



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 104736703 A

(43) 申请公布日 2015. 06. 24

(21) 申请号 201380055347. X

C11D 3/386(2006. 01)

(22) 申请日 2013. 08. 13

C11D 3/39(2006. 01)

(30) 优先权数据

C11D 3/395(2006. 01)

102012215107. 9 2012. 08. 24 DE

C07K 14/32(2006. 01)

C12N 15/57(2006. 01)

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

2015. 04. 22

(86) PCT国际申请的申请数据

PCT/IB2013/056605 2013. 08. 13

(87) PCT国际申请的公布数据

W02014/030097 DE 2014. 02. 27

(71) 申请人 巴斯夫欧洲公司

地址 德国路德维希港

(72) 发明人 T·埃廷 N·穆斯曼 K·本达

T·巴斯蒂格凯特 T·奥康奈尔

(74) 专利代理机构 北京市中咨律师事务所

11247

代理人 杨春刚 黄革生

(51) Int. Cl.

C12N 9/54(2006. 01)

权利要求书1页 说明书21页

序列表3页

(54) 发明名称

具有改善的蛋白酶性能的固体餐具洗涤剂

(57) 摘要

本发明的目的是提高基本上是固体的餐具洗涤剂的去垢能力,尤其是针对蛋奶糊污渍的去垢能力。这通过包含蛋白酶的基本上为固体的餐具洗涤剂来实现的,其中所述蛋白酶含有与 SEQ ID NO :1 所示氨基酸序列至少 80% 同一的氨基酸序列,且在根据 SEQ ID NO :1 计数的第 99 位具有氨基酸谷氨酸 (E) 或天冬氨酸 (D)。

1. 预先配量的、基本上是固体的餐具洗涤剂,其包含蛋白酶,所述蛋白酶含有与 SEQ ID NO:1 所示氨基酸序列至少 80% 同一的氨基酸序列,且在根据 SEQ ID NO:1 计数的第 99 位具有氨基酸谷氨酸 (E) 或天冬氨酸 (D)。

2. 根据权利要求 1 所述的餐具洗涤剂,其中其包含少于 50% 重量的液体成分。

3. 根据权利要求 1 或 2 所述的餐具洗涤剂,其中其还包含过氧化氢源和漂白催化剂,其中漂白催化剂选自促进漂白的过渡金属盐和过渡金属络合物,优选选自锰与 1,4,7-三甲基-1,4,7-三氮杂环壬烷 (Me-TACN) 或 1,2,4,7-四甲基-1,4,7-三氮杂环壬烷 (Me/Me-TACN) 的络合物,且过氧化氢源是过碳酸钠、四水合过硼酸钠或一水合过硼酸钠或其组合。

4. 根据权利要求 1 至 3 所述的餐具洗涤剂,其中其包含 1×10^{-8} –10% 重量的量的蛋白酶,这基于蛋白酶的总蛋白含量,和 / 或

包含 0.0025–1% 重量的量的漂白催化剂,和 / 或

包含 2–30% 重量的量的过氧化氢源。

5. 根据权利要求 1 至 4 任一项所述的餐具洗涤剂,其中其还包含漂白活化剂,尤其是 TAED,优选量为 0.1–10% 重量。

6. 根据权利要求 1 至 5 任一项所述的餐具洗涤剂,其中其为机器用餐具洗涤剂。

7. 根据权利要求 1 至 6 任一项所述的餐具洗涤剂,其中其为可流动粉末或成型体形式的,尤其是片剂形式的。

8. 根据权利要求 1 至 7 任一项所述的餐具洗涤剂,其中其包含选自以下的至少一种其他成分:助洗剂、表面活性剂、阴离子聚合物及其组合,和 / 或

其中其包含至少一种其他酶,尤其是蛋白酶、淀粉酶、纤维素酶、果胶裂解酶、半纤维素酶、甘露聚糖酶、鞣酸酶、木聚糖酶、黄原胶酶、 β -葡萄糖苷酶、角叉菜胶酶、过水解酶、氧化酶、氧化还原酶或脂肪酶,以及它们的组合,尤其是选自以下的组合:蛋白酶和淀粉酶、蛋白酶和脂肪酶、蛋白酶和纤维素酶、蛋白酶和甘露聚糖酶、淀粉酶和脂肪酶、淀粉酶和纤维素酶、淀粉酶和甘露聚糖酶、脂肪酶和纤维素酶、脂肪酶和甘露聚糖酶、脂肪酶和纤维素酶、蛋白酶和淀粉酶及脂肪酶、蛋白酶和淀粉酶及纤维素酶、蛋白酶和淀粉酶及甘露聚糖酶、淀粉酶和脂肪酶及纤维素酶、淀粉酶和脂肪酶及甘露聚糖酶、脂肪酶、纤维素酶和甘露聚糖酶、蛋白酶和淀粉酶及脂肪酶及纤维素酶、蛋白酶和淀粉酶及纤维素酶及甘露聚糖酶。

9. 除去硬表面尤其是餐具上的污渍、尤其是蛋奶糊污渍的方法,其包括以下步骤之一:

(a) 使所述硬表面与包含根据权利要求 1–8 任一项的餐具洗涤剂的清洁液接触,或

(b) 使所述硬表面与包含蛋白酶的清洁液接触,其中所述蛋白酶包含与 SEQ ID NO:1 给出的氨基酸序列至少 80% 同一的氨基酸序列,并在根据 SEQ ID NO:1 计数的第 99 位上具有氨基酸谷氨酸 (E) 或天冬氨酸 (D)。

10. 根据权利要求 1–8 任一项所述的餐具洗涤剂用于除去硬表面上的污渍、尤其是蛋奶糊污渍的用途,或蛋白酶用于除去硬表面上的污渍、尤其是蛋奶糊污渍的用途,其中所述蛋白酶包含与 SEQ ID NO:1 给出的氨基酸序列至少 80% 同一的氨基酸序列,并在根据 SEQ ID NO:1 计数的第 99 位上具有氨基酸谷氨酸 (E) 或天冬氨酸 (D)。

具有改善的蛋白酶性能的固体餐具洗涤剂

[0001] 本发明属于餐具洗涤剂 (Geschirrspülmittel) 领域。本发明尤其涉及含有蛋白酶的预先配量的、基本上是固体的餐具洗涤剂,以及其中使用这类组合物的方法。本发明还涉及此类组合物的用途。

[0002] 餐具洗涤剂以大量的供应形式提供给消费者。除了传统液体手动洗涤剂外,随着家用餐具洗涤机的普及,尤其是机器用餐具洗涤剂获得了极大的重要性。这些机器用餐具洗涤剂一般地以固体形式提供给消费者,例如作为粉末或片剂。逐渐地,它们以预先配量的形式提供给消费者,这意味着消费者不再需要独立地配量,而是通常仅需要放置预定单位量的组合物用于机器的一个洗涤周期。

[0003] 生产机器洗涤剂的主要目标之一是改善这些组合物的去垢效果。然而某些污渍,尤其是蛋奶糊污渍 (Puddinganschmutzungen),就此而言特定程度烧烤过的蛋奶糊污渍,构成通常难以满意地清除的顽固污渍。现代餐具洗涤剂尤其是机器用餐具洗涤剂就去除此类污渍而言通常不满足设定的要求。因此仍然存在对能够可靠地去除此类污渍的餐具洗涤剂、尤其是机器用餐具洗涤剂的需求。这尤其适用于此类组合物的预先配量的、基本上为固体制剂变体。

[0004] 欧洲专利说明书 EP 1921147 B1 公开了可用于硬表面 (例如餐具) 的机器清洗的蛋白酶以及洗衣剂。这些蛋白酶的特征是它们能够具有在第 99 位的谷氨酸 (Glu, E) 以及其它氨基酸。相应的蛋白酶在已公开的说明书 WO 2011/032988、WO 2011/141358、WO 2012/080201 和 WO 2012/080202 中作为相应组合物的清洁活性成分公开,但仅用于液体组合物,尤其是洗衣剂。相应蛋白酶在预先配量的尤其是固体餐具洗涤剂中的用途在现有技术中没有启示。

[0005] 本发明的目的是提供预先配量的、基本上是固体的餐具洗涤剂,其具有改进的对蛋奶糊污渍尤其是烧烤过的蛋奶糊污渍的去垢能力。

[0006] 本发明提供了预先配量的、基本上是固体的餐具洗涤剂,其包含蛋白酶,所述蛋白酶含有与 SEQ ID NO :1 所示氨基酸序列至少 80% 同一的氨基酸序列,且在根据 SEQ ID NO :1 计数的第 99 位具有氨基酸谷氨酸 (E) 或天冬氨酸 (D)。

[0007] 出人意料地,已确定含有这些蛋白酶的这一类型的餐具洗涤剂具有非常好的去垢能力,因此展示出对顽固污渍、尤其是蛋奶糊污渍 (在这一方面尤其是特定程度烧烤过的蛋奶糊污渍) 的非常好的去垢能力。根据本发明组合物的优选实施方案即使在低温和 / 或甚至在短洗涤周期也展示出这样的有利的去垢能力。在本发明上下文中,低温优选为 10℃ 至 50℃、优选 15℃ 至 45℃ 以及尤其优选 20℃ 至 40℃。短洗涤周期优选持续最多 60 分钟、45 分钟或仅最多 30 分钟。

[0008] 去垢能力描述了餐具洗涤剂尤其是机器用餐具洗涤剂部分地或完全清除存在的污渍的能力。在本发明上下文中,包含所述蛋白酶的餐具洗涤剂和 / 或由该组合物形成的清洗液,以及蛋白酶本身均具有特别的去垢能力。所述酶的去垢能力因此有助于该组合物或由该组合物形成的清洗液的去垢能力。

[0009] 清洗液应当理解为包含餐具洗涤剂的使用溶液,其作用于硬表面并且由此与存在

于硬表面上的污渍接触。通常,当清洁过程开始并且餐具洗涤剂例如在餐具洗涤机或在其他合适容器中稀释于水中时,形成清洗液。

[0010] 预先配量的餐具洗涤剂包含各制剂形式,其被设计为使得消费者不再需要在洗涤周期前进行配量。因此,该组合物优选以分份形式提供消费者,尤其是使得他仅需在清洗过程前提供一份该组合物。因此,预先配量的组合物以预加工的剂量单位形式提供。特别优选的预先配量的变通方案是片剂。更尤其优选的预先配量的变通方案例如是在包装单位中提供的确定量的粉末。例如,将洗涤周期所需量的粉末包封于水溶性薄膜中,所述薄膜在洗涤程序开始后溶解,然后释放餐具洗涤剂。这一类型的制剂变通方案通常称为袋剂。

[0011] 该餐具洗涤剂基本上是固体的。这意味着尽管该餐具清洁剂可包含液体成分,但其主要不是液体的,而是具有非液体的总体外观。通常,该组合物包含少于 50% 重量的液体成分。更优选地,该组合物包含少于 60% 重量、少于 70% 重量、少于 80% 重量、少于 85% 重量、少于 90% 重量、少于 95% 重量以及尤其是优选少于 99% 重量的液体成分。非常特别优选地,其仅包含固体成分。就此方面,固体成分包括任何固体制剂形式,例如粉末、颗粒、挤出物或片剂或其他成型体。

[0012] 存在于根据本发明的洗涤或清洁组合物中的蛋白酶含有与 SEQ ID NO:1 给出的氨基酸序列至少 80% 同一的氨基酸序列,并在根据 SEQ ID NO:1 计数的第 99 位具有氨基酸谷氨酸 (E) 或天冬氨酸 (D)。愈加优选地,氨基酸序列与 SEQ ID NO:1 给出的氨基酸序列是至少 81%、82%、83%、84%、85%、86%、87%、88%、89%、90%、91%、92%、93%、94%、95%、96%、97%、98% 以及非常特别优选 99% 同一的。SEQ ID NO:1 是来自迟缓芽孢杆菌 (*Bacillus lentus*) DSM 5483 的成熟碱性蛋白酶的序列,其公开在国际专利申请 WO 92/21760 中,本文中明确的引入其公开内容作为参考。

[0013] 根据本发明非常尤其优选的蛋白酶具有这样的氨基酸序列,其在 1-98 位和 100-269 位与 SEQ ID NO.1 一致,并在根据 SEQ ID NO:1 计数的第 99 位上具有氨基酸谷氨酸 (E)。这一类型的蛋白酶在 SEQ ID NO.2 中给出。

[0014] 根据本发明非常尤其优选的其他蛋白酶具有这样的氨基酸序列,其在 1-98 位和 100-269 位与 SEQ ID NO.1 一致,并在根据 SEQ ID NO:1 计数的第 99 位上具有天冬氨酸 (D)。这一类型的蛋白酶在 SEQ ID NO.3 中给出。

[0015] 通过序列比较确定核酸或氨基酸序列的同一性。这一比较是通过相互比对核苷酸序列或氨基酸序列中的相似序列进行的。该序列比较优选是基于现有技术中确立和经常使用的 BLAST 算法进行的(参见例如 Altschul, S. F., Gish, W., Miller, W., Myers, E. W. & Lipman, D. J. (1990) "Basic local alignment search tool." *J. Mol. Biol.* 215:403-410, 和 Altschul, Stephan F., Thomas L. Madden, Alejandro A. Schaffer, Jinghui Zhang, Hheng Zhang, Webb Miller, 和 David J. Lipman (1997): "Gapped BLAST and PSI-BLAST: a new generation of protein database search programs"; *Nucleic Acids Res.*, 25, pp. 3389-3402), 原则上是通过相互比对核苷酸序列或氨基酸序列中的相似核苷酸或氨基酸序列进行的。相关位置的列表式对比被称为比对。现有技术中可获得的另一种算法是 FASTA 算法。序列比较(比对),特别是多重序列比较,通常是用计算机程序生成的。通常例如使用 Clustal 系列(参见例如 Chenna 等人 (2003): Multiple sequence alignment with the Clustal series of

programs. Nucleic Acid Research 31, 3497-3500)、T-Coffee(参见例如 Notredame 等人 (2000):T-Coffee:A novel method for multiple sequence alignments. J. Mol. Biol. 302, 205-217) 或基于上述程序或算法的程序。为本发明目的,序列比较和算法优选使用计算机程序 Vector **NTI®** Suite 10.3 (Invitrogen Corporation, 1600 Faraday Avenue, Carlsbad, California, USA) 和预给出的标准(默认)参数进行。

[0016] 这类比较揭示了比较序列相互之间的相似性。通常以百分比同一性表示,即,在比对中相同位置处、或彼此相对应位置处的相同核苷酸或氨基酸残基的分数。对于氨基酸序列而言,更广泛解释的术语同源性考虑了保守氨基酸替换,即具有类似性质的氨基酸,因为这些氨基酸通常在蛋白中发挥类似的活性或功能。所比较序列的类似性因而也可以表示为百分比同源性或百分比相似性。同一性和/或同源性数据可以被整个多肽或基因、或者仅经个别区域影响。不同核酸序列或氨基酸序列的同源或同一区域因此是通过序列中匹配的方式来定义的。它们常具有相同或类似功能。它们可以很小,或仅包括少数几个核苷酸或氨基酸。通常,这些小的区域执行对于蛋白质总活性而言必要的功能。因而只针对个别、可能很小的区域进行序列匹配是有用的。然而,除非另外指明,本申请中同一性和同源性数据针对各情况中所述的核酸序列或氨基酸序列的全长。

[0017] 在本发明主题的另一个实施方案中,洗涤或清洁组合物的特征在于,所述蛋白酶含有与上述 SEQ ID NO:1 给出的氨基酸序列同一的氨基酸序列,并且是通过一个或多个保守氨基酸取代从根据 SEQ ID NO:1 的蛋白酶获得或能够获得的,其中所述蛋白酶在第 99 位仍然具有上述对于该位置指明的氨基酸之一。术语“保守氨基酸取代”是指氨基酸残基被不同的氨基酸残基交换(取代),其中这一交换不导致被交换的氨基酸位置处的极性或电荷变化,例如,非极性氨基酸残基交换为另一非极性氨基酸残基。在本发明的上下文中,保守氨基酸取代包括例如:G = A = S, I = V = L = M, D = E, N = Q, K = R, Y = F, S = T, G = A = I = V = L = M = Y = F = W = P = S = T。

[0018] 本发明餐具洗涤剂愈加优选包含 1×10^{-8} -10%重量、0.00001-2%重量、0.001-1%重量、0.007 至 0.8%重量、0.025 至 0.5%重量、尤其是优选 0.04 至 0.38%重量的量的蛋白酶(基于蛋白酶的总蛋白含量)。可以使用已知的方法确定蛋白质浓度,例如 BCA 法(双金鸡宁酸;2,2'-联喹啉-4,4'-二甲酸)或双缩脲法(A. G. Gornall, C. S. Bardawill 和 M. M. David, J. Biol. Chem., 177(1948), 第 751-766 页)。

[0019] 蛋白酶还可以吸附在载体上和/或包埋在包衣材料中,从而保护其免受过早分解。在清洗液中,即在使用条件下,酶随后释放并能够产生其催化活性。

[0020] 本发明餐具洗涤剂的其他实施方案还包含漂白活化剂。这些物质优选为促进漂白的过渡金属盐或过渡金属络合物,如 Mn-、Fe-、Co-、Ru- 或 Mo-salene 络合物或-羰基络合物。具有含氮的三角配体的 Mn、Fe、Co、Ru、Mo、Ti、V 和 Cu 的络合物,以及 Co-、Fe-、Cu- 和 Ru- 氮络合物也可用作漂白催化剂。

[0021] 尤其优选的是使用氧化态 II、III、IV 或 IV 的锰的络合物,其优选包含一个或多个大环配体,所述配体具有 N、NR、PR、O 和/或 S 供体功能。优选使用具有氮供体功能的配体。就此,尤其优选在本发明组合物中使用漂白催化剂,其包含作为大分子配体的 1,4,7-三甲基-1,4,7-三氮杂环壬烷(Me-TACN)、1,4,7-三氮杂环壬烷(TACN)、1,5,9-三甲基-1,5,9-三氮杂环十二烷(Me-TACD)、2-甲基-1,4,7-三甲基-1,4,7-三氮杂环壬烷

(Me/Me-TACN) 和 / 或 2- 甲基 -1, 4, 7- 三氮杂环壬烷 (Me/TACN)。合适的锰络合物例如为

[0022] $[\text{Mn}^{\text{III}}_2(\mu\text{-O})_1(\mu\text{-OAc})_2(\text{TACN})_2](\text{ClO}_4)_2$ 、

[0023] $[\text{Mn}^{\text{III}}\text{Mn}^{\text{IV}}(\mu\text{-O})_2(\mu\text{-OAc})_1(\text{TACN})_2](\text{BPh}_4)_2$ 、

[0024] $[\text{Mn}^{\text{IV}}_4(\mu\text{-O})_6(\text{TACN})_4](\text{ClO}_4)_4$ 、

[0025] $[\text{Mn}^{\text{III}}_2(\mu\text{-O})_1(\mu\text{-OAc})_2(\text{Me-TACN})_2](\text{ClO}_4)_2$ 、

[0026] $[\text{Mn}^{\text{III}}\text{Mn}^{\text{IV}}(\mu\text{-O})_1(\mu\text{-OAc})_2(\text{Me-TACN})_2](\text{ClO}_4)_3$ 、

[0027] $[\text{Mn}^{\text{IV}}_2(\mu\text{-O})_3(\text{Me-TACN})_2](\text{PF}_6)_2$ 和

[0028] $[\text{Mn}^{\text{IV}}_2(\mu\text{-O})_3(\text{Me/Me-TACN})_2](\text{PF}_6)_2(\text{OAc} = \text{OC}(\text{O})\text{CH}_3)$ 。

[0029] 其中包含选自促进漂白的过渡金属盐和过渡金属络合物（优选选自锰与 1, 4, 7- 三甲基 -1, 4, 7- 三氮杂环壬烷 (Me-TACN) 或 1, 2, 4, 7- 四甲基 -1, 4, 7- 三氮杂环壬烷 (Me/Me-TACN) 的络合物）的漂白催化剂的餐具洗涤剂尤其是机器用餐具洗涤剂, 是本发明优选的, 这尤其是因为清洁效果可通过前述漂白催化剂得以显著改善。

[0030] 前述促进漂白的过渡金属盐络合物, 尤其是具有中心原子 Mn 和 Co 的那些, 在每一种情况下基于含漂白催化剂组合物的总重, 优选以至多 5% 重量、尤其是 0.0025% 重量至 1% 重量以及尤其优选 0.01% 重量至 0.30% 重量的量使用。然而, 在特定情况下, 可使用更多的漂白催化剂。

[0031] 在此类其他实施方案中, 根据本发明的餐具洗涤剂还包含过氧化氢源。这些是在水中产生或能够产生 H_2O_2 的化合物。过氧化氢源优选是漂白剂, 根据本发明, 氧漂白剂是优选的。

[0032] 那些在水中产生 H_2O_2 而充当漂白剂的化合物中, 过碳酸钠、四水合过硼酸钠和一水合过硼酸钠是特别重要的。其他可用的漂白剂包括例如过氧化焦磷酸盐、柠檬酸过氧化氢合物和产生 H_2O_2 的过酸盐或过酸如过苯酸盐、过氧邻苯二甲酸盐 (peroxophthalates)、二过壬二酸、酞亚氨过酸 (**Phthaloiminopersäure**) 或二过十二烷二酸。

[0033] 此外, 还可使用来自有机漂白剂类的漂白剂。典型的有机漂白剂是二酰基过氧化物, 例如过氧化二苯甲酰。其他典型的有机漂白剂包括过氧酸, 特别提及的实例是烷基过氧酸和芳基过氧酸。

[0034] 优选地, 过氧化氢源以 2-30% 重量、以及更加优选 4-25% 重量、5-20% 重量以及尤其优选地 6-15% 重量的量存在于餐具洗涤剂中, 在每一情况下基于餐具洗涤剂的总重计算。优选的餐具洗涤剂还可以是其中在每一情况下基于该餐具洗涤剂总重包含 2-20% 重量、优选 3-18% 重量以及尤其是 4-15% 重量的过碳酸钠的餐具洗涤剂。

[0035] 本发明的餐具洗涤剂的尤其优选实施方案因此是这样的餐具洗涤剂, 其中漂白催化剂选自促进漂白的过渡金属盐和过渡金属络合物, 优选选自锰与 1, 4, 7- 三甲基 -1, 4, 7- 三氮杂环壬烷 (Me-TACN) 或 1, 2, 4, 7- 四甲基 -1, 4, 7- 三氮杂环壬烷 (Me/Me-TACN) 的络合物, 且过氧化氢源是过碳酸钠、四水合过硼酸钠或一水合过硼酸钠或其组合。非常尤其优选地, 漂白催化剂是锰与 1, 4, 7- 三甲基 -1, 4, 7- 三氮杂环壬烷 (Me-TACN) 的络合物, 尤其是 $[\text{Mn}^{\text{IV}}_2(\mu\text{-O})_3(\text{Me-TACN})_2](\text{PF}_6)_2$ 或 1, 2, 4, 7- 四甲基 -1, 4, 7- 三氮杂环壬烷 (Me/Me-TACN) 或其混合物, 并且过氧化氢源是过碳酸钠。在该指定的组合中, 漂白催化剂和过氧化氢源优选在每一种情况下以上面所述量存在。

[0036] 本发明的餐具洗涤剂, 尤其是机器用餐具洗涤剂还可以包含漂白活化剂, 例如用

于在 60℃或更低温度清洗时达到改善的漂白效果。可以使用的漂白活化剂是在过水解条件下产生优选具有 1-10 个碳原子、特别是 2-4 个碳原子的脂肪族过氧化羧酸和 / 或任选取代的过苯甲酸的化合物。那些具有上述数目碳原子的 O- 和 / 或 N- 酰基和 / 或任选取代的苯甲酰基的物质是合适的。优选的是多酰化的亚烷基二胺, 已证实特别合适的是四乙酰乙二胺 (TAED)。

[0037] 这些漂白活化剂尤其是 TAED 优选以 0.1-10% 重量、尤其是 0.1-8% 重量、尤其 2-8% 重量以及特别优选 2-6% 重量的量使用, 在每一种情况下基于该含漂白活化剂的组合物的总重计算。

[0038] 在本发明优选的实施方案中, 根据本发明的餐具洗涤剂是机器用餐具洗涤剂。根据本申请, 机器用餐具洗涤剂是这样的术语, 其用于指可在餐具的机器洗涤过程中用于清洁脏的餐具的组合物。因此, 根据本发明的机器用餐具洗涤剂例如与总是与机器用餐具洗涤剂组合使用并且其本身不产生清洁作用的机器漂洗助剂不同。

[0039] 机器洗涤的餐具 (Geschirr) 通常比手洗的餐具要求更高。例如, 机器清洗后, 餐具不仅应当没有食物残留, 而且例如还不能有基于水硬度或其他矿物盐的白色印记, 其产生自由由于缺乏湿润剂的干了后的水滴。现代机器用餐具洗涤剂通过整合清洗的和 / 或护理的和 / 或软化水的和 / 或助于冲洗的活性成分来满足这些要求, 并且例如以“二合一”或“三合一”餐具洗涤剂而为消费者所知。作为对成功清洗和冲洗辅助而言非常重要的成分, 机器用餐具洗涤剂包含助洗剂 (Gerüststoffe)。这些助洗剂首先提高清洗液的碱度, 因为随着碱度升高, 脂肪和油被乳化和皂化, 并且其次还降低清洗液的水硬度, 这是所述含水液体中存在的钙离子络合的结果。

[0040] 在本发明其他实施方案中, 餐具洗涤剂作为可倾倒的粉末, 或作为成型体, 尤其是作为片剂存在。

[0041] 可倾倒的粉末优选具有 300g/l 至 1200g/l、尤其是 500g/l 至 900g/l 或 600g/l 至 850g/l 的堆密度。

[0042] 本发明的餐具洗涤剂, 尤其是机器用餐具洗涤剂优选为成型体, 尤其是压紧物, 主要是片剂。然而, 该成型体还可以例如是颗粒, 其存在于袋子或铸塑模具中。

[0043] 本发明组合物可配制为单相或多相产品。尤其优选的是具有一、二、三或四相的机器用餐具洗涤剂。具有两相或更多相的预制备剂量单位形式的机器用餐具洗涤剂是尤其优选的。特别优选的是两相或多相片剂, 例如两层的片剂, 尤其是具有压痕以及位于压痕中的成型体的两层片剂。

[0044] 本发明机器用餐具洗涤剂优选预先配制的为剂量单位。这些剂量单位优选包含一个清洗周期所需量的洗涤或清洗活性物质。优选的剂量单位具有 12 至 30g, 优选 14 至 26g 以及尤其是 15 至 22g 的重量。

[0045] 特别优选地对前述剂量单位的体积和三维形状进行选择, 使得通过餐具洗涤机的配量室能保证预先配制的单位的配量能力。因此剂量单位的体积优选为 10 至 35ml, 优选 12 至 30ml, 以及尤其是 15 至 25ml。

[0046] 在一优选的实施方案中, 本发明的机器用餐具洗涤剂, 尤其是预制备的剂量单位, 具有水溶性包衣。

[0047] 本发明固体组合物的生产不存在难度, 并且可以以已知方式进行, 例如通过喷雾

干燥或制粒,其中酶和可能的其他热敏感成分如漂白剂可任选地在后期分别添加。为生产具有提高的堆密度(尤其是 650g/l 至 950g/l)的本发明组合物,优选具有挤出步骤的方法。

[0048] 本发明的成型体、尤其是清洁组合物片剂的制备优选以本领域普通技术人员已知的方法,通过压缩颗粒状原料物质来进行。为生产片剂,在两个冲床之间的所谓冲模中压紧预混合物,得到固体压紧物。这一操作在下文中简称为压片,可分为四个部分:配料、压紧(弹性变形)、塑性变形和排出。压片优选在所谓的旋转式压机中进行。

[0049] 在用旋转式压机压片的情况下,已证明以具有以最小可能的片剂重量差异情况下行压片是优势的。就此,其还可能降低片剂的硬度差异。可通过以下方式最小化重量波动:

[0050] - 使用具有低厚度公差 of 的塑性嵌体

[0051] - 转子的低转速

[0052] - 大的填料传输槽(Füllschuhe)

[0053] - 使填料传输槽叶片的转速与转子的转速相匹配

[0054] - 具有恒定粉末高度的填料传输槽

[0055] - 填料传输槽和粉末容器的去耦

[0056] 可将用于压片的成分以普通颗粒预混物的形式同时或以个别的、分开的粉末或颗粒在不同的时间或同时引入到冲模中,优选配量预制备的颗粒预混物。

[0057] 出人意料地,发现用于制备成型体的颗粒可尤其容易地被压缩。因此,优选使用 40 至 65kN、尤其优选 48 至 60kN 的压力,其可能获得 150 至 250N、尤其是 200 至 230N 硬度的压紧物,其此外还具有尤其良好的流动性。因此颗粒可优选地使用相对低的压缩力压缩,得到具有相对高硬度的压紧物,其更优选地具有非常良好的流动性。因此,优选必须施加比制备常规压紧物更低的压力以制备相对低硬度的压紧物,这是反过来有利的。

[0058] 在另一优选的实施方案中,本发明的组合物,尤其是成型体,包含聚乙烯吡咯烷酮颗粒。这些颗粒尤其有助于成型体的崩解,并且在这一方面作为崩解助剂或片剂崩解剂。根据本发明,已证明使用具有 100 至 150 μm 平均粒径、尤其是具有 110 至 130 μm 平均粒径的聚乙烯吡咯烷酮颗粒是尤其有利的。

[0059] 在本发明上下文中,术语“平均粒径”或“平均直径”应当理解是指体积平均 D_{50} 粒径,其可通过常规方法确定。体积平均 D_{50} 粒径是 50% 体积的颗粒具有更小的直径而 50% 体积的颗粒具有更大的直径的颗粒大小分布点。平均粒径可尤其在动态光散射的帮助下确定,这通常在包含例如 0.01 至 1% 重量颗粒的稀释悬浮液中进行。

[0060] 特别优选地,PVP 颗粒不仅具有 100 至 150 μm 、尤其是 110 至 130 μm 的平均粒径,而且所使用的颗粒的粒子尺寸优选全部在所述范围内。这通过使用具有所述颗粒尺寸的颗粒尺寸级分来确保实现,其中所述级分通过筛选方法获得。

[0061] PVP 颗粒优选以 0.1-5% 重量、尤其是 0.2-3% 重量、特别是 0.3 至 1.8% 重量的量存在于本发明组合物、尤其是成型体中。

[0062] 崩解剂的效果通常在于通过使水进入而增加体积,一方面固有体积增加(膨胀),但在另一方面气体释放也可以产生导致片剂破碎成更小的颗粒的压力。除了 PVP 颗粒之外或者作为 PVP 颗粒的替代,其他崩解剂也可以存在于本发明组合物、特别是成型体中,例如碳酸盐/柠檬酸体系或碳酸盐与其它有机酸,合成聚合物或天然聚合物或改性的天然物

质,如纤维素和淀粉及其衍生物,以及藻酸盐或酪蛋白的衍生物。此外,产生气体的泡腾体系也可以用来作为进一步的崩解剂。优选的泡腾体系由一起反应形成气体的至少两种成分(例如碱金属碳酸盐和/或碳酸氢盐,以及适于从所述碱金属盐水溶液中释放二氧化碳的酸化剂)组成。从碱金属盐水溶液中释放二氧化碳的酸化剂例如是柠檬酸。

[0063] 如果使用的话,其他崩解助剂优选以 0.1 至 10% 重量、优选 0.2 至 5% 重量以及尤其是 0.5 至 2% 重量的量使用,每一情况下基于含崩解助剂的组合物的总重计算。

[0064] 在其他实施方案中,本发明组合物的呈现形式也可以由多相组成,并且还可以压紧或非压紧形式存在。本发明组合物也可以包装在容器中,优选气密容器中,其在即将使用前或在清洗过程中从所述容器中释放出来。

[0065] 在本发明进一步的实施方案中,本发明的餐具洗涤剂还包括至少一种选自助洗剂、表面活性剂、阴离子聚合物及其组合的其它成分。在本发明另外的实施方案中,本发明餐具洗涤剂不含磷酸盐。本发明的无磷酸盐餐具洗涤剂从环境方面而言是特别有利的。

[0066] 优选地,该组合物的各成分相互匹配。优选在去垢能力和/或清洗漂洗性能和/或成膜抑制方面具有协同作用。特别优选的是在 10℃ 至 60℃ 温度范围内、特别是在 10℃ 至 70℃、10℃ 至 60℃、10℃ 至 50℃、15℃ 至 50℃、20℃ 至 45℃、20℃ 至 40℃ 的温度范围内存在协同作用。

[0067] 优选的助洗剂组尤其包括柠檬酸盐和碳酸盐以及有机共助洗剂。名称“柠檬酸盐”在本文中包括柠檬酸及其盐,特别是其碱金属盐。特别优选的本发明餐具洗涤剂,尤其是机器用餐具洗涤剂,包括 5 至 60% 重量、优选 10 至 50% 重量以及尤其是 15 至 40% 重量的柠檬酸和柠檬酸盐,优选柠檬酸钠。

[0068] 尤其优选的是使用碳酸盐和/或碳酸氢盐,优选碱金属碳酸盐,尤其优先碳酸钠,其量为 5 至 50% 重量、优选 10 至 40% 重量以及尤其是 15 至 30% 重量,在每一种情况下基于餐具洗涤剂的重量计算。

[0069] 可提及的有机共助洗剂尤其是多羧酸盐/多羧酸和膦酸盐。下面描述了这些类物质。

[0070] 可用的有机助洗剂物质例如为以其游离酸和/或钠盐形式使用的多羧酸,其中多羧酸应理解为携带一个以上酸官能团的羧酸。这些羧酸是例如己二酸、琥珀酸、戊二酸、苹果酸、酒石酸、马来酸、富马酸、糖酸、氨基羧酸、次氨基三乙酸(NTA)及其混合物。除了它们助洗剂效应以外,游离酸也通常具有酸化成分的性质,因此在本发明组合物中用来建立相对较低和更温和的 pH 值。在这方面特别提及琥珀酸、戊二酸、己二酸、葡糖酸以及它们的任何希望的混合物。

[0071] 除了 1-羟基乙烷-1,1-二膦酸之外,形成络合物的膦酸盐包含一系列的不同化合物,如二亚乙基三胺五(亚甲基膦酸)(DTPMP)。在本申请中,尤其优选的是羟基烷膦酸盐或氨基烷膦酸盐。在羟基烷膦酸盐中,1-羟基乙烷-1,1-二膦酸盐(HEDP)作为共助洗剂尤为重要。优选作为钠盐使用,其中二钠盐显示中性反应,以及四钠盐显示碱性反应(pH9)。合适的氨基烷膦酸盐优选是乙二胺四亚甲基膦酸盐(EDTMP)、二亚乙基三胺五亚甲基膦酸盐(DTPMP)及其更高的同系物。它们优选以中性反应的钠盐形式使用,如作为 EDTMP 的六钠盐或者 DTPMP 的七-和八钠盐使用。此处优选使用的来自膦酸盐类别的助洗剂是 HEDP。另外,氨基烷膦酸盐具有显著的重金属结合能力。因此,尤其如果组合物还含有漂白剂,可

优选使用氨基烷膦酸盐,特别为 DTPMP 或者所述膦酸盐的混合物。

[0072] 在本申请范围内优选的餐具洗涤剂,尤其是机器用餐具洗涤剂,包含选自以下的一种或多种膦酸盐:

[0073] a) 氨基三亚甲基膦酸(ATMP)和/或其盐;

[0074] b) 乙二胺四(亚甲基膦酸)(EDTMP)和/或其盐;

[0075] c) 二亚乙基三胺五(亚甲基膦酸)(DTPMP)和/或其盐;

[0076] d) 1-羟基乙烷-1,1-二膦酸(HEDP)和/或其盐;

[0077] e) 2-膦酰基丁烷-1,2,4-三甲酸(PBTC)和/或其盐;

[0078] f) 六亚甲基二胺四(亚甲基膦酸)(HDTMP)和/或其盐;

[0079] g) 次氨基三(亚甲基膦酸)(NTMP)和/或其盐。

[0080] 尤其优选的是包含 1-羟基乙烷-1,1-二膦酸(HEDP)或二亚乙基三胺五(亚甲基膦酸)(DTPMP)作为膦酸盐的机器用餐具洗涤剂。

[0081] 此外,本发明的餐具洗涤剂,尤其是机器用餐具洗涤剂,可包含两种或更多种不同的膦酸盐。

[0082] 本发明的餐具洗涤剂、尤其是机器用餐具洗涤剂总重中的膦酸盐的重量分数优选为 1 至 8%重量、优选 1.2 至 6%重量以及尤其是 1.5 至 4%重量。

[0083] 本发明的餐具洗涤剂、尤其是机器用餐具洗涤剂可包含一种或多种表面活性剂,尤其是阴离子表面活性剂、非离子表面活性剂及其合适的混合物。

[0084] 在阴离子表面活性剂中,优选具有至少一个硫酸盐或磺酸盐基团的那些。具有至少一个硫酸盐或磺酸盐基团的阴离子表面活性剂优选选自脂肪醇硫酸盐、烷基磺酸盐和烷基苯磺酸盐。本文优选的是 C₁₂-C₁₈-脂肪醇硫酸盐(FAS),例如 Sulfoapon K 35(Cognis, 德国),仲 C₁₃-C₁₇-烷基磺酸盐(SAS),例如 Hostapur SAS 93(Clariant, Germany)以及线性 C₈-C₁₈-烷基苯磺酸盐,尤其是十二烷基苯磺酸盐(LAS)。

[0085] 根据本发明,属于“硫酸盐”和“磺酸盐”不仅包括以盐形式存在的所讨论的阴离子化合物,而且还包括游离酸,即相应的烷基硫酸或烷基磺酸。

[0086] 优选地,本发明的餐具洗涤剂中的具有至少一个硫酸盐或磺酸盐基团的阴离子表面活性剂以 0.1 至 20%重量、尤其优选 0.5 至 15%重量、尤其是 2.5 至 10%重量的量存在。

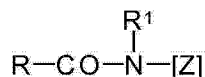
[0087] 可以使用的非离子表面活性剂是本领域技术人员已知的所有非离子表面活性剂。合适的非离子表面活性剂例如是通式 RO(G)_x的烷基糖苷,其中 R 是伯直链或甲基-分支的、尤其是 2-甲基-分支的具有 8-22、优选 12-18 个碳原子的脂肪族基团,以及 G 是代表具有 5 或 6 个碳原子的单糖单元、优选葡萄糖的符号。寡聚程度 x 表示单糖苷和寡聚糖苷的分布,其可为 1 至 10 的任何希望的数;优选地, x 为 1.2 至 1.4。

[0088] 可作为单独的非离子表面活性剂使用的或与其他非离子表面活性剂联用的其它类型的优选使用的非离子表面活性剂为烷氧基化的、优选乙氧基化的或者乙氧基化和丙氧基化的脂肪酸烷基酯,优选在烷基连中具有 1 至 4 个碳原子。

[0089] 胺氧化物型非离子表面活性剂,例如 N-椰油烷基-N,N-二甲基胺氧化物和 N-牛脂-烷基-N,N-二羟基乙胺氧化物,以及脂肪酸烷醇酰胺型非离子表面活性剂也是合适的。这些非离子表面活性剂的量优选不超过乙氧基化脂肪醇的量,尤其是不超过其一半。

[0090] 其它合适的表面活性剂是下式的多羟基脂肪酸酰胺

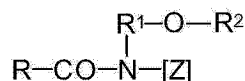
[0091]



[0092] 其中 R 是具有 6 至 22 个碳原子的脂肪族酰基, R^1 是氢、具有 1 至 4 个碳原子的烷基或羟烷基, 以及 [Z] 是具有 3 至 10 个碳原子和 3 至 10 个羟基的线性或支链的多羟基烷基。多羟基脂肪酸酰胺是已知物质, 通常可以通过用氨、烷基胺或烷醇胺与还原糖的还原胺化以及随后与脂肪酸、脂肪酸烷基酯或脂肪酰氯酰化而获得。

[0093] 多羟基脂肪酸酰胺组还包括下式化合物:

[0094]



[0095] 其中 R 是具有 7 至 12 个碳原子的线性或支链的烷基或烯基, R^1 是具有 2 至 8 个碳原子的线性、支链或环状烷基或芳基, 并且 R^2 是具有 1 至 8 个碳原子的线性、支链或环状烷基或芳基或氧基-烷基, 其中 C_{1-4} -烷基或苯基是优选的, 且 [Z] 是其烷基链被至少两个羟基基团取代的线性多羟基烷基基团, 或该基团的烷氧基化、优选乙氧基化或丙氧基化的衍生物。

[0096] [Z] 优选通过还原糖的还原胺化得到, 所述还原糖例如葡萄糖、果糖、麦芽糖、乳糖、半乳糖、甘露糖或木糖。N-烷氧基-或 N-芳氧基-取代的化合物可以通过在醇盐作为催化剂的存在下与脂肪酸甲基酯的反应被转化为所需的多羟基脂肪酸酰胺。

[0097] 弱发泡非离子表面活性剂被用作优选的表面活性剂。特别优选地, 洗涤或清洗组合物, 尤其是用于洗涤餐具、尤其优选用于餐具的机器洗涤的清洁组合物, 包含选自烷氧基化醇的非离子表面活性剂。使用的非离子表面活性剂优选是烷氧基化的、有利地为乙氧基化的特别是优选具有 8 至 18 个碳原子并且每摩尔醇含有平均 1 至 12mol 环氧乙烷 (EO) 的伯醇, 其中醇基可以是线性的或者优选在 2-甲基分支的和/或可以含有线性的和甲基分支的基团的混合物, 正如氧代醇基中通常存在的。然而, 特别地, 优选具有来自具有 12 至 18 个碳原子的天然来源的醇 (例如来自椰子醇、棕榈醇、牛脂醇或油醇) 的线性基团并且每摩尔醇含有平均 2 至 8mol EO 的醇乙氧基化物。优选的乙氧基化醇包括例如具有 3EO 或 4EO 的 C_{12-14} 醇, 具有 7EO 的 C_{9-11} 醇, 具有 3EO、5EO、7EO 或 8EO 的 C_{13-15} 醇, 具有 3EO、5EO 或 7EO 的 C_{12-18} 醇以及它们的混合物, 如具有 3EO 的 C_{12-14} 醇和具有 5EO 的 C_{12-18} 醇的混合物。所述乙氧基化程度为统计平均值, 对于特定产物, 其可以是整数或分数。优选的醇乙氧基化物具有窄的同系物分布 (窄范围乙氧基化物, NRE)。除了这些非离子表面活性剂, 还可以使用具有超过 12EO 的脂肪醇。这些脂肪醇的实例为具有 14EO、25EO、30EO 或 40EO 的牛脂醇。

[0098] 尤其优选的是使用从 C_{6-20} -单羟基烷醇或 C_{6-20} -烷基酚或 C_{16-20} -脂肪醇获得并且每摩尔醇超过 12mol、优选超过 15mol 以及尤其是超过 20mol 环氧乙烷的乙氧基化非离子表面活性剂。尤其优选的非离子表面活性剂是从具有 16 至 20 个碳原子的直链脂肪醇 (C_{16-20} -醇)、优选 C_{18} -醇获得的, 并且至少 12mol、优选至少 15mol 以及尤其是至少 20mol 环氧乙烷的。尤其优选的是所谓“窄范围乙氧基化物”。

[0099] 此外, 尤其优选应用包含一个或多个牛脂脂肪醇、具有 20 至 30EO 的表面活性剂及硅氧烷消泡剂。

[0100] 特别优选的是具有室温以上的熔点的非离子表面活性剂。具有 20℃ 以上、优选 25℃ 以上、特别优选 25 至 60℃、尤其是 26.6 至 43.3℃ 的熔点的非离子表面活性剂是特别优选的。

[0101] 具有在所述温度范围内的熔点或软化点的合适非离子表面活性剂例如是在室温下可为固体或高粘稠的弱发泡非离子表面活性剂。如果使用的非离子表面活性剂在室温下是高粘稠的,则优选其具有 20Pa·s 以上、优选 35Pa·s 以上且尤其 40Pa·s 以上粘度的那些。在室温下具有蜡状稠度的非离子表面活性剂也是优选的。

[0102] 选自烷氧基化的醇、特别优选选自混合的烷氧基化的醇、并且尤其是选自 EO-AO-EO 非离子表面活性剂的非离子表面活性剂同样是特别优选的。

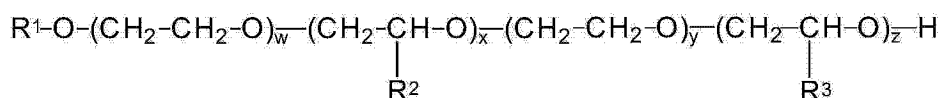
[0103] 在室温下为固体的非离子表面活性剂优选在分子中具有氧化丙烯单元。优选地,这样的 PO 单元构成非离子表面活性剂总摩尔质量的高达 25% 重量、特别优选为高达 20% 重量,特别是高达 15% 重量。特别优选的非离子表面活性剂是另外还具有聚氧乙烯-聚氧丙烯嵌段共聚物单元的乙氧基化的单羟基烷醇或烷基酚。这样的非离子表面活性剂分子的醇或烷基酚部分构成该非离子表面活性剂总摩尔质量的优选超过 30% 重量,特别优选超过 50% 重量,特别是超过 70% 重量。优选的组合物的特征在于它们包含乙氧基化和丙氧基化的非离子表面活性剂,其中分子中的氧化丙烯单元构成该非离子表面活性剂总摩尔质量的高达 25% 重量,优选高达 20% 重量,特别是高达 15% 重量。

[0104] 所使用的表面活性剂优先源自烷氧基化的非离子表面活性剂,特别是乙氧基化的伯醇以及这些表面活性剂与具有更复杂结构的表面活性剂的混合物,所述具有更复杂结构的表面活性剂如聚氧丙烯/聚氧乙烯/聚氧丙烯 (PO/EO/PO 表面活性剂)。此类 (PO/EO/PO) 非离子表面活性剂特征还在于具有良好的泡沫控制。

[0105] 特别优选使用的并具有高于室温以上的熔点的其他非离子表面活性剂,包括 40% 至 70% 的聚氧丙烯/聚氧乙烯/聚氧丙烯嵌段聚合物混合物,所述混合物包括 75% 重量的具有 17mol 环氧乙烷和 44mol 环氧丙烷的聚氧乙烯和聚氧丙烯的反向嵌段共聚物及 25% 重量的聚氧乙烯和聚氧丙烯的嵌段共聚物 (由三羟甲基丙烷引发且每摩尔三羟甲基丙烷含有 24mol 环氧乙烷及 99mol 环氧丙烷)。

[0106] 在本发明上下文中,特别优选的非离子表面活性剂已证明是具有交替的环氧乙烷和环氧丙烷单元的弱发泡非离子表面活性剂。在这些中,优选具有 EO-AO-EO-AO 嵌段的表面活性剂,其中在每种情况下,在随后各自的其它基团的嵌段之前,一至十个 EO 或 AO 基团键合在一起。本文中,优选为下述通式的非离子表面活性剂

[0107]



[0108] 其中 R¹ 是直链或支链的、饱和或单或多不饱和的 C₆₋₂₄-烷基或-烯基; R² 或 R³ 每一个彼此独立地选自 -CH₃、-CH₂CH₃、-CH₂CH₂-CH₃、CH(CH₃)₂ 并且 w、x、y、z 彼此独立地是 1 至 6 的整数。

[0109] 上式中优选的非离子表面活性剂可从相应的醇 R¹-OH 和环氧乙烷或环氧丙烷通过已知方法来制备。上式中 R¹ 可以根据醇的来源而不同。如果使用天然来源, R¹ 具有偶数个碳原子且通常为无支链,优选为来自具有 12 至 18 个碳原子的天然来源的醇的线性基团,例如

来自椰子醇、棕榈醇、牛脂醇或油醇的线性基团。可从合成来源获得的醇例如是 Guerbet 醇或 2-甲基分支的或线性和甲基分支基团的混合物,如通常存在于氧代醇基团中的那样。不管用于生产组合物中存在的非离子表面活性剂的醇的性质,优选的是这样的非离子表面活性剂,其中上式中的 R^1 是具有 6 至 24 个、优选 8 至 20 个、特别优选 9 至 15 个且尤其是 9 至 11 个碳原子的烷基。

[0110] 除了环氧丙烷,存在于优选的非离子表面活性剂中作为环氧乙烷单元的替代的合适环氧烷单元特别是环氧丁烷。然而,其中 R^2 和 R^3 彼此独立地选自 $-\text{CH}_2\text{CH}_2-\text{CH}_3$ 或 $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ 的其他环氧烷也是合适的。优选的是使用其中 R^2 或 R^3 是基团 $-\text{CH}_3$, w 和 x 彼此独立地是 3 或 4 且 y 和 z 彼此独立地是 1 或 2 的上式非离子表面活性剂。

[0111] 总之,尤其优选的是具有 1 至 4 个环氧乙烷单元、接着是 1 至 4 个环氧丙烷单元、接着是 1 至 4 个环氧乙烷单元、接着是 1 至 4 个环氧丙烷单元的具有 C_{9-15} -烷基的非离子表面活性剂。这些表面活性剂具有所需的在水溶液中的低粘度,并且可以根据本发明特别优选地使用。

[0112] 以下通式的表面活性剂是根据本发明尤其优选的:

[0113] $R^1-\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_2\text{O}-(\text{AO})_w-(\text{A}'\text{O})_x-(\text{A}''\text{O})_y-(\text{A}'''\text{O})_z-R^2$, 其中

[0114] R^1 和 R^2 彼此独立地是直链或分枝的、饱和或单或多不饱和的 C_{2-40} -烷基或-烯基; A 、 A' 、 A'' 和 A''' 彼此独立地是选自 $-\text{CH}_2\text{CH}_2$ 、 $-\text{CH}_2\text{CH}_2-\text{CH}_2$ 、 $-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{CH}_3)$ 、 $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2$ 、 $-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{CH}_3)-\text{CH}_2$ 、 $-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{CH}_2-\text{CH}_3)$ 的基团;以及 w 、 x 、 y 和 z 是 0.5 至 90 的值,其中 x 、 y 和 z 也可以是 0。

[0115] 非常尤其优选的是通式 $R^1\text{O}[\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{O}]_x[\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}]_y[\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{O}]_z\text{CH}_2\text{CH}(\text{OH})R^2$ 的非离子表面活性剂,其中 R^1 是具有 4 至 22 个、尤其是 6 至 18 个碳原子的线性或分支的脂肪烃基团或其混合物, R^2 是具有 2 至 26 个、尤其是 4 至 20 个碳原子的线性或分支的烃基团或其混合物,并且 x 和 z 是 0 至 40 的值,且 y 为至少 15 的值,优选 15 至 120,尤其优选为 20 至 80。

[0116] 在优选的实施方案中,餐具洗涤剂尤其是机器用餐具洗涤剂基于其总重包含 0.1 至 15% 重量、优选 0.2 至 10% 重量、尤其优选 0.5 至 8% 重量并且尤其是 1.0 至 6% 重量的通式 $R^1\text{O}[\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{O}]_x[\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}]_y[\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{O}]_z\text{CH}_2\text{CH}(\text{OH})R^2$ 的非离子表面活性剂。

[0117] 尤其优选的是那些末端盖有聚(烷氧基化)的根据式 $R^1\text{O}[\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}]_y\text{CH}_2\text{CH}(\text{OH})R^2$ 的非离子表面活性剂,其中 R^1 是具有 4 至 22 个、尤其是 6 至 16 个碳原子的线性或分支的脂肪烃基团或其混合物, R^2 是具有 2 至 26 个、尤其是 4 至 20 个碳原子的线性或分支的烃基团或其混合物,并且 y 为 15 至 120、优选 20 至 100、尤其是 20 至 80 的值。该组非离子表面活性剂例如包括通式 $\text{C}_{6-22}-\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_2\text{O}-(\text{EO})_{20-120}-\text{C}_{2-26}$ 的羟基混合醚,例如 C_{8-12} 脂肪醇-(EO)₂₂-2-羟基癸基醚和 C_{4-22} 脂肪醇-(EO)₄₀₋₈₀-2-羟烷基醚。

[0118] 其中使用的弱发泡非离子表面活性剂是通式 $R^1\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_2\text{O}-(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_{20-120}-R^2$ 的表面活性剂(其中 R^1 和 R^2 彼此独立地是具有 2 至 20 个、尤其是 4 至 16 个碳原子的线性或分支的脂肪烃基)的本发明的餐具洗涤剂、尤其是机器用餐具洗涤剂是尤其优选的。

[0119] 还优选的是式 $R^1\text{O}[\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{O}]_x[\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}]_y\text{CH}_2\text{CH}(\text{OH})R^2$ 的表面活性剂,其中 R^1 是具有 4 至 22 个碳原子的线性或分支的脂肪烃基团或其混合物, R^2 是具有 2 至 26 个碳原子的线性或分支的烃基团或其混合物,并且 x 是 0.5 至 4、优选 0.5 至 1.5 的值,且 y 是至少

15 的值。

[0120] 根据本发明,还优选的是通式 $R^1O[CH_2CH(CH_3)O]_x[CH_2CH_2O]_yCH_2CH(OH)R^2$ 的表面活性剂,其中 R^1 是具有 4 至 22 个碳原子的线性或分支的脂肪烃基团或其混合物, R^2 是具有 2 至 26 个碳原子的线性或分支的烃基团或其混合物,并且 x 是 1 至 40 的值,且 y 是 15 至 40 的值,其中亚烷基单元 $[CH_2CH(CH_3)O]$ 和 $[CH_2CH_2O]$ 以随机的方式存在,即以统计学随机分布的方式存在。

[0121] 该组优选的末端盖有聚(烷氧基化)的非离子表面活性剂还包括式 $R^1O[CH_2CH_2O]_x[CH_2CH(R^3)O]_yCH_2CH(OH)R^2$ 的非离子表面活性剂,其中 R^1 和 R^2 彼此独立地是具有 2 至 26 个碳原子的线性或分支的饱和或单或多不饱和的烃基, R^3 与其他相独立地选自 $-CH_3$ 、 $-CH_2CH_3$ 、 $-CH_2CH_2-CH_3$ 、 $-CH(CH_3)_2$,但优选为 $-CH_3$,并且 x 和 y 彼此独立地是 1 至 32 的值,其中 $R^3 = -CH_3$ 且 x 的值为 15 至 32 且 y 为 0.5 和 1.5 的非离子表面活性剂是尤其优选的。

[0122] 其他可优选使用的非离子表面活性剂是末端盖有聚(烷氧基化)的下式表面活性剂:

[0123] $R^1O[CH_2CH(R^3)O]_x[CH_2]_kCH(OH)[CH_2]_jOR^2$,

[0124] 其中 R^1 和 R^2 是具有 1 至 30 个碳原子的线性或分支的饱和或不饱和脂肪族或芳香族烃基, R^3 是 H 或甲基、乙基、正丙基、异丙基、正丁基、2-丁基或 2-甲基-2-丁基, x 是 1 至 30 的值, k 和 j 是 1 至 12 的值,优选 1 至 5。如果 $x \geq 2$,则上式 $R^1O[CH_2CH(R^3)O]_x[CH_2]_kCH(OH)[CH_2]_jOR^2$ 中的 R^3 可以是不同的。 R^1 和 R^2 优选是具有 6 至 22 个碳原子的线性或分支的饱和或不饱和的脂肪族或芳香族烃基,其中具有 8 至 18 个碳原子的基团是尤其优选的。对于基团 R^3 , H、 $-CH_3$ 或 $-CH_2CH_3$ 是尤其优选的。尤其优选的 x 值是 1 至 20,尤其是 6 至 15。

[0125] 如上所述,如果 $x \geq 2$,则上式中每一个 R^3 可以是不同的。因此,方括号中的环氧烷单元可以是不同的。例如,如果 x 是 3,则可选择基团 R^3 以使得形成以任意顺序连接的氧化乙烯 ($R^3 = H$) 或氧化丙烯 ($R^3 = CH_3$) 单元,例如 (EO) (PO) (EO)、(EO) (EO) (PO)、(EO) (EO) (EO)、(PO) (EO) (PO)、(PO) (PO) (EO) 和 (PO) (PO) (PO)。本文以举例的方式选择了 x 为 3 的值,但 x 当然也可以更大,随着 x 值的升高,变化范围也越大,并且例如包括大量的 (EO) 基团及少量的 (PO) 基团,或反之亦然。

[0126] 尤其优选的末端盖有聚(烷氧基化)的上式醇具有 $k = 1$ 和 $j = 1$ 的值,这意味着上式可简化为:

[0127] $R^1O[CH_2CH(R^3)O]_xCH_2CH(OH)CH_2OR^2$ 。

[0128] 在最后提及的式中, R^1 、 R^2 和 R^3 如上定义,并且 x 是 1 至 30、优选 1 至 20 且尤其是 6 至 18 的数值。尤其优选的是其中 R^1 和 R^2 具有 9 至 14 个碳原子、 R^3 是 H 且 x 假定为 6 至 15 的值的表面活性剂。

[0129] 还优选使用的非离子表面活性剂是通式 $R^1O(A1kO)_xM(OA1k)_yOR^2$ 的非离子表面活性剂,其中 R^1 和 R^2 彼此独立地是具有 4 至 22 个碳原子的分支的或未分支的、饱和或不饱和、任选羟基化的烷基; $A1k$ 是具有 2 至 4 个碳原子的分支的或未分支的烷基; x 和 y 彼此独立的是 1 至 70 的值;并且 M 是选自 CH_2 、 CHR^3 、 CR^3R^4 、 CH_2CHR^3 和 CHR^3CHR^4 的烷基,其中 R^3 和 R^4 彼此独立地是具有 1 至 18 个碳原子的分支或未分支的饱和或不饱和的烷基。

[0130] 在此还优选的是下述通式的非离子表面活性剂:

[0131] $R^1-CH(OH)CH_2-O(CH_2CH_2O)_xCH_2CHR(OCH_2CH_2)_yO-CH_2CH(OH)-R^2$, 其中

[0132] $-R$ 、 R^1 和 R^2 彼此独立地是具有 6 至 22 个碳原子的烷基或烯基；

[0133] $-x$ 和 y 彼此独立地是 1 至 40 的值。

[0134] 本文尤其优选的是通式 $R^1-CH(OH)CH_2-O(CH_2CH_2O)_xCH_2CHR(OCH_2CH_2)_yO-CH_2CH(OH)-R^2$ 的化合物, 其中 R 是具有 8 至 16 个碳原子、优选 10 至 14 个碳原子的线性、饱和烷基, 并且 n 和 m 彼此独立地具有 20 至 30 的值。相应化合物例如可通过使烷二醇 $HO-CHR-CH_2-OH$ 与环氧乙烷反应而得到, 其中此后发生与烷基环氧化物的反应, 用于通过形成二羟基醚封闭 OH 官能团。

[0135] 在其他优选的实施方案中, 非离子表面活性剂选自下述通式的非离子表面活性剂：

[0136] $R^1-O(CH_2CH_2O)_xCR^3R^4(OCH_2CH_2)_yO-R^2$, 其中

[0137] $-R^1$ 和 R^2 彼此独立地是具有 4 至 22 个碳原子的烷基或烯基；

[0138] $-R^3$ 和 R^4 彼此独立地是 H 或具有 1 至 18 个碳原子的烷基或烯基；

[0139] $-x$ 和 y 彼此独立地是 1 至 40 的值。

[0140] 本文尤其优选的是通式 $R^1-O(CH_2CH_2O)_xCR^3R^4(OCH_2CH_2)_yO-R^2$ 的化合物, 其中 R^3 和 R^4 是 H 并且指示符 x 和 y 彼此独立是 1 至 40、优选 1 至 15 的值。

[0141] 尤其优选的是通式 $R^1-O(CH_2CH_2O)_xCR^3R^4(OCH_2CH_2)_yO-R^2$ 的化合物, 其中 R^1 和 R^2 彼此独立地是具有 4 至 14 个碳原子的饱和烷基, 并且指示符 x 和 y 彼此独立地是 1 至 15、尤其是 1 至 12 的值。

[0142] 还优选的是通式 $R^1-O(CH_2CH_2O)_xCR^3R^4(OCH_2CH_2)_yO-R^2$ 的化合物, 其中 R^1 和 R^2 之一是分支的。

[0143] 非常尤其优选的是通式 $R^1-O(CH_2CH_2O)_xCR^3R^4(OCH_2CH_2)_yO-R^2$ 的化合物, 其中指示符 x 和 y 彼此独立地是 8 至 12 的值。

[0144] 上述非离子表面活性剂的所述碳链长度和乙氧基化程度或烷氧基化程度是统计学平均值, 其对于特定产物而言可以是整数或分数。考虑到生产过程, 所述通式的商业产品主要不由单个代表物组成, 而是由混合物组成, 因此对于碳链长度和乙氧基化程度或烷氧基化程度均会产生平均值和随此的分数。

[0145] 前述非离子表面活性剂当然不仅可以作为单独的物质使用, 而且还可以作为两种、三种、四种或更多种表面活性剂的表面活性剂混合物使用。在这一方面, “表面活性剂混合物” 是这样的术语, 其不是用于表示所有非离子表面活性剂均落入前述通式之一的非离子表面活性剂的混合物, 而是表示含有两种、三种、四种或更多种可由不同的前述通式描述的非离子表面活性剂的混合物。

[0146] 尤其优选的是具有室温以上的熔点的那些非离子表面活性剂。具有 20°C 以上、优选 25°C 以上、尤其优选 25 至 60°C 以上且尤其是 26.6 至 43.3°C 的熔点的非离子表面活性剂是尤其优选的。

[0147] 在一优选的实施方案中, 本发明的餐具洗涤剂、尤其是机器用餐具洗涤剂的总重中的非离子表面活性剂的重量分数为 0.1 至 20% 重量、尤其优选为 0.5 至 15% 重量、尤其是 2.5 至 10% 重量。

[0148] 在一优选的实施方案中, 具有至少一个硫酸盐或磺酸盐基团的阴离子表面活性剂

与非离子表面活性剂的%重量比为 3:1 至 1:3;尤其是 2:1 至 1:2;尤其优选为 1.5:1 至 1:1.5。

[0149] 在一优选实施方案中,本发明的餐具洗涤剂、尤其是机器用餐具洗涤剂包含至少一种阴离子聚合物作为其它成分。本文优选的阴离子聚合物是共聚的聚羧酸盐和共聚的聚磺酸盐。

[0150] 在一优选的实施方案中,本发明的餐具洗涤剂、尤其是机器用餐具洗涤剂的总重中的阴离子聚合物的重量分数为 0.1 至 20%重量、优选 0.5 至 18%重量、尤其优选 1.0 至 15%重量并且尤其是 4 至 14%重量。

[0151] 其中共聚的阴离子聚合物选自疏水改性的聚羧酸盐和聚磺酸盐的本发明的餐具洗涤剂、尤其是机器用餐具洗涤剂是尤其优选的主题,因为通过阴离子共聚合的疏水改性能够实现这些组合物的清洁-漂洗和干燥特性的改进,同时具有低成膜性。

[0152] 共聚物可以具有二、三、四或更多个不同的单体单元。

[0153] 除了含有磺酸基团的单体外,优选的共聚的聚磺酸盐还含有至少一个来自不饱和羧酸的单体。

[0154] 所使用的不饱和羧酸尤其优选为式 $R^1(R^2)C=C(R^3)COOH$ 的不饱和羧酸,其中 R^1 至 R^3 彼此独立地是 $-H$, $-CH_3$, 具有 2 至 12 个碳原子的直链或分支的饱和烷基,具有 2 至 12 个碳原子的直链或分支的单或多不饱和的烯基,被下面基团取代的如上定义的烷基或烯基: $-NH_2$ 、 $-OH$ 或 $-COOH$, 或 $-COOH$ 或 $-COOR^4$ 取代的,其中 R^4 是具有 1 至 12 个碳原子的饱和或不饱和、直链或分支的烃基。

[0155] 特别优选的不饱和羧酸是丙烯酸、甲基丙烯酸、乙基丙烯酸、 α -氯代丙烯酸、 α -氰基丙烯酸、巴豆酸、 α -苯基丙烯酸、马来酸、马来酸酐、富马酸、衣康酸、柠康酸、亚甲基丙二酸、山梨酸、肉桂酸或其混合物。当然,也可以使用不饱和二羧酸。

[0156] 其中根据本发明特别优选使用的共聚的聚羧酸盐是丙烯酸与甲基丙烯酸的共聚物以及丙烯酸或甲基丙烯酸与马来酸的共聚物。包含 50 至 90%重量的丙烯酸和 50 至 10%重量马来酸的丙烯酸与马来酸的共聚物已被证明是特别合适的。基于游离酸,它们的相对分子质量一般是 2000 至 70000g/mol,优选 20000 至 50000g/mol,并且特别是 30000 至 40000g/mol。

[0157] 对于本文的目的,所述摩尔质量是重量平均摩尔质量 M_w ,其一般通过凝胶渗透色谱法 (GPC),采用 UV 检测器测定。测量针对外标而进行,外标因为与所研究的聚合物的结构类似性而提供了真实的分子量值。

[0158] 含有磺酸基团的单体优选为下式的那些:

[0159] $R^5(R^6)C=C(R^7)-X-SO_3H$

[0160] 其中 R^5 至 R^7 彼此独立地是 $-H$, $-CH_3$, 具有 2 至 12 个碳原子的直链或分支的饱和烷基,具有 2 至 12 个碳原子的直链或分支的单或多不饱和烯基,被以下基团取代的烷基或烯基: $-NH_2$ 、 $-OH$ 或 $-COOH$, 或 $-COOH$ 或 $-COOR^4$, 其中 R^4 是具有 1 至 12 个碳原子的饱和或不饱和、直链或分支的烃基,并且 X 是任选存在的选自 $-(CH_2)_n-$ (其中 $n = 0-4$)、 $-COO-(CH_2)_k-$ (其中 $k = 1-6$)、 $-C(O)-NH-C(CH_3)_2-$ 、 $-C(O)-NH-C(CH_3)_2-CH_2-$ 和 $-C(O)-NH-CH(CH_3)-CH_2-$ 的间隔基团。

[0161] 在这些单体中,优选下式那些:

[0162] $\text{H}_2\text{C} = \text{CH}-\text{X}-\text{SO}_3\text{H}$

[0163] $\text{H}_2\text{C} = \text{C}(\text{CH}_3)-\text{X}-\text{SO}_3\text{H}$

[0164] $\text{HO}_3\text{S}-\text{X}-(\text{R}^6)\text{C} = \text{C}(\text{R}^7)-\text{X}-\text{SO}_3\text{H}$,

[0165] 其中 R^6 和 R^7 彼此独立地选自 $-\text{H}$ 、 $-\text{CH}_3$ 、 $-\text{CH}_2\text{CH}_3$ 、 $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$ 和 $-\text{CH}(\text{CH}_3)_2$, 并且 X 是任选存在的选自 $-(\text{CH}_2)_n-$ (其中 $n = 0$ 至 4)、 $-\text{COO}-(\text{CH}_2)_k-$ (其中 $k = 1$ 至 6)、 $-\text{C}(\text{O})-\text{NH}-\text{C}(\text{CH}_3)_2-$ 、 $-\text{C}(\text{O})-\text{NH}-\text{C}(\text{CH}_3)_2-\text{CH}_2-$ 和 $-\text{C}(\text{O})-\text{NH}-\text{CH}(\text{CH}_3)-\text{CH}_2-$ 的间隔基团。

[0166] 本文中特别优选的含磺酸基团的单体是 1- 丙烯酰氨基 -1- 丙磺酸、2- 丙烯酰氨基 -2- 丙磺酸、2- 丙烯酰胺基 -2- 甲基 -1- 丙磺酸、2- 甲基丙烯酰氨基 -2- 甲基 -1- 丙磺酸、3- 甲基丙烯酰氨基 -2- 羟基丙磺酸、烯丙基磺酸、甲代烯丙基磺酸、烯丙氧基苯磺酸、甲代烯丙氧基苯磺酸、2- 羟基 -3- (2- 丙烯基 - 氧基) 丙磺酸、2- 甲基 -2- 丙烯 -1- 磺酸、苯乙烯磺酸、乙烯基磺酸、3- 磺丙基丙烯酸酯、3- 磺基丙基甲基丙烯酸酯、磺基甲基丙烯酰胺、磺基甲基甲基丙烯酰胺及所述的酸或其水溶性盐的混合物。

[0167] 在聚合物中, 磺酸基团可以以完全或部分中和的形式存在, 这意味着在一些或所有磺酸基团中, 磺酸基团的酸性氢原子可以被金属离子、优选碱金属离子、尤其是钠离子取代。根据本发明, 使用含磺酸基的部分或完全中和的共聚物是优选的。

[0168] 在仅包含含有羧酸基团的单体和含有磺酸基团的单体的共聚物的情况中, 根据本发明的优选使用的共聚物的单体分布优选在每种情况下为 5 至 95% 重量, 特别优选地, 含磺酸基团的单体的分数为 50 至 90% 重量且含羧酸基团的单体的分数为 10 至 50% 重量, 此处的单体优选选自上述那些。

[0169] 根据本发明优选使用的磺酸基共聚物的摩尔质量可以变化, 以使所述聚合物的性质适应所需用途。优选的餐具洗涤剂、尤其是机器用餐具洗涤剂是其中所述共聚物具有 2000 至 200000 g mol^{-1} 、优选 4000 至 25000 g mol^{-1} 、特别是 5000 至 15000 g mol^{-1} 的摩尔质量的那些。

[0170] 在进一步优选的实施方案中, 除含羧基的单体和含磺酸基团的单体外, 所述共聚物还包含至少一种非离子、优选疏水性单体。使用这些疏水改性聚合物尤其使得本发明的机器用餐具洗涤剂的清洁漂洗性能得以提高。

[0171] 根据本发明优选这样的餐具洗涤剂、尤其是机器用餐具洗涤剂, 其中所述餐具洗涤剂包含作为阴离子共聚物的共聚物, 所述共聚物包含:

[0172] i) 含羧酸基团的单体

[0173] ii) 含磺酸基团的单体

[0174] iii) 非离子单体。

[0175] 所使用的非离子单体优选为通式 $\text{R}^1(\text{R}^2)\text{C} = \text{C}(\text{R}^3)-\text{X}-\text{R}^4$ 的单体, 其中 R^1 至 R^3 彼此独立地是 $-\text{H}$ 、 $-\text{CH}_3$ 或 $-\text{C}_2\text{H}_5$, X 是任选存在的选自 $-\text{CH}_2-$ 、 $-\text{C}(\text{O})\text{O}-$ 和 $-\text{C}(\text{O})-\text{NH}-$ 的间隔基团, 并且 R^4 是具有 2 至 22 个碳原子的直链或分支的饱和烷基或具有 6 至 22 个碳原子的不饱和、优选芳香基。

[0176] 特别优选的非离子单体是丁烯、异丁烯、戊烯、3- 甲基丁烯、2- 甲基丁烯、环戊烯、己烯、己烯 -1、2- 甲基戊烯 -1、3- 甲基戊烯 -1、环己烯、甲基环戊烯、环庚烯、甲基环己烯、2, 4, 4- 三甲基戊烯 -1、2, 4, 4- 三甲基戊烯 -2、2, 3- 二甲基己烯 -1、2, 4- 二甲基己烯 -1、2, 5- 二甲基己烯 -1、3, 5- 二甲基己烯 -1、4, 4- 二甲基己烷 -1、乙基环己炔、1- 辛烯、具有 10

个或更多个碳原子的□-烯炔例如 1-癸烯、1-十二烯、1-十六烯、1-十八烯和 C22-□-烯炔、2-苯乙烯、□-甲基苯乙烯、3-甲基苯乙烯、4-丙基苯乙烯、4-环己基苯乙烯、4-十二烷基苯乙烯、2-乙基-4-苄基苯乙烯、1-乙烯基萘、2-乙烯基萘、丙烯酸甲酯、丙烯酸乙酯、丙烯酸丙酯、丙烯酸丁酯、丙烯酸戊酯、丙烯酸己酯、甲基丙烯酸甲酯、N-(甲基)丙烯酰胺、丙烯酸 2-乙基己酯、甲基丙烯酸 2-乙基己酯、N-(2-乙基己基)丙烯酰胺、丙烯酸辛酯、甲基丙烯酸辛酯、N-(辛基)丙烯酰胺、丙烯酸月桂酯、甲基丙烯酸月桂酯、N-(月桂基)丙烯酰胺、丙烯酸硬脂基酯、甲基丙烯酸硬脂基酯、N-(硬脂基)丙烯酰胺、丙烯酸二十二烷基酯 (behenyl acrylate)、甲基丙烯酸二十二烷基酯和 N-(二十二烷基)丙烯酰胺或其混合物。

[0177] 在本发明的进一步的实施方案中,本发明的餐具洗涤剂的特征在于其包含至少一种其他的酶,特别是蛋白酶、淀粉酶、纤维素酶、果胶裂解酶、半纤维素酶、甘露聚糖酶、鞣酸酶、木聚糖酶、黄原胶酶 (Xanthanase)、 β -葡萄糖苷酶、角叉菜胶酶、过水解酶 (Perhydrolase)、氧化酶、氧化还原酶或脂肪酶以及它们的组合,特别选自以下的组合:蛋白酶和淀粉酶、蛋白酶和脂肪酶、蛋白酶和纤维素酶、蛋白酶和甘露聚糖酶、淀粉酶和脂肪酶、淀粉酶和纤维素酶、淀粉酶和甘露聚糖酶、脂肪酶和纤维素酶、脂肪酶和甘露聚糖酶、脂肪酶和纤维素酶、蛋白酶和淀粉酶及脂肪酶、蛋白酶和淀粉酶及纤维素酶、蛋白酶和淀粉酶及甘露聚糖酶、淀粉酶和脂肪酶及纤维素酶、淀粉酶和脂肪酶及甘露聚糖酶、脂肪酶、纤维素酶和甘露聚糖酶、蛋白酶和淀粉酶及脂肪酶及纤维素酶、蛋白酶和淀粉酶及纤维素酶及甘露聚糖酶。

[0178] 在每一种情况下这一类型的其他酶基于活性蛋白有利地以 1×10^{-8} 至 5% 重量的量存在于组合物中。愈加优选地,每一种其他酶基于活性蛋白以 1×10^{-7} –3% 重量、0.00001–1% 重量、0.00005–0.5% 重量、0.0001 至 0.1% 重量且尤其优选为 0.0001 至 0.05% 重量的量存在于本发明组合物中。就这一方面,活性蛋白浓度可通过常规方法来确定,在水解酶的情况下例如通过利用适合的不可逆抑制剂进行活性中心的滴定并且测定残余活性来测定(例如参见 M. Bender 等人, J. Am. Chem. Soc. 88, 24 (1966), pp. 5890–5913; 尽管所引用文献涉及蛋白酶,但活性中心滴定原则可用于其他水解酶)。尤其优选地,所述酶对于某些污渍或污迹表现出的协同的去垢能力,即存在于组合物中的酶有助于彼此的去垢能力。非常特别优选地,此类协同作用存在于本发明的蛋白酶和本发明组合物的其他酶之间,特别包括存在于本发明的蛋白酶与淀粉酶和/或脂肪酶和/或甘露聚糖酶和/或纤维素酶和/或果胶酶裂解之间。不仅在不同酶之间,而且在一种或多种酶和本发明组合物的其他成分之间也能够出现协同作用。

[0179] 蛋白酶优选枯草杆菌蛋白酶型的那些。其实例是枯草杆菌蛋白酶 BPN' 和 Carlsberg, 蛋白酶 PB92, 枯草杆菌蛋白酶 147 和 309, 来自迟缓芽孢杆菌 (*Bacillus lentus*) 的碱性蛋白酶, 枯草杆菌蛋白酶 DY 和在狭义上不再归类于枯草杆菌蛋白酶而归类于类枯草杆菌蛋白酶 (den Subtilasen) 的嗜热蛋白酶、蛋白酶 K 和蛋白酶 TW3 和 TW7 的酶。枯草杆菌蛋白酶 Carlsberg 能以商标名为 **Alcalase®** 从 Novozymes A/S, **Bagsværd**, 丹麦以被开发的形式获得。枯草杆菌蛋白酶 147 和 309 以商标名 **Esperase®** 或 **Savinase®** 由 Novozymes 公司销售。以名称 **BLAP®** 表示的蛋白酶变体源自来自迟缓芽孢杆菌 (*Bacillus lentus*) DSM 5483 的蛋白酶。其他优选的蛋白酶例如还有在名称 PUR

下面列出的酶。其他蛋白酶还包括可以以商标名

Durazym®、**Relase®**、**Everlase®**、**Nafizym®**、**Natalase®**、**Kannase®**和 **Ovozyme®** 从 Novozymes 获得的酶,以商标名 **Purafect®**、**Purafect®** 0xP、**Purafect®** Prime、**Excellase®** 和 **Properase®** 从 Genencor 获得的酶,以商标名 **Protosol®** 从 Advanced Biochemicals Ltd., Thane, 印度获得的酶,以商标名 **Wuxi®** 从 Wuxi Snyder Bioproducts Ltd., 中国获得的酶,以商标名 **Proleather®** 和 Protease **P®** 从 Amano Pharmaceuticals Ltd., Nagoya, 日本获得的酶,以及以名称 Proteinase K-16 从 Kao Corp., Tokyo, 日本获得的酶。尤其优选的是使用来自 *Bacillus gibsonii* 和 *Bacillus pumilus* 的蛋白酶,其公开于国际专利申请 WO 2008/086916 和 WO 2007/131656 中。

[0180] 可根据本发明配制的淀粉酶例如是来自地衣芽孢杆菌 (*Bacillus licheniformis*)、解淀粉芽孢杆菌 (*Bacillus amyloliquefaciens*) 或嗜热脂肪芽孢杆菌 (*Bacillus stearothermophilus*) 的 α -淀粉酶,以及它们用在洗涤或清洁剂组合物中的改进的开发物。来自地衣芽孢杆菌的酶可以以名称 **Termamyl®** 从 Novozymes 获得,以及以名称 **Purastar®** ST 从 Danisco/Genencor 获得。这一 α -淀粉酶的进一步开发产品可以以商标名 **Duramyl®** 和 **Termamyl®** ultra 从 Novozymes 公司获得,以名称 **Purastar®** OxAm 从 Danisco/Genencor 获得,以及以 **Keistase®** 从 Daiwa Seiko Inc., Tokyo, 日本获得。来自解淀粉芽孢杆菌的 α -淀粉酶以名称 **BAN®** 由 Novozymes 公司销售,以及来自嗜热脂肪芽孢杆菌的 α -淀粉酶的衍生变体以 **BSG®** 和 **Novamyl®** 同样可从 Novozymes 公司获得。此外,来自芽孢杆菌 (*Bacillus* sp.) A7-7 (DSM 12368) 的 α -淀粉酶和来自 *Bacillus agaradherens* (DSM 9948) 的环糊精-葡聚糖转移酶 (CGTase) 对于这一目的是需要强调的。同样,所有所述分子的融合产物也可用。此外,来自 Novozymes 公司的可以商标名 **Fungamyl®** 获得的来自黑曲霉菌 (*Aspergillus niger*) 和米曲霉菌 (*A. oryzae*) 的 α -淀粉酶的进一步开发物是合适的。可有利地使用的其他商业产品例如是 **Amylase-LT®** 和 **Stainzyme®** 或 Stainzyme **ultra®** 或 Stainzyme **plus®**, 后者也同样来自 Novozymes 公司。通过点突变可获得的这些酶的变体也可根据本发明使用。尤其优选的淀粉酶公开于国际公开说明书 WO 00/60060、WO 03/002711、WO 03/054177 和 WO 07/079938 中,因此对于这些文献的明确公开内容或其就此方面的公开内容明确并入本专利申请中。可根据本发明配制的淀粉酶也优选为 α -淀粉酶。

[0181] 尤其是因为其切割甘油三酸酯的活性而且还为了从合适前体原位产生过酸而存在的可根据本发明配制的脂肪酶或角质酶 (Cutinasen) 的实例是最初由 *Humicola lanuginosa* (*Thermomyces lanuginosus*) 可得的或者进一步开发的脂肪酶,尤其是具有氨基酸交换 D96L 的那些。它们例如由 Novozymes 以商标名 **Lipolase®**、**Lipolase®** Ultra、

LipoPrime®、**Lipozyme®** 和 **Lipex®** 销售。另外,例如也可使用最初由 *Fusarium solani pisi* 和特异腐质霉 (*Humicola insolens*) 分离的角质酶。也可用来自 Genencor 公司的脂肪酶或者角质酶,其起始酶最初由门多萨假单胞菌 (*Pseudomonas mendocina*) 和 *Fusarium solanii* 分离。可被提及的其他重要的商业产品是由 Gist-Brocades 公司销售的制品 M1 **Lipase®** 和 **Lipomax®**, 以及由日本 Meito Sangyo KK 公司以名称 **Lipase MY-30®**、**Lipase OF®** 和 **Lipase PL®** 销售的酶,此外还有 Genencor 公司的产品 **Lumafast®**。

[0182] 可根据本发明配制的纤维素酶(内切葡聚糖酶,EG)例如包括富含真菌内切葡聚糖酶(EG)的纤维素酶制品,或者其进一步的开发物,其由 Novozymes 公司以商标名 **Celluzyme®** 提供。同时,可从 Novozymes 公司获得的产品 **Endolase®** 和 **Carezyme®** 基于来自特异腐质霉 (*Humicola insolens*) DSM1800 的 50kD-EG 或者 43kD-EG。该公司其他可用的商品是 **Cellusoft®**、**Renozyme®** 和 **Celluclean®**。还可例如使用可从公司 AB Enzymes, Finland 以商标名 **Ecostone®** 和 **Biotouch®** 获得的纤维素酶,并且其至少部分地基于来自 *Melanocarpus* 的 20kD-EG。来自 AB Enzymes 公司的其他纤维素酶是 **Econase®** 和 **Ecopulp®**。其他合适的纤维素酶来自芽孢杆菌 (*Bacillus* sp.) CBS 670.93 和 CBS 669.93,其中来自芽孢杆菌 (*Bacillus* sp.) 的 CBS 670.93 可从 Danisco/Genencor 公司以商标名 **Puradax®** 购得。可使用的来自 Danisco/Genencor 公司的其他商品是“Genencor detergent cellulase L”和 **IndiAge®** Neutra。通过点突变可获得的这些酶的变体也可根据本发明使用。尤其优选的纤维素酶是国际公开说明书 WO 98/12307 中公开的太瑞斯梭孢壳霉 (*Thielavia terrestris*) 纤维素酶变体,国际公开说明书 WO 97/14804 公开的来自 *Melanocarpus*、尤其是 *Melanocarpus albomyces* 的纤维素酶,欧洲专利申请 EP 1 305 432 公开的来自里氏木霉 (*Trichoderma reesei*) 的 EGI 型纤维素酶以及可从其获得的变体、尤其是欧洲专利申请 EP 1240525 和 EP 1305432 公开的那些,以及国际公开说明书 WO 1992006165、WO 96/29397 和 WO 02/099091 公开的纤维素酶。因此明确引用这些公开的内容和/或将其就此方面的公开明确并入本专利申请中。

[0183] 用于本发明目的的果胶裂解酶(果胶酶)是裂解果胶和/或其他聚半乳糖醛酸的酶。果胶是多糖,其主要成分是 α -D-半乳糖醛酸作为单体,优选至少 50% 重量且尤其优选至少 65% 重量。这些半乳糖醛酸单体通过 α -1,4-、有时也会少量地通过 β -1,4-糖苷键连接在一起,并且形成果胶分子的骨架,其周期性地被与 α -L-鼠李糖的 1,2-键间断。果胶因此是鼠李糖半乳糖醛酸。果胶裂解酶因此尤其是催化 1,4- α -D-galactosiduronic 键的酶。

[0184] 在酶的 EC 分类体系中,即酶的数字分类体系中,果胶裂解酶尤其是属于酶类别(“酶委员会编号”)EC 3.1.1.11、EC 3.2.1.15、EC 3.2.1.67 和 EC 3.2.1.82,并且因此属于六种酶主要类别的第三类,即水解酶(E.C.3.-.-),尤其是属于转葡萄糖基酶

(E. C. 3. 2. -), 其尤其属于糖苷酶 (E. C. 3. 2. 1. -), 即水解 O- 和 / 或 S- 糖基化合物的酶。果胶裂解酶因此尤其对包含果胶酯酸和 / 或其他 galacturonanes 的餐具上的残余物有效, 并且催化它们的水解。

[0185] 在本发明的上下文中, 果胶裂解酶同样包括具有以下名称的酶: 果胶酶 (pectinase)、果胶酸裂合酶、果胶酯酶、果胶脱甲氧酶、果胶甲氧酶、果胶甲酯酶 (pectin methylesterase)、果胶酶 (pectase)、果胶甲酯酶 (pectin methylesterase)、pectinoesterase、Pectin pectylhydrolase、果胶解聚酶、多聚半乳糖醛酸内切酶、pectolase、果胶水解酶 (pectinhydrolase)、果胶聚半乳糖醛酸酶、内切聚半乳糖醛酸酶、聚- α -1, 4- 半乳糖醛酸聚糖水解酶 (Poly- α -1, 4-Galacturonid Glycanohydrolase)、内切半乳糖醛酸酶、内切-D- 半乳糖醛酸酶、galacturan1, 4- α -galacturonidase、外切聚半乳糖醛酸酶、聚(半乳糖醛酸酯)水解酶、外切-D- 半乳糖醛酸酶、外切-D-galacturonanase、外切聚-D- 半乳糖醛酸酶、exo-poly- α -galacturonosidase、exopolygalacturonosidase 或 exopolygalacturanosidase。

[0186] 适于这一方面的酶的实例例如是从 Novozymes 公司以名称 **Gamanase®**、Pektinex **AR®**、**X-Pect®** 或 **Pectaway®** 获得, 从 AB Enzymes 公司以名称 Rohapect **UF®**、Rohapect **TPL®**、Rohapect **PTE100®**、Rohapect **MPE®**、Rohapect MA plus HC、Rohapect **DA12L®**、Rohapect **10L®**、Rohapect **B1L®** 获得, 以及可从 Diversa Corp., San Diego, CA, USA 公司以名称 **Pyrolase®** 获得的那些。

[0187] 此外, 可使用其他的酶尤其用于除去某些问题污渍, 这些概述于术语半纤维素酶之下。这些例如包括甘露聚糖酶、Xanthanlyases、xanthanases、木葡聚糖酶 (glucanases)、木聚糖酶、支链淀粉酶和 β - 葡聚糖酶。从枯草杆菌 (Bacillus subtilis) 中得到的 β - 葡聚糖酶可从 Novozymes 公司以名称 **Cereflo®** 获得。根据本发明尤其优选的半纤维素酶是甘露聚糖酶, 其例如由 Novozymes 公司以商标名 **Mannaway®** 或由 Genencor 公司以商标名 **Purabrite®** 销售。

[0188] 为增加漂白效果, 本发明的餐具洗涤剂还可以包括氧化还原酶, 例如氧化酶、加氧酶、过氧化氢酶 (其在低 H_2O_2 浓度下作为过氧化物酶反应)、过氧化物酶, 如卤代-、氯-、溴-、木质素-、葡萄糖或锰过氧化物酶, 双加氧酶或漆酶 (酚氧化酶、多酚氧化酶)。可提及的合适的商品是来自 Novozymes 的 **Denilite®** 1 和 2。对于可有利地使用的酶过水解的示例系统, 可参考申请 WO 98/45398 A1、WO 2005/056782 A2 和 WO 2004/058961 A1。包含氧化酶和过水解酶的联合酶漂白系统描述于申请 WO 2005/124012 中。有利地, 优选还添加与酶相互作用的有机化合物、特别优选为芳香族化合物, 以提高所讨论的氧化还原酶的活性 (增强剂) 或以在氧化酶和污渍之间高度不同的氧化还原电位的情况下确保电子流 (介导剂)。

[0189] 根据本发明使用的酶也可以与伴随的物质 (例如来自发酵) 一起或与稳定剂一起配制, 并且掺入到这类制剂形式的本发明的餐具洗涤剂中。

[0190] 上述的活性成分组合尤其适于在餐具洗涤过程中、尤其是在机器餐具洗涤过程中

除去可漂白的污渍,尤其是茶污渍。

[0191] 本发明因此还提供了除去硬表面、尤其是餐具上的污渍、尤其是蛋奶糊污渍的方法,其包括以下步骤之一:

[0192] (a) 使该硬表面与包含本发明的餐具洗涤剂的清洁液接触,或

[0193] (b) 使该硬表面与包含蛋白酶的清洁液接触,其中所述蛋白酶包含与 SEQ ID NO:1 给出的氨基酸序列至少 80% 同一的氨基酸序列,并在根据 SEQ ID NO:1 计数的第 99 位上具有氨基酸谷氨酸 (E) 或天冬氨酸 (D)。

[0194] 其优选为机器餐具洗涤方法。优选在餐具洗涤程序进行期间,在主洗涤周期开始之前或在主洗涤周期过程中,将预先配量的餐具洗涤剂导入餐具洗涤机中。可手工将本发明组合物配量或导入至餐具洗涤机中,但是优选通过餐具洗涤机的配量室将组合物加入到餐具洗涤机中。在清洗过程中,优选不将其它软水剂和其他漂洗助剂加入至餐具洗涤机中。优选地,其为除去蛋奶糊污渍、尤其是烧烤过的蛋奶糊污渍的方法。

[0195] 对于本发明的餐具洗涤剂所描述的所有事实、主题和实施方案均可适用于根据本发明的方法。因此,在此明确地引用相应位置的公开内容,并指出这些公开内容也同样适用于前述的根据本发明的方法。

[0196] 本发明还提供了本发明的餐具洗涤剂用于除去硬表面上的污渍、尤其是蛋奶糊污渍的用途,或蛋白酶用于除去硬表面上的污渍、尤其是蛋奶糊污渍的用途,其中所述蛋白酶包含与 SEQ ID NO:1 给出的氨基酸序列至少 80% 同一的氨基酸序列,并在根据 SEQ ID NO:1 计数的第 99 位上具有氨基酸谷氨酸 (E) 或天冬氨酸 (D)。

[0197] 优选地,所述用途涉及除去蛋奶糊污渍、尤其是烧烤过的蛋奶糊污渍。为本发明的餐具洗涤剂或本发明方法所描述的所有事实、主题和实施方案均可适用于所述用途。因此,在此明确地引用相应位置的公开内容,并指出这些公开内容也同样适用于前述的根据本发明的用途。

实施例

[0198] 实施例 1:确定本发明的餐具洗涤剂的去垢能力

[0199] 制备烧烤过的蛋奶糊污渍

[0200] 蛋奶糊污渍由全蛋、奶油、奶和糖组成。将奶煮沸,然后搅拌加入奶油和糖并溶解。然后加入蛋黄,并小心地在搅拌下再煮沸混合物。然后将 3.5g 混合物放置到瓷盘上。施用后,室温下将所述物质干燥至第二天,然后在干燥箱中 140℃ 烧烤 2 小时。

[0201] 确定去垢能力

[0202] 测试了两相的餐具洗涤机片剂形式的餐具洗涤机用洗涤剂对烧烤过的蛋奶糊污渍(如所述那样制备)以及鸡蛋污渍的去垢能力,其中所述两相的餐具洗涤机片剂包含 14.6% 重量的过碳酸钠作为过氧化氢源(漂白剂)、0.03% 重量的促进漂白的过渡金属络合物 Mn-Me-TACN 作为漂白催化剂以及 2.4% 重量的 TAED 作为漂白活化剂,在每一种情况下向其中加入了具有如表 1 给出的不同蛋白酶的蛋白酶颗粒。在此,使用 Protease Blaze **Evity**® (Novozymes) 作为参照,其为目前用于相应的餐具洗涤剂的最高性能的蛋白酶之一。根据本发明的餐具洗涤剂包含根据 SEQ ID NO.2 的蛋白酶,其在 1-98 位和 100-269 位与 SEQ ID NO.1 一致,并在根据 SEQ ID NO:1 计数的第 99 位上具有氨基酸谷

氨酸 (E)。在 Miele G698SC 型号餐具洗涤剂中进行餐具洗涤过程 (程序 :50℃, 程序时间 57min, 水硬度 21° 德国硬度)。在洗涤程序开始前, 将餐具洗涤剂用洗涤剂片剂置于定量装置中。

[0203] 在每一种情况下, 进行了 3 次测定。计数了每一次实验, 并在最后计算平均值。以 1 至 10 的尺度视觉评估去垢能力, 其中 10 为最高级别 (没有可见残余物), 以及 1 的差别是显著的。结果显示于下表 1 中。

[0204] 表 1

[0205]

	烧烤过的 蛋奶糊	蛋黄
没有酶的餐具洗涤剂片剂	0.3	1.5
对照: 含 0.05 g Protease Blaze Evity® 100T (Novozymes) 的餐具洗涤剂片剂	6.7	9.7
本发明的餐具洗涤剂: 含 0.024 g 根据 SEQ ID NO. 2 的蛋白酶的餐具洗涤剂 片剂	7.7	7.5

[0206] 如结果所示, 烧烤过的蛋奶糊是非常顽固的污渍, 在没有酶的情况下其无法被清除。出人意料地, 本发明的餐具洗涤剂对烧烤过的蛋奶糊污渍显示出显著更好的去垢能力, 尽管仅使用了更小量的蛋白酶 (与对照相比, 仅 ca. 50%)。此外, 本发明的餐具洗涤剂对蛋黄也同样显示出非常好的、有利的去垢能力, 因为参照酶 Blaze **Evity**® 以两倍的量使用, 意味着所谓更好的性能 (9.7 对 7.5) 的原因仅是因为使用了更大量的蛋白酶。因此证明本发明的餐具洗涤剂具有显著提高的去垢能力, 尤其是针对顽固污渍, 如烧烤过的蛋奶糊污渍。

[0001]

序列表

<110> 巴斯夫欧洲公司

<120> 具有改善的蛋白酶性能的固体餐具洗涤剂

<130> PF 75517

<150> DE 102012215107.9

<151> 24.08.2012

<160> 3

<170> PatentIn version 3.5

<210> 1

<211> 269

<212> PRT

<213> 迟缓芽孢杆菌

<400> 1

Ala Gln Ser Val Pro Trp Gly Ile Ser Arg Val Gln Ala Pro Ala Ala
1 5 10 15His Asn Arg Gly Leu Thr Gly Ser Gly Val Lys Val Ala Val Leu Asp
20 25 30Thr Gly Ile Ser Thr His Pro Asp Leu Asn Ile Arg Gly Gly Ala Ser
35 40 45Phe Val Pro Gly Glu Pro Ser Thr Gln Asp Gly Asn Gly His Gly Thr
50 55 60His Val Ala Gly Thr Ile Ala Ala Leu Asn Asn Ser Ile Gly Val Leu
65 70 75 80Gly Val Ala Pro Ser Ala Glu Leu Tyr Ala Val Lys Val Leu Gly Ala
85 90 95Asp Gly Arg Gly Ala Ile Ser Ser Ile Ala Gln Gly Leu Glu Trp Ala
100 105 110Gly Asn Asn Gly Met His Val Ala Asn Leu Ser Leu Gly Ser Pro Ser
115 120 125Pro Ser Ala Thr Leu Glu Gln Ala Val Asn Ser Ala Thr Ser Arg Gly
130 135 140Val Leu Val Val Ala Ala Ser Gly Asn Ser Gly Ala Ser Ser Ile Ser
145 150 155 160Tyr Pro Ala Arg Tyr Ala Asn Ala Met Ala Val Gly Ala Thr Asp Gln
165 170 175Asn Asn Asn Arg Ala Ser Phe Ser Gln Tyr Gly Ala Gly Leu Asp Ile
180 185 190Val Ala Pro Gly Val Asn Val Gln Ser Thr Tyr Pro Gly Ser Thr Tyr
195 200 205Ala Ser Leu Asn Gly Thr Ser Met Ala Thr Pro His Val Ala Gly Ala
210 215 220Ala Ala Leu Val Lys Gln Lys Asn Pro Ser Trp Ser Asn Val Gln Ile
225 230 235 240Arg Asn His Leu Lys Asn Thr Ala Thr Ser Leu Gly Ser Thr Asn Leu
245 250 255Tyr Gly Ser Gly Leu Val Asn Ala Glu Ala Ala Thr Arg
260 265

<210> 2

<211> 269

<212> PRT

<213> 迟缓芽孢杆菌

<400> 2

Ala Gln Ser Val Pro Trp Gly Ile Ser Arg Val Gln Ala Pro Ala Ala
1 5 10 15His Asn Arg Gly Leu Thr Gly Ser Gly Val Lys Val Ala Val Leu Asp
20 25 30

[0002]

Thr Gly Ile Ser Thr His Pro Asp Leu Asn Ile Arg Gly Gly Ala Ser
35 40 45
Phe Val Pro Gly Glu Pro Ser Thr Gln Asp Gly Asn Gly His Gly Thr
50 55 60
His Val Ala Gly Thr Ile Ala Ala Leu Asn Asn Ser Ile Gly Val Leu
65 70 75 80
Gly Val Ala Pro Ser Ala Glu Leu Tyr Ala Val Lys Val Leu Gly Ala
85 90 95
Asp Gly Glu Gly Ala Ile Ser Ser Ile Ala Gln Gly Leu Glu Trp Ala
100 105 110
Gly Asn Asn Gly Met His Val Ala Asn Leu Ser Leu Gly Ser Pro Ser
115 120 125
Pro Ser Ala Thr Leu Glu Gln Ala Val Asn Ser Ala Thr Ser Arg Gly
130 135 140
Val Leu Val Val Ala Ala Ser Gly Asn Ser Gly Ala Ser Ser Ile Ser
145 150 155 160
Tyr Pro Ala Arg Tyr Ala Asn Ala Met Ala Val Gly Ala Thr Asp Gln
165 170 175
Asn Asn Asn Arg Ala Ser Phe Ser Gln Tyr Gly Ala Gly Leu Asp Ile
180 185 190
Val Ala Pro Gly Val Asn Val Gln Ser Thr Tyr Pro Gly Ser Thr Tyr
195 200 205
Ala Ser Leu Asn Gly Thr Ser Met Ala Thr Pro His Val Ala Gly Ala
210 215 220
Ala Ala Leu Val Lys Gln Lys Asp Pro Ser Trp Ser Asn Val Gln Ile
225 230 235 240
Arg Asn His Leu Lys Asn Thr Ala Thr Ser Leu Gly Ser Thr Asn Leu
245 250 255
Tyr Gly Ser Gly Leu Val Asn Ala Glu Ala Ala Thr Arg
260 265
<210> 3
<211> 269
<212> PRT
<213> 迟缓芽孢杆菌
<400> 3
Ala Gln Ser Val Pro Trp Gly Ile Ser Arg Val Gln Ala Pro Ala Ala
1 5 10 15
His Asn Arg Gly Leu Thr Gly Ser Gly Val Lys Val Ala Val Leu Asp
20 25 30
Thr Gly Ile Ser Thr His Pro Asp Leu Asn Ile Arg Gly Gly Ala Ser
35 40 45
Phe Val Pro Gly Glu Pro Ser Thr Gln Asp Gly Asn Gly His Gly Thr
50 55 60
His Val Ala Gly Thr Ile Ala Ala Leu Asn Asn Ser Ile Gly Val Leu
65 70 75 80
Gly Val Ala Pro Ser Ala Glu Leu Tyr Ala Val Lys Val Leu Gly Ala
85 90 95
Asp Gly Asp Gly Ala Ile Ser Ser Ile Ala Gln Gly Leu Glu Trp Ala
100 105 110
Gly Asn Asn Gly Met His Val Ala Asn Leu Ser Leu Gly Ser Pro Ser
115 120 125
Pro Ser Ala Thr Leu Glu Gln Ala Val Asn Ser Ala Thr Ser Arg Gly
130 135 140
Val Leu Val Val Ala Ala Ser Gly Asn Ser Gly Ala Ser Ser Ile Ser
145 150 155 160

[0003]

Tyr Pro Ala Arg Tyr Ala Asn Ala Met Ala Val Gly Ala Thr Asp Gln
165 170 175

Asn Asn Asn Arg Ala Ser Phe Ser Gln Tyr Gly Ala Gly Leu Asp Ile
180 185 190

Val Ala Pro Gly Val Asn Val Gln Ser Thr Tyr Pro Gly Ser Thr Tyr
195 200 205

Ala Ser Leu Asn Gly Thr Ser Met Ala Thr Pro His Val Ala Gly Ala
210 215 220

Ala Ala Leu Val Lys Gln Lys Asn Pro Ser Trp Ser Asn Val Gln Ile
225 230 235 240

Arg Asn His Leu Lys Asn Thr Ala Thr Ser Leu Gly Ser Thr Asn Leu
245 250 255

Tyr Gly Ser Gly Leu Val Asn Ala Glu Ala Ala Thr Arg
260 265