN($= [\text{Mn}_2(\mu\text{-O})_3\text{L}_2][\text{PF}_6]_2$,其中 $\text{L}=\text{TACN}=\text{三甲基-1,4,7-三氮杂环壬烷}$)时,观察到盘子上烘烤的淀粉的除去得到显著改进。因此,在所谓的稳态浓度(即在多个(典型地约50个)清洁循环之后建立的在餐具洗涤机的洗涤槽内含过氧化物的漂洗助剂的浓度)下,将含过氧化物的漂洗助剂加入到池内。因此,证明,在池内含过氧化物的漂洗助剂的这一稳态浓度足以导致从盘子上催化剂支持除去淀粉。另外,每一盘子仅仅在对于专业的器皿洗涤工艺来说典型的2-3分钟的短的清洁时间内观察到这一效果。使用城市水(水硬度约 12°dH)进行实验。

[0198] 使用在洗涤剂内的MnTACN催化剂和含有过氧化氢的漂洗助剂的组合的清洁性能实验表明与不具有催化剂的溶液相比,通过在洗涤剂内的催化剂结合在漂洗助剂内的氧源,可以成功地采用改进清洁性能的工艺。这通过下述观察结果证明:与不具有催化剂的基线实验轮次相比,这一提及的组合显著改进从盘子上除去淀粉。重要的是,根据进行实验的方式,可排除淀粉除去的改进结果仅仅与通过过氧化物漂白黑色染料有关。

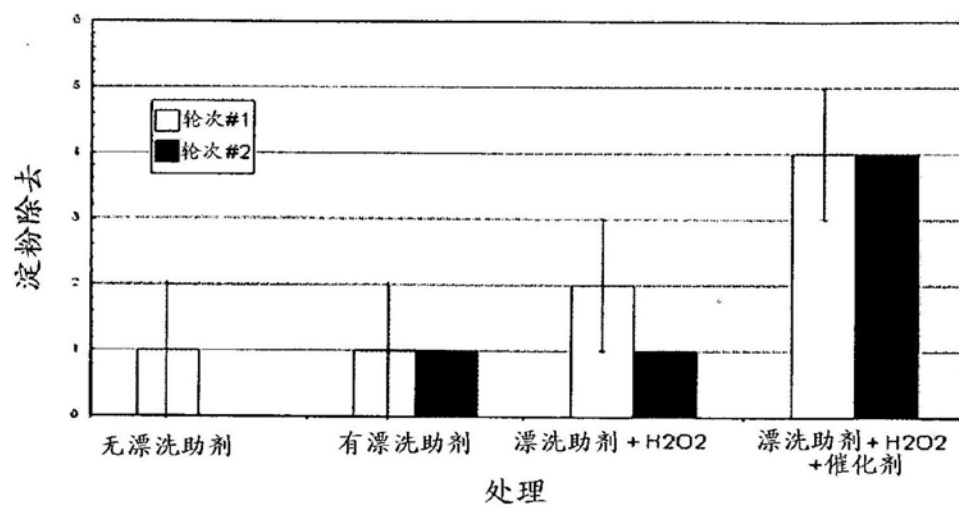


图1