

[19]中华人民共和国国家知识产权局

[51]Int. Cl⁷

C11D 17/06

C11D 3/37

//C11D3: 39 3: 395 3: 386

[12] 发明专利申请公开说明书

[21] 申请号 99812789.2

[43]公开日 2001 年 12 月 5 日

[11]公开号 CN 1325439A

[22]申请日 1999.10.27 [21]申请号 99812789.2

[30]优先权

[32]1998.10.30 [33]GB [31]9823695.3

[86]国际申请 PCT/US99/25267 1999.10.27

[87]国际公布 WO00/26335 英 2000.5.11

[85]进入国家阶段日期 2001.4.28

[71]申请人 宝洁公司

地址 美国俄亥俄州

[72]发明人 D·W·约克 Z·戴特尔

M·I·詹姆斯

[74]专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司

代理人 温宏艳 邵红

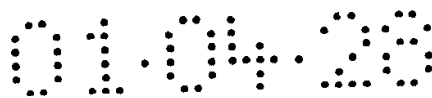
权利要求书 2 页 说明书 17 页 附图页数 0 页

[54]发明名称 抗冲击性固体组分

[57]摘要

固体组分包含极细散组分,优选敏化物,和特定的聚合物组分,该固体组分具有低于 1000 的应力郝本指数。该固体组分优选存在于洗涤剂组合物中,优选存在于粒状组合物,片或条中。

I S S N 1 0 0 8 - 4 2 7 4



权 利 要 求 书

1. 固体组分，它包含极细散的组分和作为粘结剂和/或涂层存在的聚合物组分，该固体组分具有低于1000的应力郝本指数。

5 2. 根据权利要求1的固体组分，它具有低于500或优选低于200的应力郝本指数。

3. 根据任何前述权利要求的固体组分，其中聚合物组分包含成膜温度为70℃或70℃以下、优选50℃或50℃以下的至少一种聚合物。

4. 根据任何前述权利要求的固体组分，其中聚合物组分包含：

10 a) 含有至少两种聚合物的混合物；

b) 嵌段聚合物材料；

c) 接枝聚合物材料；

d) 或它们的混合物。

15 5. 根据任何前述权利要求的固体组分，其中聚合物组分包含含有已聚合单体单元的至少一种聚合物，该单体单元在处于单体单元形式可溶于pH为8或8以上或甚至6或6以上的水中，优选该单体单元在pH为3或3以下的水中是部分水溶性或基本上不可溶。

6. 根据任何前述权利要求的固体组分，其中聚合物组分包含核壳型聚合物。

20 7. 根据权利要求1-5中任何一项的固体组分，其中聚合物组分的一部分是作为粘结剂存在，与极细散组分精细混合形成精细混合物，和聚合物组分的另一部分是作为涂敷该精细混合物的涂层剂存在。

25 8. 根据任何前述权利要求的固体组分，其中固体组分是洗涤剂组分且极细散组分包含洗涤剂成分。

9. 根据任何前述权利要求的固体组分，其中极细散组分包括包含敏化剂、优选包含酶或漂白组分或其混合物的粉末状组分。

30 10. 一种包含根据任何前述权利要求的固体组分的洗涤剂组合物，该组合物优选呈液体洗涤剂组合物，粒状洗涤剂组合物，洗涤剂片或洗涤剂条的形式。

11. 一种固体洗涤剂组分，它包含抗冲改性剂和酶或漂白组分或其混合物，并且应力郝本指数低于1000。

12. 聚合物组分用于含有极细散组分的固体组分中改进该固体组分的抗冲击性的用途，该极细散组分优选包括敏化剂，该聚合物组分优选包含至少两种聚合物，优选包含核壳型聚合物。

13. 根据权利要求12的用途，其中极细散组分包含酶，漂白组分或其混合物，该固体组分优选存在于洗涤剂颗粒、洗涤剂片或洗涤剂条中或呈现洗涤剂颗粒、洗涤剂片或洗涤剂条的形式。



说明书

抗冲击性固体组分

技术领域

5 本发明涉及具有改进的抗冲击性和/或减少起尘的固体组分。

本发明的背景

10 在各种技术应用或各种产品中，需要使用在接触时可能对皮肤、眼睛或呼吸系统产生敏感作用的材料。例如，在处理过程中粉末状物料如酶接触皮肤或眼睛或甚至吸入，尤其当呈现非常精细的粉末或灰尘形式时，从而引起刺激和甚至更严重的健康问题。同样，反应活性的粉末状物料如漂白粉可与皮肤或眼睛反应并引起刺激。此外，许多产品包含这样一些物质，尽管处于正常形式时不致敏或刺激皮肤、眼睛或呼吸系统，但是当处于极细散粉末或粉尘形式时则会引起这些问题。

15 因此，当处置这些物质时，必须采取严格的预防措施和就地需要特殊的卫生保健系统来防止与这些物质的接触。现在，包含例如酶的产品的所有制造商需要现场具备这些系统。这些不仅导致使用这些物质的成本提高，而且还降低了处置和处理这些物质的方便性并限制所能使用的这些物质的量。

20 本发明人现已发现了一种途径来减少与这些致敏性或极细散或粉尘状的物质相接触的危险。他们已经发现当物质被特定聚合物组分束缚和/或涂敷时，所获得的固体组分是更具抗冲击性。

25 众所周知的是对例如酶包覆涂层剂或甚至多层涂层剂，以防止酶与其它物质发生反应。这具有一个缺点即包覆的酶颗粒仅仅含有有限量的活性酶。此外，本发明人已经发现这些包封的酶仍然在处置过程中形成粉尘和因此在暴露接触时致敏。

30 然而，本发明人发现，特定聚合物材料的引入会改进含有这些材料的组分的抗冲击性。这将减少在处置过程中极细散粉末或粉尘的形成和因此减少了皮肤、眼睛和呼吸系统对该物质的接触。这不仅允许限制那些需要现场使用的卫生保健系统，据此降低成本和处置的复杂性，而且允许使用更高量的这些物质。此外，这些聚合物是非常有效的和仅仅需要使用少量，因此能够获得高活性组分。

本发明的概述

本发明提供包含极细散组分和作为粘结剂和/或涂层存在的聚合物组分的固体组分，据此该固体组分具有这里所定义的低于1000的应力郝本 (Stressed Heubach) 指数。优选，该固体组分所具有的应力郝本指数低于500或甚至低于300或更优选低于200或甚至100。

本发明还提供包含酶或漂白组分或其混合物以及抗冲改性剂(优选具有低于1000的应力郝本指数)的固体洗涤剂组分。该抗冲改性剂优选包含聚合物组分。

本发明还涉及聚合物组分(优选包含至少两种聚合物，优选核壳型聚合物组分)用于含有极细散组分的固体组分中以改进该固体组分的抗冲击性的用途。

该固体组分可以优选是洗涤剂组合物的一部分，优选该组合物是洗涤剂颗粒、片或条状形式。

本发明的详细说明

应力郝本指数和试验

优选，该固体组分所具有的应力郝本指数低于1000，优选低于500或甚至低于300，200或甚至低于100。

用于本发明目的的应力郝本指数是通过固体组分进行一种在现有技术中已知的Heubach试验来获得，该组分是通过改变所使用球的速度和类型来施加应力。

在这一试验中，改性Heubach粉尘计量设备用于测量在试验过程中所形成的磨细粉尘。这里所使用的设备是由德国Heubach Engineering GmbH提供，叶轮的改进转速是 $75 \pm 1 \text{rpm}$ 和球是碳化钨材质。

它包含釜，该釜装有拧紧式封盖，空气导入管和导出管，样品保持器(保持固体组分和球的量)，滤网保持器内的过滤器，含有硅胶(干燥进入空气导入管但在接触样品保持器之前的空气)的硅胶保持器。

通过釜内碳化钨磨球对组分的机械作用，从一定量的固体组分产生粉尘。即，旋转作用使球在组分上运动，因此磨细并形成粉尘。低于 $50 \mu\text{m}$ 的尘粒通过受控的干燥空气流从釜内吹扫出来(通过硅胶和过滤器和通过样品保持器)并在GF/C过滤器上收集。一旦试验结束，对这些尘粒进行称重。磨细尘粒以 μg 总尘量/g组分给出，它等于应力

郝本指数 $\pm 10\%$ 。该仪器被水冷以确保正确的空气体积测量和防止过热。

当该设备操作时，叶轮以 $75\pm 1\text{rpm}$ 旋转。碳化钨球具有由Heubach以部分No 1.43.H039提供的标准钢球的尺寸，具有20毫米直径。该仪器在Heubach上校准，在10分钟的预试验期和10分钟的试验期中输出400升空气；该气流速率因此设定在 $20\text{升}/\text{min}$ 。过滤器是具有47 mm直径的玻璃纤维，以Whatman GF/C购得。硅石材料具有大约2.5-5mm的粒度，可从Fluka, Cat No 85342获得，3-6毫米。

在试验开始之前，其中的设备和固体组分应该设定在可以易于启动气流(10分钟)来稳定系统。然后，固体组分和过滤器(分别地)称重，在试验前测定它们的重量至0.001g的准确度。

还称出组分的重量 W_s 至0.001g的精度，它等于 $16.25 \times$ 组分的密度，16.25是为了Heubach试验所测定的和可用于应力郝本试验的常数。

固体组分与四环球和过滤器一起被放回釜内和启动旋转，和仅仅在400 L空气通过釜之后(在10分钟之后)停止。气流接着也停止，将沉积在过滤器上和过滤器保持器内部的粉尘称重至0.0001g的精度。

微克粉尘/每克组分被计算为

$$= \frac{(W_2 - W_1) \times 10^6}{W_s} \mu\text{g/g}$$

W_2 = 过滤器和粉尘的最终重量

W_1 = 过滤器的初始重量

W_s = 组分的重量

对于本发明，这一数值具有10%的准确性。该应力郝本指数因此等于该值 $\pm 10\%$ 。

固体组分

在一个实施方案中，根据本发明的固体组分优选包含与聚合物组分精细混合的极细散组分。另外，极细散的组分可涂有聚合物组分。

另外，优选的是，极细散的组分与一部分的聚合物组分的精细混合物涂有另一部分的聚合物组分。

这里使用的“精细混合”对于本发明的目的是指极细散的组分，

或在聚合物组分中存在的聚合物中的至少一种，当使用时，基本上均匀地分散在组分中。“精细混合物”和“精细混合”因此应该解释。

精细混合物随后可进行一个或多个粒化步骤以形成固体组分。这些后续步骤优选是聚结或挤出步骤，任选在此之后球形化 (spheronisation)。另外，或除了精细混合步骤和任选的后续步骤外，固体组分的形成包含涂敷步骤。这可通过任何涂敷方法来实现，其中包括粒化或喷涂(包括使用盘式涂敷器、转鼓涂敷器、喷射流化造粒器或带式喷射)。

该固体组分典型地包含5 - 95wt%的聚合物组分，更优选10%到85%，或甚至20%到75%(按重量计)，并取决于所使用的极细散组分和固体组分的应用，较低量的聚合物材料是优选的，如20%到70%或甚至20%到50%(按重量计)。

该固体组分典型地包含含量为5%到95%的极细散组分，更优选15%到90%或甚至25%到75%，并取决于极细散组分聚合物组分的类型和固体组分的应用，更高量的极细散组分可能是优选的，如30%或甚至35%或40%的最低量。

该固体组分可包含少量的溶剂。当聚合物组分和极细散组分混合时或当用聚合物组分涂敷极细散组分时可以添加溶剂，和/或该溶剂可存在于该极细散组分或聚合物组分中。典型地，存在了占组分的低于15%或甚至低于10%或更优选低于7%或甚至5%(按重量计)的溶剂。优选该溶剂包含水。

固体组分可引入到正常包含极细散的组分的任何产物中，其中包括药物产品，化妆品，和清洗产品。在一个优选实施方案中，固体组分是洗涤剂组分或组合物形式，优选洗涤剂颗粒形式。该组分可以优选具有100至3000微米，优选200至2000微米或甚至350至1500微米或甚至400至1200微米的重均粒度。

该固体组分的密度，尤其当存在于或呈洗涤剂组合物或组分形式时，优选是300g/L到2000g/L，更优选400g/L到1500g/L。

该固体组分也可引入到粒状洗涤剂组合物、液体洗涤剂组合物、洗涤剂片或洗涤剂条中。

该固体组分可包含附加的成分。附加成分的性质将取决于固体组分的性质和其应用。例如，该固体组分可包含附加的粘结剂，涂层剂，

稳定剂，着色剂，干燥剂和/或表面活性剂，尤其当该固体组分呈洗涤剂组分的形式或以洗涤剂组分或组合物形式存在时。

可存在的任何附加成分的量将取决于固体组分的应用，固体组分和极细散组分和其中的聚合物组分的性质。典型的量是0%到70%或甚至0%到50%，或甚至5%到50%或10%到40%(按重量计)的该固体组分。

聚合物组分

根据本发明的一个实施方案，聚合物组分优选包含至少两种聚合物。优选的是，在与极细散组分一起混合或涂敷该极细散组分之前，聚合物组分的各聚合物是精细混合的。优选的是，聚合物组分包含接枝聚合物材料，或嵌段聚合物材料。非常优选的是该聚合物组分包含核壳型聚合物材料。

聚合物组分也可以包含这些聚合物材料的混合物。

优选的是，聚合物的至少一种，和优选聚合物组分，具有成膜温度为70℃或更低，优选60℃或甚至50℃或更低。这可根据ASTM D 2354-91，用成膜温度测试棒测量最低成膜温度来测定。

优选的是，聚合物组分包含弹性体聚合物或增韧粘合剂或其混合物，正如在欧洲标准EN 923199X的1996版本中所定义的那样。

当该聚合物组分包含在聚合物结构或骨架中包含一种已聚合单体单元的至少一种聚合物时已经发现是特别理想的，该单体单元在聚合之前当以可聚合单体形式存在时是水溶性的。因此，该单体单元，当以单体形式存在时，优选可溶于pH值在6或6以上、优选8或8以上的水中。因此，也优选的是，单体形式的该单体是仅仅部分可溶于或更优选基本上不溶于pH值低于3或甚至4或甚至5的水中。用于形成聚合物结构或聚合物骨架的聚合反应中的非常优选单体是可聚合的羧酸，其中包括有机羧酸，氨基酸，丙烯酸，马来酸。

非常优选的是，聚合物组分包含核壳型聚合物材料，它优选具有一种壳聚合物，后者具有包括如以上所述的一种或多种水溶性单体单元的聚合物骨架。该核壳型聚合物能够由现有技术中已知的任何方法制造，如描述在W098/23658，W096/ 07703，EP 114288，EP-A-0532234，US -A - 4876313，EP-A- 0348565，US -A - 3985703，US -A - 3984497，US -A - 4096202，US -A - 4034013，US -A - 4304709，US -A - 3944631，US-A- 4306040和US -A - 4495324中。

典型地，核壳型聚合物是通过聚合物壳接枝到聚合物核上所形成的。因此，优选的是，核壳型聚合物是抗冲击改性的接枝核壳型聚合物。

这里的聚合物化合物的聚合物结构可优选包含一种或多种以下可聚合的单体或取代的单体或其衍生物：(甲基)丙烯酸；烷基(甲基)丙烯酸酯；羟基和羟烷基(甲基)丙烯酸酯；(甲基)丙烯酸与C1-C18醇的酯；烷氧基(聚氧化烯)甲基丙烯酸酯；(甲基)丙烯酸的酰胺；酸取代的(甲基)丙烯酰胺；碱性基取代的(甲基)丙烯酸酯；聚(甲基)丙烯酸酯；链烯烃；炔烃；丁二烯；乙烯基化合物，包括乙烯基酯，例如羧酸的酯或盐，氯乙烯，乙烯基磺酸；羧酸和其衍生物，包括马来酸，衣康酸；富马酸，巴豆酸。

优选的核可以是甲基丙烯酸酯-丁二烯-苯乙烯核。优选的壳是聚甲基丙烯酸酯壳，优选用附加的聚合单体单元改性，该单体单元在单体形式时是水溶性的，如上所述。

极细散的组分

该极细散的组分可以是精细分散的液体组分或更优选粉末状组分，或其混合物。

该粉末状组分优选具有重均粒度为低于1100微米，优选低于850微米，或甚至低于700微米或甚至低于500微米，和优选该重均粒度是低于350微米或优选低于200微米，最优选低于100微米或甚至低于50微米。

当这里使用时，该极细散的组分优选是敏化剂，包含在接触它时可引起刺激尤其引起皮肤、眼睛和呼吸系统的刺激的任何材料。该刺激可以是皮肤、眼睛或呼吸系统的痒感，皮疹，红眼睛病，吸入问题，咳嗽或它们的更严重形式。在本发明的固体组分中的敏化剂组分可以取决于固体组分的应用。

极细散的组分可包含细粒级粉末状有机或无机碱盐或酸。

这里特别优选的极细散组分是酶或漂白组分，包括漂白活化剂。

酶

酶是被引入到本发明的固体组分中的优选极细散组分。当固体组分存在于洗涤剂组合物中时，这里的酶正常以0.0001%到2%的纯酶(按洗涤剂组合物的重量计)，优选0.001%到1.5%或甚至0.005%到1.3%(按组合物的重量计)的量引入。

这里有用的酶包括选自以下的酶：纤维素酶，半纤维素酶，过氧化物酶，蛋白酶，葡糖淀粉酶，淀粉酶，木聚糖酶，脂肪酶，磷脂酶，酯酶，角质酶(cutinase)，果胶酶，角蛋白酶，还原酶，氧化酶，酚氧化酶(phenoloxidase)，脂氧合酶，木质酶，支链淀粉酶，鞣酸酶，戊聚糖酶，苹果酸酶(malanase)， β -葡聚糖酶、阿拉伯糖苷酶，透明质酸酶，软骨素酶(chondroitinase)，虫漆酶或它们的混合物。

可用于本发明中的纤维素酶包括细菌型或真菌型纤维素酶。优选地，它们具有最佳pH值在5和12之间和比活性高于50 CEVU/mg（纤维素粘度单位）。合适的纤维素酶公开于美国专利4,435,307，Barbesgoard等人，J61078384和W096/02653中，后者公开了分别从腐殖霉属insolens，木霉属，草根霉属、和孢子丝菌属产生的真菌型纤维素酶。EP 739 982描述从新型芽孢杆菌属物种分离出的纤维素酶。合适的纤维素酶还公开于GB-A-2,075,028；GB-A-2,095,275；DE-OS-2,247,832和W095/26398。

此类纤维素酶的例子是由腐殖霉属insolens(*Humicola grisea* var. *thermoidea*)的菌株，尤其腐殖霉属菌株DSM 1800产生的纤维素酶。

其它合适纤维素酶是从腐殖霉属insolens产生的、具有大约50KDa的分子量，5.5的等电点和包含415个氨基酸的纤维素酶；和从腐殖霉属insolens产生的~43kD葡聚糖内切酶，DSM 1800，显示出纤维素酶活性；优选的葡聚糖内切酶组分具有公开于PCT专利申请No.W091/17243中的氨基酸序列。也合适的纤维素酶是从W094/21801(Genencor, 1994年9月29日出版)中描述的木霉属longibrachiatum产生的EGIII纤维素酶。尤其合适的纤维素酶是具有色彩维护作用的纤维素酶。此类纤维素酶的例子是描述在欧洲专利申请No.91202879.2(1991年11月6日提交(Novo))中的纤维素酶。Carezyme和Celluzyme(Novo Nordisk A/S)是尤其有用的。也参见W091/17244和W091/21801。用于织物护理和/或清洗性能的其它合适纤维素酶被描述在W096/34092，W096/17994和W095/24471中。

过氧化物酶在本文中是有用的，包括例如辣根过氧化物酶，木质酶和卤代过氧化物酶如氯代-和溴代-过氧化物酶。含有过氧化物酶的洗涤剂组合物例如公开在PCT国际申请W089/099813，W089/09813和在欧

洲专利申请EP No. 91202882.6 (1991年11月6日提交)和EP No. 96870013.8(1996年2月20日提交)中。也合适的是虫漆酶。

能够包含在本发明的组分中的其它优选酶包括脂肪酶。洗涤剂用途的合适脂肪酶包括由假单孢菌属的微生物,如假单孢菌属stutzeri
5 ATCC 19.154产生的那些,如英国专利1,372,034中所公开的。合适脂肪酶包括由微生物荧光假单胞菌 IAM 1057产生的、与脂肪酶的抗体显示出正性免疫交叉反应的那些。这一脂肪酶可从日本名古屋的Amano Pharmaceutical Co. Ltd.以商品名Lipase P "Amano"购得,以下称作"Amano-P"。其它合适的商购脂肪酶包括可从日本Tagata
10 的Toyo Jozo Co.获得的Amano-CES,脂肪酶ex Chromobacter viscosum,例如Chromobacter viscosum var. lipolyticum NRRLB 3673;可从美国U.S. Biochemical Corp.和荷兰Disoynth Co.获得的Chromobacter viscosum脂肪酶,以及脂肪酶ex唐菖蒲假单胞菌。尤其合适的脂肪酶是脂肪酶如M1 Lipase[®]和Lipomax[®](Gist -
15 Brocades)和Lipolase[®]和Lipolase Ultra[®](Novo),当与本发明的组合物结合使用时它们被发现非常有效。也合适的是描述在Novo Nordisk的EP258 068, W092/05249和W095/22615和在Unilever的W094/03578, W095/35381和W096/00292中的脂肪分解酶。

也合适的是角质酶[EC 3.1.1.50],它被认为是一种特殊类型的
20 脂肪酶,即不需要界面活化的脂肪酶。角质酶在洗涤剂组合物中的添加已经描述在例如W0-A-88/09367(Genencor); W090/09446(Plant Genetic System)和W094/14963和W094/14964(Unilever)中。

本文中合适的蛋白酶例如是枯草杆菌蛋白酶(subtilisins),它是从B. subtilis和B. licheniformis的特定菌株获得的(枯草杆菌蛋白酶BPN和BPN')。一种合适的蛋白酶可从芽孢杆菌属的菌株获得,
25 其在pH8-12范围内具有最大活性,由丹麦的Novo Industries A/S(下面称作"Novo")开发和以ESPERASE[®]销售。这一酶和类似酶的制备描述在GB 1,243,784(Novo)中。其它合适的蛋白酶包括可从Novo获得的ALCALASE[®], DURAZYM[®]和SAVINASE[®],以及可从Gist-Brocades获得的
30 的MAXATASE[®], MAXACAL, PROPERASE[®]和MAXAPEM(protein engineered Maxacal)。蛋白水解酶还包括改性细菌丝氨酸蛋白酶,如描述在1987年4月28日提交的欧洲专利申请流水号87 303761.8(尤其第17, 24和

98页)中那些, 在这里称作“蛋白酶B”, 和描述在欧洲专利申请199, 404 (Venegas, 1986年 10月29日出版)中的那些, 它们指在这里被称作“蛋白酶A”的改性细菌源丝氨酸蛋白分解酶。合适的是在这里被称作“蛋白酶C”的蛋白酶, 它是从芽孢杆菌属获得的碱性丝氨酸蛋白酶的变体, 其中赖氨酸代替了在27位置的精氨酸, 酪氨酸代替了在104位置的缬氨酸、丝氨酸代替了在123位置上的天冬酰胺, 和丙氨酸代替了在274位置的苏氨酸。蛋白酶C描述在EP 90915958:4中, 对应于W0 91/06637, 1991年5月16日公开。遗传上改性的变体, 尤其蛋白酶C, 也包括在本文内。

称作“蛋白酶D”的优选蛋白酶是具有在自然界没有见到的氨基酸序列的羧基水解酶变体, 它是通过用不同的氨基酸取代在该羧基水解酶中与+76位点对应的位置上的几种氨基酸残基而从前体羧基水解酶衍生得到的, 优选还结合有选自以下的这些位置对应的一个或多个氨基酸残基位置: +99, +101, +103, +104, +107, +123, +27, +105, +109, +126, +128, +135, +156, +166, +195, +197, +204, +206, +210, +216, +217, +218, +222, +260, +265, 和/或 +274, 根据 *Bacillus amyloliquefaciens subtilisin* 的编号, 如在W095/10591中和在C. Ghosh等人的US序列号No. 08/322, 677 (1994年10月13日提交)的专利申请“包括蛋白酶的漂白组合物 (Bleaching Compositions Comprising Protease Enzymes)”中所描述。也合适的是描述在W095/10591中的蛋白酶的羧基水解酶变体, 它具有通过前体酶中与+210位置以及一个或多个以下残基位置所对应的几种氨基酸残基的替代所产生的氨基酸序列: +33, +62, +67, +76, +100, +101, +103, +104, +107, +128, +129, +130, +132, +135, +156, +158, +164, +166, +167, +170, +209, +215, +217, +218, 和 +222, 其中编号的位置对应于 *Bacillus amyloliquefaciens* 的天然存在的枯草杆菌蛋白酶或对应于在其它羧基水解酶或枯草杆菌蛋白酶类如 *Bacillus lentus* 枯草杆菌蛋白酶中的氨基酸残基 (待审查专利申请US序列号No. 60/048, 550, 1997年6月4日提交)。

也适合于本发明的是描述在专利申请EP 251 446和W0 91/06637中的蛋白酶, 描述在W091/02792中的蛋白酶BLAP[®]和描述在W0 95/23221中的它们的变体。

也参见描述在WO 93/18140 A(Novo)中的来自芽孢杆菌属NCIMB 40338的高pH蛋白酶。包括蛋白酶, 一种或多种其它的酶, 和可逆的蛋白酶抑制剂的酶催洗涤剂描述在WO 92/03529 A(Novo)中。当希望时, 具有降低的吸附性和提高的水解性能的蛋白酶可根据WO 95/07791(Procter & Gamble)中所述来获得。用于这里合适的洗涤剂中的重组类胰蛋白酶蛋白酶被描述在WO 94/25583(Novo)中。其它合适的蛋白酶描述在EP 516 200(Unilever)中。

淀粉酶也可以包括在本发明的组分中。W094/02597, Novo Nordisk A/S(1994年2月3日公开), 描述了淀粉酶。也参见 W095/10603, Novo Nordisk A/S, 1995年4月20日公开。其它淀粉酶在现有技术中也是已知的并包括公开在US专利No. 5, 003, 257; EP 252, 666; WO/ 91/00353; FR 2, 676, 456; EP 285, 123; EP 525, 610; EP 368, 341; 和英国专利说明书No 1, 296, 839 (Novo)中的那些。其它合适的淀粉酶是稳定性增强的淀粉酶, 描述在W094/18314(1994年8月18日出版)和W096/05295 (Genencor, 1996 2月22日出版)中, 和可从Novo Nordisk A/S获得的在中间体母体中有附加改性的淀粉酶变体, 公开在WO 95/10603(95年4月出版)中。也合适的是描述在EP 277 216, W095/26397和W096/23873(全部属于Novo Nordisk)中的淀粉酶。

商购淀粉酶产品的例子是Genencor和Termamyl, Ban, Fungamyl和Duramyl®的Purafect Ox Am, 全部购自丹麦Novo Nordisk A/S。W095/26397描述了其它合适的淀粉酶: -淀粉酶, 特征在于在25℃ - 55℃ 的温度范围内和在8 - 10范围的pH值下它的比活性比Termamyl(高温淀粉酶)的比活性高至少25%, 由Phadebas-淀粉酶活性分析测量。合适的是上述酶的变体, 描述在W096/23873(Novo Nordisk)中。具有就活性水平以及热稳定性和较高活性水平的兼备而言的改进性能的其它分解淀粉酶被描述在W095/35382中。

上述酶可以是任何合适的来源, 如蔬菜, 动物, 细菌, 真菌和酵母来源。来源还能够是亲中介态的或嗜极端性(嗜冷, psychrotrophic, 嗜热, 嗜压, 嗜碱, 嗜酸, 嗜盐等)的。这些酶的提纯或非提纯形式可以使用。

现在, 通常的做法是利用蛋白质/遗传工程技术改性野生类型

酶，为的是优化它们在本发明的清洗组合物中的效能。例如，该变体可以在经过设计后，使得该酶与该组合物的常见成分的相容性增加。另外，该变体可以经过设计，使得该酶变体的最佳pH，漂白或螯合剂稳定性，催化活性等被调节适合于具体的应用。

- 5 尤其，应该注意在漂白稳定性的情况下对氧化敏感的氨基酸和注意表面活性剂相容性的表面电荷。这样的酶的等电点可通过一些带电荷氨基酸的取代来改性，例如等电点的提高有助于改进与阴离子表面活性剂的相容性。酶的稳定性可通过例如附加的盐桥的产生和强迫（enforcing）钙结合部位提高螯合剂稳定性来进一步增强。必须特别注意纤维素酶，因为大多数的纤维素酶具有单独的结合区（CBD）。
10 这类酶的效能可通过这些区的改进来改变。

漂白组分

该极细散的组分优选包含漂白组分。

- 这里的漂白组分优选包含氯型漂白剂，过氧化氢源或更优选这些
15 漂白剂的漂白活化剂或漂白前体或混合物。

漂白组分是被引入到本发明的固体组分中的优选极细散组分。当固体组分存在于洗涤剂组合物中时，这里的漂白组分正常以相对于洗涤剂组合物重量的0.3%到40%的量，优选以相对于该组合物重量的1%到50%或甚至1.5%到30%量引入。

- 20 无机的过氧化氢合物盐的例子包括过硼酸盐，过碳酸盐，过磷酸盐，过硫酸盐和过硅酸盐。该无机的过氧化氢合物盐正常是碱金属盐。该无机的过氧化氢合物盐可以作为结晶固体，无需加强保护，被包括在内。然而，对于某些过氧化氢合物盐，该粒状组合物的优选应用形式是采用该物质的带涂层形式，它使过氧化氢合物盐在粒状产品中
25 中有更好的贮存稳定性。合适涂敷剂包含无机盐如碱金属的硅酸盐，碳酸盐或硼酸盐或它们的混合物，或有机物质如蜡，油，或脂肪质皂类。

过硼酸钠是优选的过氧化氢合物盐并可以是标称化学式 $\text{NaBO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}_2$ 的一水合物或四水合物 $\text{NaBO}_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 形式。

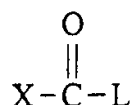
- 30 碱金属过碳酸盐，尤其过碳酸钠在这里是优选的过氧化氢合物。过碳酸钠是具有与 $2\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}_2$ 对应的化学式的加成化合物，并能够作为结晶固体购得。

过一过硫酸钾是用于这里所述洗涤剂组合物中的另一种无机过氧化氢合物盐。

漂白活化剂或漂白前体

该极细散的组分优选包含漂白活化剂或漂白前体。

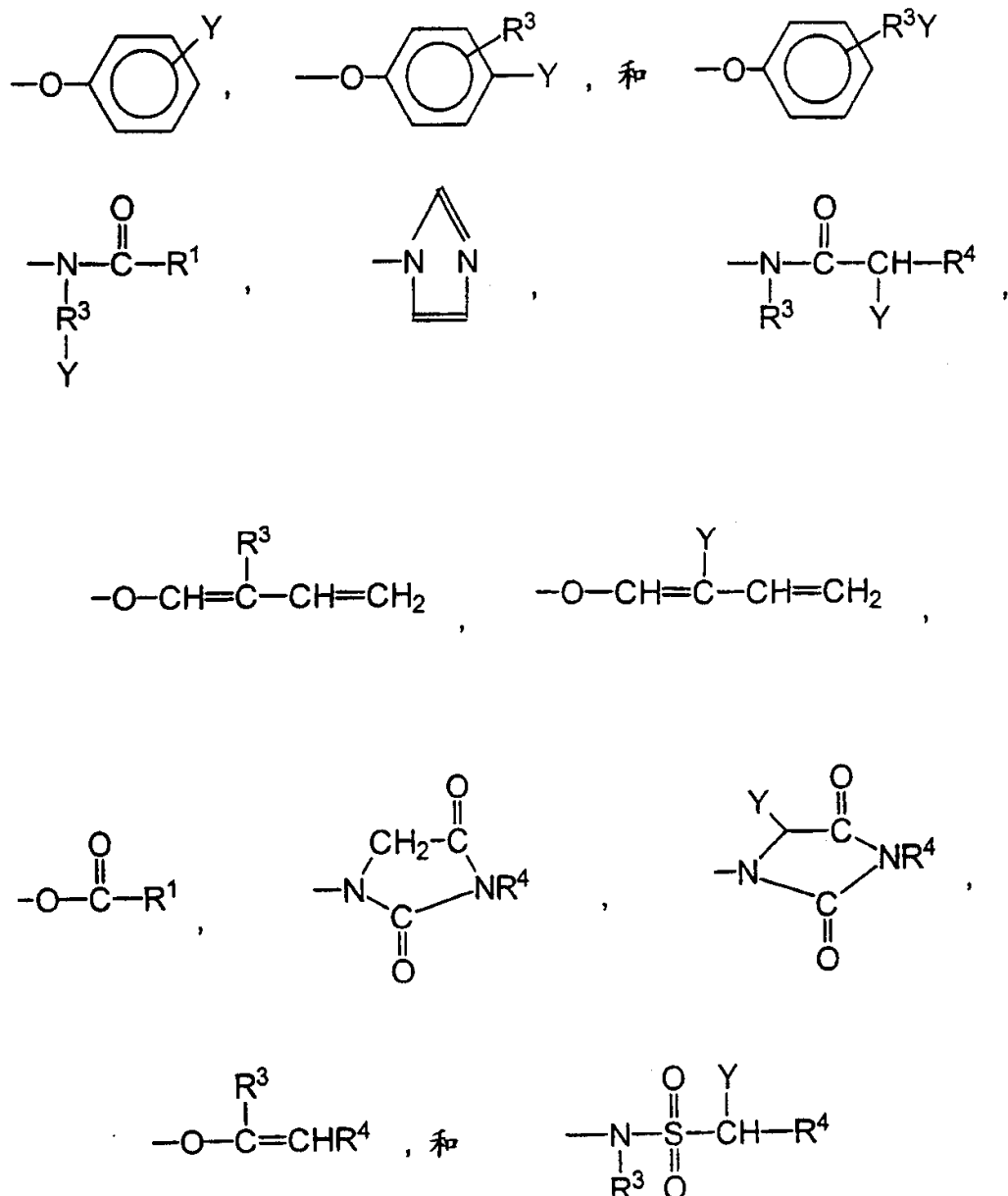
- 5 优选是有机过氧酸或其前体。过氧酸漂白前体优选是在过氧化物水解(perhydrolysis)反应中与过氧化氢反应形成过氧酸的化合物。通常过氧酸漂白前体可表示为



- 10 其中L是离去基团和X基本上是什么官能团。合适的过氧酸漂白前体化合物典型地含有一个或多个N-或O-酰基,该前体可以选自宽范围的类型。合适的类型包括酸酐,酯,酰亚胺,内酰胺以及咪唑类和脲的酰化衍生物。在这些类型中有用物质的例子公开于GB-A-1586789。合适的酯公开于GB-A- 836988, 864798, 1147871, 2143231和EP-
15 A-0170386。

离去基团(下面简称L基团)必须有足够的反应活性,以便在最佳时间范围内(例如洗涤周期)促使过氧化物水解反应的发生。然而,如果L太具反应活性,这一活化剂很难保持稳定来用于漂白组合物中。

优选的L基团选自:



- 5 及其它们的混合物，其中 R^1 是含有1-14个碳原子的烷基，芳基，或烷基芳基， R^3 是含有1-8个碳原子的烷基链， R^4 是H或 R^3 ，和Y是H或加溶基团。 R^1 ， R^3 和 R^4 中任何一个可以被基本上任何官能团取代，其中包括例如烷基，羟基，烷氧基，卤素，胺，亚硝酰基，酰胺和铵或烷基铵基团。

- 10 优选的加溶基团是 $\text{—SO}_3^-\text{M}^+$ ， $\text{—CO}_2^-\text{M}^+$ ， $\text{—SO}_4^-\text{M}^+$ ， $\text{—N}^+(\text{R}^3)_4\text{X}^-$ 和 $\text{O}=\text{N}(\text{R}^3)_2$ ，和最优选 $\text{—SO}_3^-\text{M}^+$ 和 $\text{—CO}_2^-\text{M}^+$ ，其中 R^3 是含有1-4个碳原子的烷基链，M是为漂白活化剂提供溶解度的阳离子和X是为漂白活化剂提供溶解度的阴离子。优选地，M是碱金属，铵或取代铵阳

离子，其中钠和钾是最优选的，和X是卤素，氢氧化物，甲基硫酸根或乙酸根阴离子。

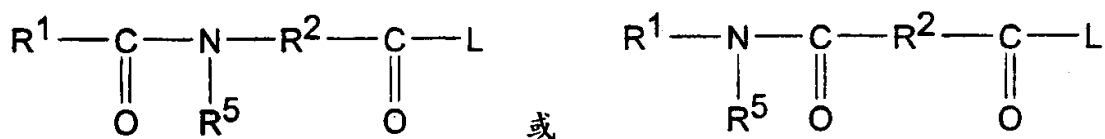
烷基过羧酸漂白剂前体在过氧化物水解后形成过羧酸。这一类型的优选前体通过过氧化物水解形成过乙酸。

- 5 酰亚胺型的优选烷基过羧酸前体化合物包括N,N,N',N'-四乙酰化亚烷基二胺，其中亚烷基含有1-6个碳原子，尤其是其中亚烷基含有1, 2和6个碳原子的那些化合物。四乙酰基乙二胺(TAED)是特别优选的。TAED优选不存在于本发明的聚结颗粒中，但是优选存在于包含颗粒的洗涤剂组合物中。

- 10 其它的优选烷基过羧酸前体包括3, 5, 5-三甲基己酰氧基苯磺酸钠(iso-NOBS)，壬酰氧基苯磺酸钠(NOBS)，乙酰氧基苯磺酸钠(ABS)和五乙酰基葡萄糖。

酰胺取代的烷基过氧酸前体化合物在这里是合适的，包括以下通式的那些：

15



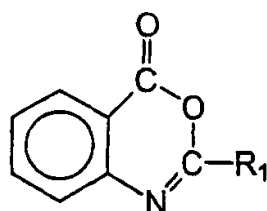
- 20 其中R¹是具有1-14个碳原子的烷基，R²是含有1-14个碳原子的亚烷基，和R⁵是H或含有1-10个碳原子的烷基和L基本上可以是任何离去基团。这一类型的酰胺取代的漂白活化剂化合物被描述在EP-A-0170386中。

- 25 过苯甲酸前体化合物在过氧化物水解后得到过苯甲酸。合适的O-酰化过苯甲酸前体化合物包括取代和未被取代的苯甲酰氧基苯磺酸盐，山梨糖醇、葡萄糖和所有糖与苯甲酰化试剂的苯甲酰化产物，和酰亚胺类型的那些，其中包括N-苯甲酰基琥珀酰亚胺，四苯甲酰基乙二胺和N-苯甲酰基取代的脲类。合适的咪唑型过苯甲酸前体包括N-苯甲酰咪唑和N-苯甲酰苯并咪唑。其它有用的含N-酰基的过苯甲酸前体包括N-苯甲酰基吡咯烷酮，二苯甲酰基氨基乙磺酸和苯甲酰基焦谷氨酸。

这一类型的漂白剂前体的非常优选实例包括酰胺取代的过氧酸

前体化合物，选自(6-辛酰胺基-己酰基)氧基苯磺酸盐，(6-癸酰胺基-己酰基)氧基苯磺酸盐，和非常优选的(6-壬酰胺基-己酰基)氧基苯磺酸盐，以及它们的混合物，如EP-A-0170386中所述。

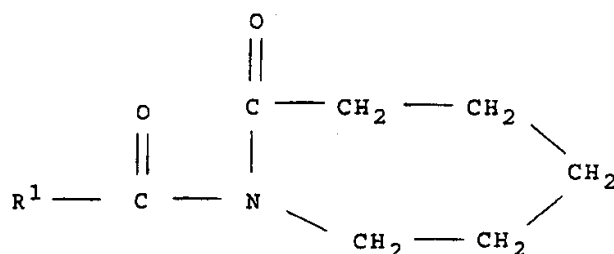
- 也合适的是苯并噁嗪类的前体化合物，例如在EP-A- 332, 294和
5 EP-A-482, 807中所公开的，尤其具有下式的那些：



其中R₁是含有至少5个碳原子的烷基，烷芳基，芳基，或芳烷基。

- 疏水性漂白活化剂的再一类型是一般在GB-A- 955735中公开的
10 内酰胺类型的N-酰化前体化合物。这一类型的优选物质包括己内酰胺类。

合适的己内酰胺漂白剂前体具有下式：



- 15 其中R¹是含有6-12个碳原子的烷基，芳基，烷氧基芳基或烷芳基。优选的疏水性N-酰基己内酰胺漂白剂前体物质选自苯甲酰基己内酰胺，辛酰基己内酰胺，壬酰基己内酰胺，癸酰基己内酰胺，十一碳烯酰基己内酰胺，3,5,5-三甲基己酰基己内酰胺和它们的混合物。最优选的是壬酰基己内酰胺。

- 20 合适戊内酰胺类具有下式：

有机过氧酸化合物的优选类型是具有以下通式的酰胺取代的化合物:

$$\begin{array}{ccc} \text{R}^1-\text{C}-\text{N}-\text{R}^2-\text{C}-\text{OOH} & & \text{R}^1-\text{N}-\text{C}-\text{R}^2-\text{C}-\text{OOH} \\ \parallel & & \parallel \\ \text{O} & \text{或} & \text{O} \\ & & \text{R}^5 \end{array}$$

其它有机过氧酸包括二酰基和四酰基过氧化物，尤其二过氧十二烷二酸，二过氧十四烷二酸和二过氧十六烷二酸。单-和二-过壬二酸，单-和二-过十三烷二酸和N-邻苯二甲酰基氨基过己酸在这里也是合适的。

因此，该聚合物组分可用于需要抗冲击性以减少在任何固体组分或任何组合物中存在的极细散成分的起尘的任何固体组分或任何组

合物中。

尤其，聚合物组分可用于改进含有敏化剂或优选酶或漂白组分的组分的抗冲击性，因此减少了在加压下(如在后处置过程中)磨碎灰尘的形成。

- 5 因此，该聚合物组分尤其能够用于包含敏化剂如酶和漂白组分的任何组合物或固体组分中。优选地，固体组分存在于洗涤剂组合物中，该洗涤剂组合物可以是包含固体组分作为分散颗粒的液体组合物或优选该组合物是粒状或洗涤剂片或洗涤剂条形式。

- 10 这里所述的洗涤剂组合物可包含现有技术中已知的任何附加洗涤剂成分。