

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl⁷

C08J 9/30

C08J 9/28 C09D 5/00

C11D 3/37



[12] 发明专利申请公开说明书

[21] 申请号 00816709.5

[43] 公开日 2003 年 4 月 2 日

[11] 公开号 CN 1408004A

[22] 申请日 2000.10.4 [21] 申请号 00816709.5

[30] 优先权

[32] 1999.10.5 [33] GB [31] 9923344.7

[32] 1999.10.5 [33] GB [31] 9923393.4

[32] 2000.5.3 [33] GB [31] 0010599.9

[32] 2000.9.13 [33] GB [31] 0022523.5

[86] 国际申请 PCT/US00/27332 2000.10.4

[87] 国际公布 WO01/25322 英 2001.4.12

[85] 进入国家阶段日期 2002.6.4

[71] 申请人 宝洁公司

地址 美国俄亥俄州

[72] 发明人 M·G·麦戈夫 S·E·斯蒂芬斯

H·H·谭塔维

C·C·德里菲尔德

D·J·杜夫顿

[74] 专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司

代理人 张元忠 郭广迅

权利要求书 2 页 说明书 25 页

[54] 发明名称 水不稳定的泡沫

[57] 摘要

本发明提供了一种泡沫组分，其包括聚合物材料，溶解助剂和优选在含水环境中具有活性的活性成分的混合物，该泡沫组分在与空气接触时是稳定的，与水接触时是不稳定的。所述泡沫组分提供一种将活性成分释放给含水环境的方法，优选该活性成分是一种清洁剂活性成分，优选为酶，而含水环境是洗涤用水。

ISSN 1008-4274

1. 一种泡沫组分，其包含由聚合物材料和增塑剂形成的基质，溶解助剂和优选在含水环境中具有活性的活性成分，该泡沫组分在与空气接触时是稳定的，与水接触时是不稳定的。
- 5 2. 如权利要求 1 所述的泡沫组分，其在水接触时释放活性成分或部分活性成分，优选该组分与水接触时部分或全部分解，分散，变性和/或溶解。
3. 如前所述任一权利要求的泡沫组分，其具有的弹性模量小于 $10\text{GN}\cdot\text{m}^{-2}$ ，优选小于 $1\text{GN}\cdot\text{m}^{-2}$ 。
- 10 4. 如前所述任一权利要求的泡沫组分，其中所述活性成分是清洁产品成分，织物护理成分，药品成分或化妆品成分，优选自酶，表面活性剂，增亮剂，染料，泡沫抑制剂，漂白剂，漂白促进剂，织物柔顺剂，织物调整剂，抗菌剂和这些物质的混合物。
- 15 5. 如前所述任一权利要求的泡沫组分，其中所述溶解助剂包括起泡体系，水溶助长剂，纤维素材料，水溶性盐或者这些物质的组合。
6. 如前所述任一权利要求的泡沫组分，其中所述聚合物材料的玻璃化转变温度小于 50°C ，优选小于 40°C 。
7. 如前所述任一权利要求的泡沫组分，其中所述聚合物材料包括水溶性聚合物，优选为水溶性聚乙烯醇。
- 20 8. 如前所述任一权利要求的泡沫组分，其为颗粒形式，且平均粒径为 50 到 4000 微米，优选为 100 到 150 微米。
9. 如前所述任一权利要求的泡沫组分，其具有 0.05 到 0.9，优选 0.3 到 0.7 的相对密度。
- 25 10. 如前所述任一权利要求的泡沫组分，其中所述组分包含一系列开室和闭室，其中开室和闭室的数目比优选至少为 1:1。
11. 如前所述任一权利要求的泡沫组分，其可用包括以下步骤的方法得到：
 - a) 得到聚合物材料的混合物；
 - 30 b) 在所述混合物中用化学或物理方式引入气体；
 - c) 在步骤 b) 之前和/或与步骤 b) 同时和/或在步骤 b) 之后，使所述混合物与活性成分接触；

d) 在步骤 b) 之前和 / 或与步骤 b) 同时和 / 或在步骤 b) 之后, 使所述混合物与溶解助剂接触; 和

e) 将所得混合物成形为制品;

5 其中如果存在水, 优选在 a) 到 e) 的一个或多个步骤之后或同时除去部分水。

12. 如权利要求 11 的泡沫组分, 其中在步骤 b) 之前使所述溶解助剂与所述聚合物材料和增塑剂的混合物接触。

13. 权利要求 1 到 12 任一项的泡沫组分的用途是将活性成分释放到含水环境中, 优选活性成分为清洁剂活性成分, 优选为酶, 含水环境为洗涤用水。

14. 权利要求 1 到 12 任一项的泡沫组分在清洁组合物、织物护理组合物、个人护理组合物、化妆品组合物或药品组合物中的用途, 优选向这些组合物中掺入选自酶、香料、表面活性剂、增亮剂、染料、泡沫抑制剂、漂白剂、漂白促进剂、织物柔顺剂、抗菌剂、起
15 泡体系和这些物质的混合物的活性成分。

水不稳定的泡沫

发明领域

5 本发明涉及一般为颗粒的泡沫组分，其包括由一种聚合物材料和增塑剂形成的基质，溶解试剂和如清洁剂活性成分的活性成分，一般将该组分释放到含水环境中。

发明背景

10 例如清洁产品和个人护理产品，化妆品和药品的组合物常常包括将被释放到水中的活性成分，或者要求在含水环境下具有活性的活性成分。这些活性成分的大多数在存储时对湿度，温度变化，光和/或空气敏感。

15 这些活性成分的大多数，尤其是酶还存在另外一种问题，即在操作过程中，由于直接作用在这些活性成分上的物理作用力使得它们倾向于形成粉尘。由此不仅产生废料，且这些粉尘还会造成卫生和健康问题。

20 为解决这些问题，已进行了用涂层剂或密封剂保护活性成分的研究。大多数这种涂层颗粒具有的问题是：在操作过程中，这些颗粒不总显示出足够的耐冲击性，且在操作过程中遇到的常见物理作用力的作用下，这些颗粒形成能产生卫生和健康问题的粉尘。而且，这些涂层颗粒在含水环境中不总是易溶，在与水接触时显示出差的溶解性能。

25 发明者已发现一种保护活性成分和将这些活性成分释放到含水环境中的改进方法。他们已发现包含由聚合物材料和增塑剂形成的基质的特定泡沫组分非常耐冲击力，且掺入到其中的活性成分被保护起来以避免作用在所述泡沫组分上的物理作用力。此外，发明者已发现当在泡沫组分中还加入溶解助剂时，该泡沫组分在与水接触时易于溶解或分解，从而将活性成分释放到含水环境中去。

30 因此本发明的泡沫组分具有很好的耐冲击性，减少了操作过程中的断裂或磨损，减少了粉尘的形成，在与水接触时容易溶解。例如，可以得到更安全和更有效操作和使用的含酶泡沫组分，如颗粒或珠粒。而且可以如此制备这些组分，使得其能够将掺入到其中的

活性成分，如酶有效地释放到含水环境中去。本发明的组分在通常湿度存储条件下是对空气稳定的，但与水接触时不稳定，由此释放出活性成分。该泡沫组分可用于任何产品中，特别是用于清洁产品，药品，个人护理产品，化妆品和织物护理产品中。

5 发明概述

本发明提供一种泡沫组分，其包含聚合物材料，溶解助剂和优选在含水环境中具有活性的活性成分的混合物，该泡沫组分在与空气接触时是稳定的，与水接触时是不稳定的。

所述溶解助剂改善了该泡沫组分的水溶性或水分解性能。

10 优选所述泡沫组分的溶解助剂包括起泡体系，水溶增溶剂或二者的结合。

本发明还涉及制备该泡沫组分的方法。

优选通过包括以下步骤的方法得到该泡沫组分；

- a) 得到一种聚合物材料；
- 15 b) 在所述聚合物材料中用化学或物理方式引入一种气体；
- c) 在步骤 b) 之前和 / 或与步骤 b) 同时和 / 或在步骤 b) 之后，使所述聚合物材料与一种活性成分接触；
- d) 在步骤 b) 之前和 / 或与步骤 b) 同时和 / 或在步骤 b) 之后，使所述聚合物材料与一种溶解助剂接触；和
- 20 e) 使所得聚合物材料组分成形；

如果存在水，优选在 a) 到 e) 的一个或多个步骤之后或同时除去部分水。

在本发明的另一实施方案中，提供了泡沫组分的应用，即将活性成分释放到含水环境中，其中优选活性成分为清洁剂活性成分，
25 优选为酶，而含水环境优选为洗涤用水。

发明详述

泡沫组分

本发明的泡沫组分，在本发明也称作“组分”，包括一种活性成分，一种基质和一种溶解助剂。所述活性成分，基质和溶解助剂将在下文进行详细描述。
30

本发明所述组分优选可水分散，水分解或水溶解。本发明中优选的可水分散组分具有至少 50%，优选至少 75%，或甚至至少 95

%的分散性，是用最大孔径为 50 微米的玻璃过滤器测量出来的，该方法将在下文进行阐述；本发明中更优选的组分是可水溶或水分解的，且具有至少 50%，优选至少 75%，或甚至至少 95%的水溶性或分解性，是用最大孔径为 20 微米的玻璃过滤器测量出来的，该方法将在下文进行阐述，即：

本发明中测定组分水溶性，水分解性或水分散性的重量分析方法：

将本发明中的组分 50 克 \pm 0.1 克加入到重量已确定的 400 毫升烧杯中，并加入 245ml \pm 1ml 的蒸馏水。用设定在 600rpm 的磁搅拌器强力搅拌 30 分钟。然后用如上所限定的孔径大小（最大 20 或 50 微米）的折叠定性烧结玻璃过滤器对该组分混合物进行过滤。用传统方式把已收集的滤液中的水干燥，测定残留组分的重量（为被溶解，分解或分散的部分）。然后可计算出溶解，分解或分散的百分数。

本发明中的组分一般用于将活性物质释放到含水环境中。因此本发明中的组分，优选其基质在与水接触时是不稳定的。这种情况发生时，组分中存在的一种（或多种）活性成分或活性成分的一部分被释放到液体中，优选是例如水的含水环境中。优选该成分或一部分成分变性，分解，优选分散或溶解在液体中，优选在含水环境中，更优选在水中。可优选将活性成分快速释放到水中，由此该成分快速分散或溶解；优选所述成分在与水接触后，在 30 分钟内该成分重量的至少 10%，或者更优选至少 30% 或甚至至少 50%，或甚至至少 70%，或甚至至少 90% 溶解或分散（以 1 重量% 的浓度引入到水中）。甚至可优选组分与水接触后 20 分钟内，或甚至 10 分钟内，或甚至 5 分钟内发生上述情况。可以上文介绍的方法测量溶解性或分散性，以测定本发明中成分的溶解，分解或分散性。

优选的组分是组分总体积与初始总体积相比发生变化，优选降低至少 10%，例如在 25℃ 的温度下，当 1cm³ 的上述组分被加入到 100ml 软化水中，同时在 200rpm 的速度下搅拌 5 分钟时所测定的那样。优选这种总体积的变化，或者降低为至少 20%，或甚至至少 40%，或甚至至少 60%，或甚至至少 90%，或甚至约 100%，例如因为可优选基本上所有组分快速被分解，分散或优选溶解在水中。

可用本领域已知的任何方法对此进行测量，尤其是用本发明的

如下方法（二次浸没法）：

将得到的 1cm^3 组分引入到 100ml 填充有 $50\text{ml} \pm 0.1\text{ml}$ 有机惰性溶剂的微体积测试圆柱体中。在丙酮不会使本发明组分基质的聚合物材料变性，和 / 或不会与其发生反应，例如当聚合物材料为 PVA 时，例如可以使用丙酮。研究发现依据物质的性能可使用其它中性有机介质；该惰性溶剂能使该组分基本不被该溶剂溶解，分散，分解或变性。

圆柱体是气密性的，将其静置 1 分钟，由此溶剂渗透到整个组分中。测量体积的变化，并记作泡沫样品的原始体积 V_i 。然后从溶剂中除去组分，并将该组分留在空气中干燥，使溶剂挥发。

接着将组分放置在装有 100ml 软化水的 250ml 烧杯中，保持在 25°C 下，在磁搅拌器的帮助下以 200rpm 的速度搅拌 5 分钟。如果有残留的话，用 60mm 筛目的铜过滤器滤出组分样品残留物，并放置在一定温度的烘箱中，保持一段时间，由此除去残留水分。将干燥了的残留组分重新引入到测量用的圆柱体中，其中丙酮的体积已被重新调到 50ml 。

检测总体积的增加量，记作该组分的最终体积 V_f 。则组分样品总体积的降低 ΔV 为：

$$\% \Delta V = \frac{V_f}{V_i} * 100$$

该组分优选具有 0.01 到 0.95，更优选 0.05 到 0.9，或甚至 0.1 到 0.8，或甚至 0.3 到 0.7 的相对密度 ρ^* 。该相对密度是组分的密度 (ρ^*) 与用于形成组分的所有松散材料部分密度的总和 (ρ_s) 之比。

本发明中优选使用的泡沫组分是空气稳定的或与空气接触时是稳定的，这就意味着在暴露在空气中时，该组分或其基质的堆积体积基本保持不变。具体而言这就意味着在控制的环境条件下（湿度 = RH60%，温度 = 25°C ），组分在恒温箱中的开口烧杯（9 厘米的直径，无任何保护挡板）中储存 24 小时时，组分优选保持 75% 到 125%，甚至 90% 到 110%，或者甚至 95% 到 100% 的其堆积体积。优选该组分在湿度为 80% 以及上述存储条件下，组分优选保持为其堆积体积的 75% 到 125%，甚至 90% 到 110%，或者甚至 95% 到 100%。

可用任何传统方法测量堆积体积的变化。尤其有用的是带数字照相机的数字影像记录系统，而数字照相机与本身装配有校准影像分析软件的个人电脑相连。将所得 1cm^3 的组分样品引入到直径为 9cm 的开口烧杯中，并在上述条件下存储 24 小时。24 小时后，用影像分析记录系统测量所有三维尺寸的大小。对各个样品的测量重复三次，并计算用 % 表示的平均堆积体积的变化。

优选的组分是这样的，当处于平均粒径为 2000 微米或更小的颗粒形式时，这些颗粒仍保持其堆积体积的 75% 到 125%，甚至 90% 到 110%，或者甚至 95% 到 100%。这可用例如以下的方法测量：将 20g 这样的颗粒，或包含多于 500 个颗粒重量的颗粒放入直径为 9cm 的容量烧杯中。稍微轻叩该烧杯的底部，直至颗粒本身重新分布到稳定的位置处，并具有水平的上表面。测量该体积。然后小心地将带有这些颗粒的开口烧杯放置在恒温箱中，并在设定的所需 %RH 和温度下保持 24 小时。24 小时后，测量堆积体积，并计算用 % 表示的堆积体积的变化。

该组分优选包括（用重量表示）占组分重量至少 1%，更优选 5% 到 70%，更优选至少 10%，更优选从 15% 或甚至 20% 或甚至 25% 到 50% 的一种（或多种）活性成分。

该组分优选包括（用重量表示）10% 到 99%，更优选至少 20% 或者甚至 30% 到 99%，更优选从 20% 或 30% 到 90% 到 80% 的基质。

该组分包括（用重量表示）至少 1%，更优选从 5% 或从 10%，或从 15%，或从 20% 到 50%，或到 40%，或到 30%，或到 25% 的溶解助剂。

25 基质

本发明组分的基质，在此称作“基质”，是由聚合物材料和增塑剂形成的。所述聚合物材料和所述增塑剂将在下文更详细描述。

基质中增塑剂和聚合物材料的比例优选为 1 到 100，更优选 1 到 70 或 1 到 50，更优选 1 到 30 或甚至 1 到 20，这取决于所用增塑剂和聚合物材料的类型。例如当聚合物材料包括 PVA，而增塑剂包括甘油或甘油衍生物和任选的水时，则该比例优选在 1:15 到 1:8 附近，优选的比例约为 10:1。

本发明的基质可进一步含有本发明组分的活性成分和/或本发明组分的溶解助剂。所述活性成分和所述溶解助剂将在下文详细描述。还可加入交联剂以合适地改变基质或最终组分的性能。硼酸盐对本发明的基质可能有用。

5 本发明的基质优选具有低于 50℃，优选低于 40℃，优选小于 20℃或甚至小于 10℃或甚至小于 0℃的玻璃化温度 (T_g)。优选本发明基质的 T_g 在 -20℃或甚至 -10℃以上。

当本文中使用时，指的是存在于组分中的基质的 T_g，因此该基质可能是单独的聚合物材料和增塑剂的混合物，或是聚合物材料，增塑剂，活性成分和/或溶解助剂的混合物，且在任何情况下可任选存在附加组分（例如如下文所述的稳定剂，增稠剂，填料，润滑剂等）。

本发明使用的 T_g 如课本 “Dynamic Mechanical Analysis” 中的定义（第 53 页，第 57 页图 3.11c），是材料（基质）从玻璃态转
15 变到橡胶态时，即链段彼此获得足够迁移性进行流动的温度。

本发明成分的基质的 T_g 可用 Perkin-Elmer DMA 7e 设备测量，按照该设备的操作手册的说明，产生一种如在 Dynamic Mechanical Analysis 书中第 57 页图 3-11 中的所描述的曲线。用该设备测量的 T_g 是处于玻璃和“似革区域 (leathery region)” 之间的温度或频率的对数，如在该文中所定义的。

所述基质，且优选组分整体上因其特殊的玻璃化转变温度而具有特殊的弹性和柔性。具体来说，这意味着基质和组分可逆变形，吸收冲击力或作用力的能量，使得在物理作用力侵袭并施加到所述组分上后，组分或基质基本保持其原有的堆积体积。

25 可用基质，或甚至组分的弹性模量定义弹性，而弹性模量可用杨氏 (Young's) 模量定义。可用本领域已知的张力或应力的机械测试方法计算该模量，例如用 Perkin-Elmer DMA 7e 设备，在特殊的 % 静态张力范围，即 10-40% 的静态张力下依照制造者的实验步骤进行测量。这代表了在通常生产或操作过程中可应用的最大张力。
30 因此，本发明定义的弹性模量是在 10-40% 的静态张力范围内用该设备测量的最大模量。例如在用该设备进行测试时可使用一块 1cm³ 大小的基质（或组分）。

在用 Perkin-Elmer DMA 7e 设备测量本发明的基质时，所述基质典型的具有小于 $4\text{GN}\cdot\text{m}^{-2}$ ，或典型的小于 $2\text{GN}\cdot\text{m}^{-2}$ ，甚至更优选小于 $1\text{GN}\cdot\text{m}^{-2}$ ，但是典型的甚至小于 $0.5\text{GN}\cdot\text{m}^{-2}$ ，或甚至小于 $0.1\text{GN}\cdot\text{m}^{-2}$ ，或甚至小于 $0.01\text{GN}\cdot\text{m}^{-2}$ 的弹性模量或杨氏模量。尤其是本发明的基质含有例如通过向基质中引入气体的方法所形成的气泡时，其弹性模量低于 $0.1\text{GN}\cdot\text{m}^{-2}$ ，或甚至 $0.01\text{GN}\cdot\text{m}^{-2}$ ，或甚至低于 $0.005\text{GN}\cdot\text{m}^{-2}$ ，或甚至低于 $0.0001\text{GN}\cdot\text{m}^{-2}$ 。

优选该基质是柔性的，在用 Perkin-Elmer DMA 7e 设备测量时，其具有大于 2%，优选大于 15% 或甚至大于 50% 的相对屈服应变。（在该测试中该屈服应变是在一块基质处于不可逆变形时的极限形变）。

具体来说，这就意味着具有特定长度，例如 1cm 的截面的基质试样被沿着该截面轴线施加的静态作用力压缩时（该静态作用力是可变的，但是至少等于大气压力的两倍），在除去该作用力之后，该长度变化为原有长度的至少 90% 到 110%。可用例如 Perkin-Elmer DMA 7e 设备进行测量。

类似地，该基质优选具有如下程度的柔性，当用沿着该截面的轴施加一静态作用力拉长具有特定长度（如 1cm）的截面的基质试样时，该静态作用力是可变的，但是至少等于大气压力的两倍，在除去该作用力之后，该长度变化为原有长度的至少 90% 到 110%。可用例如 Perkin-Elmer DMA 7e 设备进行测量。

特别是在使用该设备时，沿 1cm^3 基质样品截面的轴施加的静态作用力逐渐增加，直至该组分沿上述截面方向的变形为 70%。然后，除去该作用力并测量基质样品沿截面方向的最终形变。优选的是在该试验后，截面长度优选为原有截面长度的 90% 到 110%，优选从 95% 到 105%，或甚至 98% 到 100%。

弹性模量或杨氏模量与相对密度有关，即

$$\frac{E^*}{E_s} \approx \left(\frac{\rho^*}{\rho_s} \right)^2,$$

其中 ρ^* 是基质甚至组分的相对密度， ρ_s 是如本发明所述的基质组分或组分的相对密度， E^* 是基质或甚至组分本身的杨氏模量， E_s 是基质组分或甚至组分的杨氏模量。这就意味着通过调节增塑剂的量和 / 或类型，和任选地改变密度（或者如下所述，例如通过在

制作泡沫组分的过程中引入空气), 可以将甚至是坚硬的具有高 E_s 的聚合物材料变成有弹性和柔性的基质。

5 基质, 或甚至是整个组分为泡沫形式, 优选其形成开室和 / 或闭室的互连网状结构, 尤其是形成开室和 / 或闭室的边缘或面的固态支架或平板的网状结构。小室内的空间可含部分活性成分和 / 或气体, 如空气。

10 优选在组分基质, 或组分整体中闭室和开室的比例大于 1:1, 优选大于 3:2, 甚至大于 2:1 或甚至大于 3:1。可通过计算基质或组分样品的总体积 V_T , (假设为球形), 然后用 Mercury Porosimetry Test 方法测量开室体积 (V_0), 从总体积减去该开室体积可得到闭室体积 (V_C : $V_T = V_0 + V_C$), 从而确定该比率。

聚合物材料

15 可用任何聚合物材料形成本发明的基质, 优选聚合物材料本身具有如上所述的 T_g , 或者更典型地, 可用适量的增塑剂使该聚合物材料形成具有如上所述 T_g 的基质。

优选该聚合物材料包含或由一种 (或多种) 无定形聚合物组成。

20 该聚合物材料可由单一类型的均聚物组成, 或为多种聚合物的混合物。多种聚合物的混合物尤其有利于控制组分的机械和 / 或溶解性能, 这取决于组分的应用和其要求。

25 优选该聚合物材料包括一种水可分散或更优选水溶性聚合物。按照测定本发明组分的水溶性和水分散性的方法, 水可分散或水溶性典型地按照上文所述进行定义。用最大孔径为 50 微米的玻璃过滤器, 按上文提到的方法测量时, 优选本发明水可分散的聚合物具有至少 50%, 优选至少 75%, 或甚至至少 95% 的分散性; 更优选本发明聚合物是水溶性聚合物, 用最大孔径为 20 微米的玻璃过滤器, 并按上文提到的方法测量时, 其具有至少 50%, 优选至少 75%, 或甚至至少 95% 的水溶性。

30 该聚合物可具有任何平均分子量, 优选为约 1000 到 1000000, 或甚至从 4000 到 250000, 或甚至从 10000 到 200000, 或甚至从 20000 到 75000。更优选的聚合物材料具有 30000 到 70000 的重均分子量。

根据所需的本发明组分的性能, 可对聚合物材料进行调节。例

如，为降低溶解性能，包含在材料中的聚合物可具有一般 50000 或甚至 100000 以上的高分子量，反之亦然。例如为改变溶解性能，可使用具有不同水解度的聚合物。例如为改进（降低）弹性模量，可增加聚合物的交联度和 / 或可增加分子量。

- 5 优选用于本发明组分的聚合物具有第二种功能，例如作为在将掺入该组分的组合物中的一个功能。因此，例如，当聚合物材料中的聚合物是抑制染料转移的聚合物，分散剂等时，对于清洁产品是有用的。

10 优选的聚合物选自聚乙烯醇及其衍生物，聚乙二醇及其衍生物，聚乙烯吡咯烷酮及其衍生物，纤维素醚及其衍生物，以及这些聚合物互相之间或与其它单体或低聚物的共聚物。最优选的是 PVP（及其衍生物）和 / 或 PEG（及其衍生物），最优选的是 PVA（及其衍生物）或 PVA 与 PEG 和 / 或 PVP（及其衍生物）的混合物。最优选的聚合物材料还可仅包含 PVA。优选这些聚合物水解度为至少 50%，
15 更优选至少 70%，或甚至 85% 到 95%。

增塑剂

可使用任何适于辅助形成本发明基质的增塑剂。也可以使用增塑剂的混合物。

- 20 优选该增塑剂，或至少一种增塑剂具有高于 40℃，优选高于 60℃，或甚至高于 95℃，或甚至高于 120℃，或甚至高于 150℃ 的沸点。

25 优选的增塑剂包括三元醇或甘油，包括乙二醇的二元醇衍生物，乙二醇低聚物例如二乙二醇，三乙二醇，四乙二醇和重均分子量低于 1000 的聚乙二醇，石蜡和烃蜡，乙醇乙酰胺，乙醇甲酰胺，三乙醇胺或其乙酸盐和乙醇胺盐，硫氰酸钠，硫氰酸铵，多元醇例如 1, 3-丁二醇，糖，糖醇，脲，邻苯二甲酸二丁酯或二甲酯，氧杂一元酸，氧杂二元酸，二甘醇酸和其它带有至少一个沿其链段分布的醚基的线性羧酸，水或这些物质的混合物。

- 30 当使用水时，优选存在一种附加的增塑剂。如果用了水，则在泡沫组分中存在的水量典型地为至少 3 重量%，更优选多于 3 重量%，优选甚至至少 5 重量%，或甚至至少 10 重量%。

增塑剂存在的量优选为物品的、优选是基质重量的至少 0.5%，只要当水是唯一的增塑剂时，其存在量为组分、或优选是基质重量的至少 3%。

5 优选增塑剂的存在量是物品或基质重量的 1% 到 35%，更优选是物品或基质重量的 2% 到 25%，或甚至到 15%，或甚至到 10% 或甚至到 8%。确切的存在量取决于所用的聚合物材料和增塑剂，但必须使物品的基质具有理想的 Tg。例如当使用脲时，其存在量优选为基质重量的 1% 到 10%，而当使用甘油或乙二醇或其它乙二醇衍生物时，优选更高的存在量，例如为组分或基质重量的 2% 到 15%。

10

活性成分

该活性成分可以是任何将被释放到液体环境，或优选含水环境中的材料，且优选是在含水环境中具有活性的成分。例如，当在清洁用组合物中使用时，该组分可含有任何活性清洁成分。该组分还可包括组合物，例如清洁组合物或个人护理组合物。

15 尤其有利地是在该组分中掺入对湿气敏感或与湿气接触发生反应的活性成分，或者具有有限的耐冲击力强度，并在操作过程中易于形成粉尘的固体成分。

活性成分一般是对湿气敏感的成分，对温度敏感的成分，可氧化成分，可挥发成分或这些物质的组合。该活性成分可以是生物活性材料，危险或有毒的材料，例如农业化肥的农业用成分，例如药品或药剂的药用成分，或者清洁成分。

20 在该组分中尤其优选的活性成分是例如酶，香料，漂白剂，漂白促进剂，织物阳离子和 / 或硅酮柔顺剂和 / 或调整剂，抗菌剂，增亮剂，光漂白剂和这些物质的混合物。

其它活性成分是过氧化氢合物漂白剂，例如金属过硼酸盐，金属过碳酸盐，尤其是钠盐。其它优选的活性成分还有有机过氧酸漂白前体或促进剂化合物，优选的是酰亚胺类型的烷基过氧酸前体化合物，包括 N-, N, N¹N¹ 四乙酰化亚烷基二胺，其中亚烷基含有 1 到 6 个碳原子，具体的这些化合物的亚烷基含 1, 2 和 6 个碳原子，例如四乙酰亚乙基二胺 (TAED)，3, 5, 5-三甲基己酰氧基苯磺酸钠 (异-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，以及酰胺取代的烷基过氧酸前体化合物。

在本发明组分中更优选使用的活性成分是一种或多种酶。优选的酶包括通常掺入到清洁剂组合物中的市售脂肪酶，角质酶，淀粉酶，中性和碱性的蛋白酶，纤维素酶，内切酶 (endolases)，酯酶，果胶酶，乳糖酶和过氧化物酶。合适的酶在 US 3519570 和 3533139 5 中有论述。优选的市售蛋白酶包括 Novo Industries A/S (Denmark) 出售的商标名称为 Alcalase, Savinase, Primase, Durazym 和 Esperase 的那些物质, Gist-Brocades 出售的商标名称为 Maxatase, Maxacal 和 Maxapem 的那些物质, Genencor International 出售的 10 物质以及 Solvay Enzymes 出售的商标名称为 Opticlean 和 Optimase 的那些物质。优选的淀粉酶包括例如从地衣芽孢杆菌的特殊菌株得到的 α -淀粉酶, 这在 GB-1269839 (Novo) 中有更详细的描述。优选的市售淀粉酶包括例如 Gist-Brocades 出售的商标名称为 Rapidase 的那些物质, 以及 Novo Industries A/S 出售的商标名称为 15 Termamyl, Duramyl 和 BAN 的那些物质。更优选的淀粉酶可能是描述在 PCT/US 9703635, W095/26397 和 W096/23873 中的淀粉酶。所述脂肪酶的起始原料可以是真菌或细菌, 例如从腐殖霉属, Thermomyces sp. 或包括类产碱假单胞菌或荧光假单胞菌的假单胞菌属的菌株得到的脂肪酶。本发明也可以使用由这些菌株的化学或基 20 因修饰变体得到的脂肪酶。优选的脂肪酶从类产碱假单胞菌得到, 这在授权的欧洲专利 EP-B-0218272 中有描述。

本发明其它优选的脂肪酶是克隆 Humicola lanuginosa 的基因, 并表达在米曲霉的基因上得到, 如在欧洲专利申请 EP-A-0258068 中所描述的, 可从 Novo Industri A/S, Bagsvaerd, Denmark 购得, 25 商标名称为 Lipolase。这种脂肪酶在 Huges-Jensen 等人 1989 年 3 月 7 日提出的美国专利 US4810414 中也有描述。

溶解助剂

本发明的组分包含一种溶解助剂。

30 该溶解助剂是本发明组分的活性成分的补充。如果本发明组分包含多于一种活性成分, 则优选其中一个活性成分从溶解助剂中选取或充当溶解助剂。为了达到本发明的目的, 溶解助剂总是本发明

组分活性成分的附加成分。

因此，为了达到本发明的目的，对于用包含溶解助剂和活性成分限定的组分来说，其中所述组分包含一种具有双重功能的成分，并能起本发明所定义的活性成分或溶解助剂的作用，且除了该具有双重功能的成分之外，在本发明的物品中还必须存在另外的溶解助剂或活性成分，以得到本发明的包含活性成分和溶解助剂的组分。

在考虑本发明其它实施方案时，上述关于具有双重功能的成分的叙述也是正确的。对于本发明的组分来说，包含活性成分，聚合物材料和增塑剂（形成基质），和溶解助剂是必要的。因此为了得到本发明的组分，在所述组分中必须存在至少四种不同的成分。可优选选择具有双重功能的必要成分。

在考虑本发明更优选的实施方案时，上述关于具有双重功能的成分的叙述也是正确的，例如优选组分包含如稳定助剂的附加成分。

该溶解助剂可优选包括磺化化合物，例如 C_1-C_4 烷基（烯基）磺酸盐， C_1-C_4 芳基磺酸盐，二异丁基苯磺酸盐，甲苯磺酸盐，异丙基苯磺酸盐，二甲苯磺酸盐，及这些物质的盐如钠盐，及其衍生物或其组合物，优选的是二异丁基苯磺酸盐，甲苯磺酸钠，异丙基苯磺酸钠，二甲苯磺酸钠和这些物质的组合。

该溶解助剂可包括 C_1-C_4 的醇类，例如甲醇，乙醇，丙醇，如异丙醇，和这些物质的衍生物，和这些物质的组合，优选为乙醇和/或异丙醇。

该溶解助剂可包括 C_4-C_{10} 的二醇，例如己二醇和/或环己二醇，优选 1, 6-己二醇和/或 1, 4-环己烷二甲醇。

该溶解助剂可包括能作为增稠剂的化合物，如基于纤维素的化合物，特别是改性了的纤维素。

该溶解助剂可包含如粘土的膨胀剂。优选的粘土是蒙脱石粘土，特别是二八面体或三八面体的蒙脱石粘土。更优选的粘土是蒙脱土粘土和锂蒙脱石粘土，或者在皂土构造中找到的其它粘土。

该溶解助剂优选包括起泡体系。优选的起泡体系包括存在水时，能够与碱源反应的酸源，用来产生气体。通过该反应产生的气体包括氮气，氧气和二氧化碳气体。酸源可以是任何的有机酸，矿物酸或无机酸，或这些酸的衍生物或混合物。优选的酸源包括有机酸。

合适的酸源包括柠檬酸，苹果酸，马来酸，富马酸，天冬氨酸，戊二酸，酒石酸，琥珀酸或己二酸，磷酸单钠，硼酸或这些物质的衍生物。特别优选的是柠檬酸，马来酸或苹果酸。

如前所述，起泡体系优选包括碱源，但是为达到本发明的目的，应当理解碱源可作为该组分的一部分，或包括该组分的组合物的一部分，或可存在于加入到该组分或包括该组分的组合物中的洗液中。能与酸源反应产生气体的任何碱源都可用于本发明。优选的碱源是过氧化氢合物漂白剂，包括过硼酸盐和硅酸盐材料。

优选的气体是二氧化碳，因此优选的碱源是碳酸盐源，其可以是本领域已知的任何种类的碳酸盐。在优选的实施例中，碳酸盐源是一种碳酸盐。优选的碳酸盐的例子是碱土金属和碱金属碳酸盐，包括碳酸钠或碳酸钾，碳酸氢盐和倍半碳酸盐，及这些盐与超细碳酸钙的混合物，如在1973年11月15日公布的德国专利申请2321001中公开的。碱金属过碳酸盐也可作为合适的碳酸盐类的源，其可以和一种或多种其它碳酸盐源结合而存在。

在组分中存在的所述酸源和碱源的摩尔比优选为50:1到1:50，更优选20:1到1:20，更优选10:1到1:10，更优选5:1到1:3，更优选3:1到1:2，更优选2:1到1:2。

20 附加成分

本发明的组分优选包括可改进本发明物品活性成分稳定性的附加成分。

这些附加成分一般能稳定本发明组分的活性成分，且当这种（或多种）活性成分包括氧化的或对湿气敏感的活性成分，例如一种或多种酶时尤其优选。这些附加成分还可以稳定本发明组分中的基质，因此间接稳定了活性成分。这些稳定用成分在本发明中定义为“稳定剂”。

该稳定剂优选是稳定活性组分或基质，防止存储时由氧化和/或湿气而降解的化合物。该稳定剂可以是或包括泡沫基质稳定剂。该稳定剂可以是或包括活性成分稳定剂，特别是酶稳定剂。通过使物品的泡沫基质保持稳定，从而能间接地稳定活性成分的稳定剂在本发明中称作“泡沫稳定剂”。

泡沫稳定剂优选包括表面活性剂，例如脂肪醇，脂肪酸，链烷醇酰胺，氧化胺或这些物质的衍生物或其组合物。泡沫稳定剂可包括甜菜碱，磺基甜菜碱，氧化膦，烷基亚砷或这些物质的衍生物或其组合物。

5 其它优选的泡沫稳定剂包括一种或多种阴离子或阳离子，例如单-，二-，三价或其它多价金属离子，优选钠，钙，镁，钾，铝，锌，铜，镍，钴，铁，锰和银的盐，优选具有阴离子平衡离子为硫酸根，碳酸根，氧化物，氯化物，溴化物，碘化物，磷酸根，硼酸根，乙酸根，柠檬酸根和硝酸根，或这些物质的组合。

10 泡沫稳定剂可包括细分颗粒，优选细分颗粒具有的平均粒径小于10微米，更优选小于1微米，甚至更优选小于0.5微米，或小于0.1微米。优选的细分颗粒为如上文所述的铝硅酸盐，例如沸石，硅石或电解质，且为细分颗粒形式。

泡沫稳定剂可包括琼脂，藻酸钠，十二烷基硫酸钠，聚环氧乙烷，瓜耳胶，聚丙烯酸酯或这些物质的衍生物或其组合物。

泡沫稳定剂可以是与物品中的基质分离的涂层。泡沫稳定剂典型地是将物品或其活性成分部分封闭，优选完全封闭在其中。

典型地，在活性成分与聚合物材料或基质的增塑剂接触，且优选掺入到物品中之前，涂层与所述活性成分接触，优选由此在其上形成涂层。

典型地，在聚合物材料和增塑剂形成基质之后，优选在活性成分与所述基质接触或掺入到物品之中后，涂层与该物品接触，优选由此在其上形成涂层。

25 优选的涂层包括聚合物，典型地选自聚乙烯醇及其衍生物，聚乙二醇及其衍生物，聚乙烯吡咯烷酮及其衍生物，纤维素醚及其衍生物，以及这些聚合物之间的共聚物或与其它单体或低聚物的共聚物。最优选的是PVP（及其衍生物）和/或PEG（及其衍生物），最优选的是PVA（及其衍生物）或PVA与PEG和/或PVP（及其衍生物）的混合物。这些聚合物不形成本发明物品的基质，因此这些聚合物不同于泡沫基质的聚合物材料。

30 优选的涂层包括化合物如三元醇或甘油，包括乙二醇的二元醇衍生物，聚乙二醇的低聚物（digomeric），例如二乙二醇，三乙二

醇，四乙二醇和重均分子量 M.W. 低于 1000 的聚乙二醇，蜡和聚乙二醇，乙醇乙酰胺，乙醇甲酰胺，三乙醇胺或其乙酸盐，乙醇胺盐，硫氰酸钠，硫氰酸铵，多元醇例如 1, 3-丁二醇，糖，糖醇，脲，邻苯二甲酸二丁酯或二甲酯，氧杂一元酸，氧杂二元酸，二甘醇酸和其它带有至少一个沿其链段分布的醚基的线性羧酸，水或这些物质的混合物。这些化合物不形成本发明物的泡沫基质。因此这些化合物不同于泡沫基质的增塑剂。

特别是如果所述活性成分包括一种或多种酶，优选的稳定剂是能直接稳定活性成分的那些试剂，在本发明中定义为“活性稳定剂”或“酶稳定剂”。典型的活性稳定剂直接与活性成分发生作用并使之稳定。

用于本发明的典型活性稳定剂优选包括表面活性剂。用于本发明的合适的表面活性剂是本文在此前描述的那些适用作为基质稳定剂表面活性剂。除了这些表面活性剂，适用于本发明的其它表面活性剂可包括烷基（链烯基）磺酸钠，烷氧基磺酸钠，优选的烷氧基磺酸钠是包括任何构型的 10 到 18 个碳原子的那些，优选是线性的，且平均乙氧化度为 1 到 7，优选为 2 到 5。

其它优选的活性稳定剂包括硼酸，甲酸，乙酸及其盐。这些酸的盐优选包含例如钙和 / 或钠的反离子。

优选活性稳定剂包含如钙和 / 或钠的阳离子。优选为氯化钙和 / 或氯化钠。

其它优选的活性稳定剂包括平均为 3 到 20，优选 3 到 10 个氨基酸的小肽链，其与活性成分，特别是一种（或多种）酶相互作用并使之稳定。

其它的活性稳定剂包括小的核酸分子，且典型的包含 3 到 300，优选 10 到 100 个核苷。典型的核酸分子是脱氧核糖核酸和核糖核酸。该核酸分子可以是与其它分子，如蛋白质以络合的形式存在，或者可以与本发明制品中的活性成分，特别是与一种（或多种）酶形成络合物。

适于本发明使用的活性稳定剂，特别是在本发明物品中包含一种漂白剂时，其包括抗氧化剂和 / 或还原剂，如硫代硫酸盐，甲硫氨酸、尿素、二氧化硫脲、盐酸脲、碳酸脲、氨基磺酸脲、单乙醇

胺、二乙醇胺、三乙醇胺，氨基酸如甘氨酸、谷氨酸钠，蛋白质如牛血清白蛋白和酪蛋白，叔丁基羟基甲苯、4,4-亚丁基二(6-叔丁基-3-甲基苯酚)，2,2'-亚丁基二(6-叔丁基-4-甲基苯酚)，(单苯乙烯化甲酚，二苯乙烯化甲酚、单苯乙烯化苯酚、二苯乙烯化苯酚、1,1-二(4-羟基-苯基)环己烷及其衍生物，或这些物质的组合。

其它活性稳定剂可包括可逆的活性成分抑制剂。不希望受到理论限制的情况下，研究人员相信特别是如果活性成分包括一种或多种酶时，可逆的活性成分抑制剂可与所述活性成分形成络合物，并改进所述活性成分的稳定性，由此使该活性成分在存储时稳定。当该活性成分释放，典型地释放到液体环境中时，可逆的抑制剂与活性成分分离，然后该活性成分可以进行其被指定的或想要进行的反应。

适用于本发明的活性稳定剂可包括糖，用于本发明的典型的糖包括选自蔗糖、葡萄糖、果糖、棉子糖、海藻糖、乳糖、麦芽糖及其衍生物和其组合的那些。

该活性稳定剂还可包含糖醇，如山梨糖醇、甘露糖醇、环己六醇及其衍生物和其组合物。

可优选的是该活性稳定剂是涂层或隔离层形式，至少部分封闭本发明物品或其活性成分，优选完全封闭本发明物品或特别是酶的活性成分。

制备泡沫组分的方法

本发明的组分可用以下任何方法制备：制备具有限定 Tg 的聚合物基质，该聚合物基质是由聚合物材料和增塑剂形成的，并将这种基质与活性成分和稳定剂化合。优选的方法包括用化学或物理方式将气体引入到聚合物材料和增塑剂，以及任选活性成分中。

制备本发明组分的优选方法包括以下步骤：

a) 得到一种聚合物材料和增塑剂的混合物，该优选增塑剂为水和附加的增塑剂；

b) 在所述聚合物材料和水混合物中用化学或物理方式引入气体；

空气，和任选的活性成分。这些空间形成本发明组分基质中小室的内部区域。

该方法中的步骤 b) 还可通过加热混合物进行，使得液体或一部分液体蒸发，形成如上所述的空间。优选将混合物输送到喷雾干燥塔中操作该步骤，优选将混合物从形成混合物液滴的喷嘴送出，并在传统温度下喷雾干燥该液滴，由此得到所述组分。

可用上述的任何已知方法通过物理或化学方式引入气体或泡沫，优选的是

- 任选通过在混合，高剪切力搅拌（干或湿途径），包括临界气体扩散的气体溶解和松弛（干或湿途径）条件下注入气体（干或湿途径）而物理发泡；

- 用原位形成气体（通过一种或多种成分的化学反应，包括用起泡系统形成 CO_2 ）的方式化学发泡；

- 蒸汽发泡，紫外光辐射固化。

这些发泡步骤之后优选进行干燥步骤或附加的除去过量液体或一部分液体，例如水的干燥步骤。尤其是该干燥步骤至少在形成聚合物基质之后进行，且任选在加入活性成分之后进行，优选作为该方法中的最后一个步骤。该干燥步骤优选这样实施，使得干燥步骤之后的最终组分体积与干燥之前的体积大致相同。此外，优选通过冷冻干燥进行该干燥步骤，由此在真空和降低的温度下除去溶剂例如水。同样有用的是缓慢的流化床干燥，或者在适度增加的温度下，例如 $40-80^\circ\text{C}$ ，或甚至 $40-60^\circ\text{C}$ 下用烘箱干燥。

优选方法至少包括形成聚合物材料和液体的混合物，优选聚合物材料和一种溶剂（优选包括水），并向其中加入增塑剂（或者可能是加入附加的增塑剂）的步骤。如果在基质中要求存在活性成分和/或溶解助剂时，这些物质还可以加入到聚合物材料溶剂和增塑剂的混合物中。或者，或此外可优选将基质形成在活性材料周围，优选在活性材料和载体材料的芯部周围。

优选的将溶解助剂掺入到本发明组分中的方法包括：

a) 使溶解助剂和干泡沫组分接触，优选将溶解助剂加入干泡沫组分中，以得到本发明泡沫组分，例如通过注入，或封闭组分基质来实施；和/或

c) 在步骤 b) 之前和 / 或与步骤 b) 同时和 / 或在步骤 b) 之后, 向所述混合物加入活性成分;

d) 在步骤 c) 之前和 / 或与步骤 c) 同时和 / 或在步骤 c) 之后, 使所述混合物与溶解助剂接触;

5 e) 使所得混合物产品成形;

如果存在水, 则在 a) 到 e) 的一个或多个步骤之后或同时除去部分水。

在步骤 a) 中混合物优选为含水混合物或浆料, 在 b), c) 和 / 或 d) 步骤之后或之中除去部分水, 使所得组分包括 3% 重量或者更多的自由湿气。

步骤 c) 优选包括得到包含活性成分或一部分活性成分的本体, 并用步骤 b) 中的混合物封闭该本体的步骤。

步骤 d) 优选包括在稳定剂、优选活性成分与所述混合物接触之前, 所述活性成分与所述稳定剂混合、更优选完全混合, 或用所述稳定剂封闭所述活性成分的步骤。

优选该组分包含开室和 / 或闭室, 该方法包括以下步骤:

a) 形成聚合物材料, 活性材料, 溶解助剂, 增塑剂和液体的混合物, 其中液体和增塑剂可为相同的化合物;

b) 使 claim b) 的混合物成型为本体, 以及

20 c) 蒸发液体或一部分液体, 以在混合物中形成空间, 该空间形成上述组分中小室的内部区域,

其中步骤 c) 优选通过冷冻干燥进行或通过加热本体进行, 由此使液体或一部分液体蒸发。

步骤 b) 还可以在对 a) 的混合物加压下进行, 优选在混合下和 / 或增加温度下进行, 随后撤去压力或一部分压力, 由此使液体蒸发。例如, 可使用挤出方法。其中优选将聚合物材料, 优选包括水的增塑剂, 任选的活性成分和 / 或溶解助剂的混合物引入到挤出机中, 在其中由于混合和由于所施加的热, 混合物进一步被混合和加热, 优选其中的混合物形成熔融物, 然后在挤出混合物 (其可被形成所需形状, 例如粒状) 离开挤出机的出口处降低压力, 由此液体或一部分液体蒸发, 或优选水以蒸汽的形式从挤出混合物中蒸发。这就产生如上所述的带有空间的小室, 该小室可含一种气体, 优选为

b) 冷却泡沫组分, 使其温度在所述泡沫组分的冰点附近, 优选刚刚超过冰点, 然后使溶解助剂和所述泡沫组分接触, 或将溶解助剂加入到所述泡沫组分中, 得到本发明的泡沫组分; 和/或

5 c) 如同 b), 之后冷冻所述泡沫组分, 例如在冷冻干燥之前; 和/或

d) 用一种材料, 如十六烷基醇部分涂布, 优选涂布该溶解助剂。

进一步的处理是例如使最终组分成型为如颗粒或珠粒的本体, 一般将其干燥以得到组分。优选在成型步骤之前加入气体。成型步骤包括造粒步骤, 例如雾化或喷雾干燥, 挤出, 造微锭。冷冻干燥
10 是将本体干燥形成组分的优选方法。

以下是优选的方法, 用如以下所述的预应力 Heubach 测试法所测量的, 所述优选方法可得到较少粉尘或甚至是无粉尘的颗粒, 且其基质的 T_g 低于 10°C , 弹性模量低于 $0.5\text{GN}\cdot\text{m}^{-2}$, 这在以下具体实例中将进一步描述。

15

第一优选方法如下:

得到所需量的聚合物材料溶液 (或聚合物和液体的混合物), 并例如 (引入) 到混合罐中。然后加入所需量的活性材料 (溶液), 例如酶溶液, 和溶解助剂, 并加入所需量的增塑剂, 和任选的其它附加成分, 例如填料, 增稠剂等。搅拌这些物质使其成为均一的混合物。优选用上
20 述任何方法, 优选用物理方法通过高剪切力的混合方式将例如空气的气体引入到该溶液中。

然后用雾化方法使该混合物形成颗粒, 优选使用正位移泵将混合物溶液转移到一个 (多个) 喷嘴中, 优选用单或多液体喷嘴产生液滴。然后优选通过冷冻介质 (可包括液氮, 氟里昂, 冷冻油) 将这些液滴冻结。然后将这些冷冻颗粒转移到真空室中, 且优选温度 (正如在颗粒表面测定的) 低于 0°C 。
25

优选从喷雾塔收集冷冻颗粒, 并在不提高温度下将其转移。冻结干燥器的侧壁和接触盘温度优选保持在 0°C 以下, 以使颗粒保持冻结状态。抽真空, 则冻结的冰晶将升华成气体形式, 从而使颗粒内形成小室。由真空度, 小室侧壁和盘的接触温度可控制整个干燥程度。
30

当颗粒已干燥到理想的含水量后，它们将自由流动。然后优选通过各种筛子和 / 或处理设备对颗粒分类。

已经发现，任选的将气体（气泡）引入到聚合物溶液混合物中的上述步骤能使颗粒具有更好的耐冲击能力，并通过其电模反映出来。可用各种方式引入气泡。

在雾化步骤，雾化喷嘴应优选位于喷雾柱中，并具有足够的高度以使颗粒在随重力下降时冻结。喷嘴可以有各种设计方式-单液压喷嘴，旋转插入，声波或多液体喷嘴。重要的方面是阻断液体气流以形成独立的液滴。当这些液滴随重力下降时，必须将这些液滴冷却，使其冻结。冷冻介质优选是非水气体或液体，其能使液滴快速冷冻。将这些液滴冷却形成颗粒的实际温度优选低于 0℃，优选低于-20℃。

还优选按照以下方式改变上述方法：

将气体，优选 CO₂ 气体，引入到混合物中，并如上所述将该混合物引入到喷雾干燥塔中，由此形成喷雾干燥的起泡颗粒，如果需要可对其进行分类。优选该塔的入口温度为约 130℃，出口温度为约 75℃，喷雾速度为 12.5g/min。例如由此可以使用带有两个液体喷嘴的 Niro Mobil Minor。所得颗粒可能已为所需形式，或可在真空条件下进行进一步的冷冻干燥。

另一种优选方法如下：

得到所需量的聚合物材料溶液（或可替代的是如果加入了液体，可使用粉末状聚合物），并例如引入到混合罐中。然后加入所需量的增塑剂，和任选其它附加成分，例如填料，增稠剂等。搅拌这些物质使其成为均一的混合物。优选通过以上所述的任意方法，优选通过物理的高剪切力混合方法将例如空气的气体引入到溶液中。

此外制备包含活性成分如酶，和溶解助剂，和任选的其它成分如填料或载体的颗粒，例如通过流化床涂布通过将第一‘核心’（典型的是当这些活性物质是酶时，这些核心颗粒是糖或淀粉颗粒）装载到流化床上，并将活性材料或该活性材料的溶液喷洒到这些核心材料上，然后用热的流化空气将例如水的溶剂从该活性溶液中干燥除去。

然后将以上的聚合物混合物引入到这些活性物 / 核心上，例如

通过正位移泵将其导入到如上所述的流化床内的雾化喷嘴。可以使用多于一个的喷嘴，可优选通过不同喷嘴将不同成分加入到核心中。

5 所需的流化气体优选低于 0℃，优选-20℃左右。接着流化气体将聚合物混合物/溶液冷冻到活性核心的外部。这是一个需要控制的关键参数，一般该空气温度必须低于 0℃，以使聚合物混合物/溶液快速冷冻到核心颗粒上。

然后优选将由此获得的冷冻颗粒转移到如上所述的真空室中，或者进行分类。

10 用这种技术得到的本发明的颗粒包括被活性成分包围着的基质。

已经发现，任选的将气体（气泡）引入到聚合物溶液混合物中的上述步骤能使颗粒具有更好的耐冲击能力，并通过其杨氏模量反映出来。

15

另一种优选方法如下：

得到所需量的聚合物材料溶液（或固体聚合物和适量的液体），并例如引入到混合罐中。然后（向该混合罐）加入所需量的活性材料（溶液），例如酶溶液和溶解助剂（溶液），并加入所需量的增塑剂，和任选的其它附加成分例如填料，增稠剂。搅拌这些物质使其成为均一的混合物。优选通过以上所述的任意方法，优选通过物理的高剪切力混合方法将例如空气的气体引入到溶液中。

20 然后从混合罐中将该聚合物溶液用泵抽到挤出机中，或抽到末端有成型板的空腔中。在进入挤出机或空腔中之前，可通过机械剪切搅拌器或静态混合器将气体注入到混合物中，例如将其分散。

当挤出物离开成型板时，压力变化造成挤出物稍微晶胀或膨胀。然后用模具端铣刀或一些其它设备（例如加热了的金属丝，旋转着的插刀等）将挤出物切到正确长度。该挤出物可任选通过附加的磨圆步骤使其变得更圆。实现该功能的处理设备可包括（旋转盘，聚积盘，制药丸机，转鼓，搅拌筒等）。

30

例如，通过混合 75g PV0H，15g 柠檬酸，2g PEO 和 22.5g 甘油在 Braum 混合器中以高剪切力，即设置为全速的速度下持续 40 秒

钟制备膏料：然后加入 80g H₂O 和 80g 酶并以高剪切力，即在设置为全速的速度下混合直至形成圆滑的泡沫，大约在 2 分钟之内。从 10ml 喷射器中将泡沫挤出到一塑料板上。将其静置 24 小时使其干燥。一旦干燥，将泡沫条带剪成大约 1-2mm 长的部分，以形成配方为 63.2% 聚乙烯醇，19% 甘油，12.7% 柠檬酸，1.6% PEO，4% 水，3.2% 酶的（干燥）颗粒。

所得颗粒的弹性模量为 $0.00016\text{GN}\cdot\text{m}^{-2}$ 。

当用预应力 Heubach 测量方法测试时，所得颗粒产生 0% 的粉尘，这表明颗粒具有非常好的耐冲击力。（预应力 Heubach 测量方法是本领域公知的，使用德国的 Heubach Engineering GmbH 提供的设备，其转子的旋转速度的应力变形（stressed modification）为 $75\pm 1\text{ rpm}$ ，小球为碳化钨，且各小球重 82 克）。

优选的模制 / 制锭剂方法

最优选的方法包括使用模具将以上所述的混合物颗粒成形；由此将本发明所述的混合物引入到模具中，随后进行干燥（冷冻干燥）。此外还优选一种使用制锭设备的方法，将如上所述的优选还包含有所引入的气体的混合物强制通过一旋转着的穿孔的鼓，落到移动的释放带上，并将其成形为锭剂（液滴或颗粒）。当干燥或硬化后，用刮板将由此形成的颗粒或珠粒从释放带上除下。

优选第一步骤制备聚合物材料和增塑剂，液体组分，和任选的活性成分以及溶解助剂的混合物。优选将气体引入到本发明所述的混合物中。优选该混合物必须没有大的未溶解颗粒，这种颗粒会阻塞鼓中的穿孔。混合物优选处于 $0-50^{\circ}\text{C}$ 的温度范围。将该混合物抽到一分流器中，该分流器进入到旋转的穿孔鼓中并与鼓的长轴平行。将混合物抽到鼓内部，且当鼓旋转时，使混合物与内部刮板接触，该刀片沿着穿孔鼓的长度方向安装在鼓的内表面上并与之接触，并与进料分流器平行。穿孔鼓外表面的距离在所需颗粒高度的范围内（其小于穿孔的直径），但是与移动的释放带或旋转的表面平滑的鼓不接触，在该点内部刮板与穿孔鼓的内表面接触，穿孔鼓切向速度与释放带的速度或表面平滑的鼓的切向速度匹配。当驱使该混合物通过孔径尺寸一般在 300-2000 微米之间（但也可以更小或更大）的

穿孔时，该混合物沉积在下面的表面。穿孔鼓的旋转剪切力使原料离开平滑表面上的材料，由此留下将形成所需颗粒的液滴或锭剂。可通过冷凝或将一些或所有溶剂液体蒸发的方式来固定这些锭剂。如果需要冷凝，释放带或表面平滑的鼓的温度可在环境温度到-20℃的范围内。如果需要蒸发溶剂，则可由温度范围在环境温度到 70℃之间的释放带热传导实现，将干燥空气（可加热到 200℃以减少干燥时间）通过锭剂表面来实现，或者通过这二者实现。然后用刮板将所得颗粒从鼓或释放带除下。该除去方法可通过在鼓上使用一种合适的润滑剂（脱模剂）例如硅油改进。这种润滑剂或脱模剂给颗粒带来额外的优点，如果锭剂高度是一种想要的特征的话，通过降低聚合混合物和带/鼓之间的粘结性能能增加锭剂高度。

实施例

实施例 1

15 制备本发明泡沫组分的方法

将 4700g 33% w/w 的聚乙烯醇溶液（重均分子量 M.W. 为 30000 到 70000 之间）与 3360g 酶溶液（含 5 重量%的活性酶和 85 重量%的水），159.3g 的甘油和 155g 环己烷二甲醇在高速剪切混合器中混合，直至形成平滑的泡沫。将该混合物转移到进料罐中，并用齿轮泵将其泵抽到例如由 Totowa New York 的 Sandvik Process System 提供的制微锭装置中，并用带有 1mm 直径、间隔为 2.5mm 的穿孔的穿孔鼓。该装置将锭剂沉积在涂有硅油层并加热至约 30℃的表面平滑的鼓上。当 1/4 的鼓被锭剂覆盖时，鼓停止旋转。用热空气加热器将这些锭剂干燥，直至锭剂表面触摸起来是干燥的。然后刮下并收集这些所得颗粒。

实施例 2

制备本发明泡沫组分的方法，使其为片剂、珠粒或颗粒形式

30 装置：微量天平，有刻度的 100ml 烧瓶，设有搅拌器和混料罐的 Kenwood “Chef” 食物处理器，玻璃或塑料磨具，刮刀。

化学品：聚（乙烯醇）（Aldrich Chemicals，分子量 Mw = 30-70 k），甘油（99%，Aldrich Chemicals），柠檬酸（Aldrich，柠檬酸，

无水 USP), 蒸馏水, 干冰 (或固相 CO₂), 绝热盒。

步骤

1 称重 50±0.2g 的 PVA, 30±0.2g 的甘油, 50±0.2g 的环己烷二甲醇。

5 2 在所设定的低速度下 (标为 2, 低剪切力) 用混合器混合 PVA, 甘油和柠檬酸。

3 逐步将 50±1ml 的水加入到干混合器中, 并维持该机械混合 2 分钟。得到圆滑胶体。

10 4 增加混合速度, 提高剪切力直至最大设定值 (标为 8)。加入 10-20ml 的水直至形成 PVA 泡沫。维持该高剪切力混合 3 分钟。

5 在保持机械混合的条件下, 将活性成分, 例如 2-10g 的酶逐步加入到泡沫中, 由此获得均一的活性泡沫。

6 停止混合。将 PVA 泡沫分散在模具中, 并避免任何的结构陷落。

15 7 将被充填的模具放置在填充有 1/3 干冰的绝热盒子中。静置冰冻 5 小时。

8 快速将已冷冻试样放置在真空冷冻干燥器中 (Edward XX), 维持 24 小时。

9 从模具中除下干燥了的试样。

20 可在步骤 5 中加入任意量的任何活性成分, 一般高至约 50g, 例如织物柔顺剂, 漂白剂, 非离子表面活性剂。

可在步骤 5 中加入任意量的任何溶解助剂, 一般高至约 50g, 例如环己烷二甲醇或甲苯磺酸钠。

25 实施例 3

制备本发明泡沫组分的方法, 使其为片剂、珠粒或颗粒形式

装置: 如上一实施例所述

30 化学品: 聚(乙烯醇) (Aldrich Chemicals, 分子量 Mw = 30-70 k), 甘油 (99%, Aldrich Chemicals), 碳酸钠 (Aldrich, 无水), 十二烷基硫酸盐表面活性剂 (Aldrich), 蒸馏水, 培替氏培养皿 (直径 90mm), 烘箱 (设定在 45°C±2°C)。

步骤

1 称重 50 ± 0.2 g 的 PVA, 30 ± 0.2 g 的甘油, 20 ± 0.2 g 的环己烷二甲醇, 20 ± 0.2 g 的碳酸钠和 2 ± 0.2 g 的十二烷基硫酸盐。

2 在所设定的低速度下(标为 2)用混合器混合 PVA, 甘油, 柠檬酸和十二烷基硫酸盐。

5 3 逐步将 50 ± 1 ml 的水加入到干混合器中, 并维持该机械混合 2 分钟。得到圆滑胶体。

4 加入例如 5g 酶的活性成分, 和碳酸钠, 并强力搅拌 30 秒直至得到充分膨胀的泡沫。

5 将泡沫分散在培替氏培养皿中, 成为均匀的 1cm 的厚层。

10 6 将培替氏培养皿放在 40°C 的烘箱中 24 小时。

7 从模具中除下干燥了的泡沫膜。

可在步骤 4 中加入任意量的任何活性成分, 一般高至约 50g, 例如织物柔顺剂, 漂白剂, 非离子表面活性剂。

15 可在步骤 1 中加入任意量的任何溶解助剂, 一般高至约 50g, 例如 SDS, STS, SXS, SCS, CHDM。

可用 55wt% 聚羧酸聚合物, 20wt% 无水碳酸钠和 25 wt% 的酶, 软化粘土等重复上述步骤; 以及用 45wt% 聚羧酸聚合物, 15 wt% 聚乙二醇, 20wt% 无水碳酸钠和 20 wt% 的酶, 软化粘土等重复上述步骤。