



ФЕДЕРАЛЬНАЯ СЛУЖБА
ПО ИНТЕЛЛЕКТУАЛЬНОЙ СОБСТВЕННОСТИ

(51) МПК

C12N 9/98 (2006.01)
C11D 3/386 (2006.01)
C11D 17/06 (2006.01)
C12N 9/20 (2006.01)
C12N 9/26 (2006.01)
C12N 9/42 (2006.01)
C12N 9/50 (2006.01)

(12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ПАТЕНТУ

(21)(22) Заявка: 2012150279/10, 15.04.2011

(24) Дата начала отсчета срока действия патента:
15.04.2011

Приоритет(ы):

(30) Конвенционный приоритет:
26.04.2010 EP 10161045.9

(43) Дата публикации заявки: 10.06.2014 Бюл. № 16

(45) Опубликовано: 27.01.2016 Бюл. № 3

(56) Список документов, цитированных в отчете о
поиске: WO 2004003188 A2, 08.01.2004. WO
0001793 A1, 13.01.2000. WO 9932595 A1,
01.07.1999. WO 2003055967 A1, 10.07.2003. US
6046149 A, 04.04.2000. WO 2004067739 A2,
12.08.2004. US 2006073193 A1, 06.04.2006. RU
2000119727 A, 10.08.2002. RU 97104918 A,
10.05.1999.

(85) Дата начала рассмотрения заявки РСТ на
национальной фазе: 26.11.2012(86) Заявка РСТ:
EP 2011/056053 (15.04.2011)(87) Публикация заявки РСТ:
WO 2011/134809 (03.11.2011)

Адрес для переписки:

129090, Москва, ул. Б. Спасская, 25, строение 3,
ООО "Юридическая фирма Городисский и
Партнеры"

(72) Автор(ы):

БОРУП Флемминг (SE),
ХАНСЕН Мортер Мор (DK),
БОК Поул (DK),
СИМОНСЕН Оле (DK)

(73) Патентообладатель(и):

НОВОЗИМС А/С (DK)

(54) ГРАНУЛА ДЛЯ ПРИМЕНЕНИЯ В ПОРОШКОВЫХ МОЮЩИХ СРЕДСТВАХ И КОМПОЗИЦИЯ ГРАНУЛИРОВАННОГО МОЮЩЕГО СРЕДСТВА

(57) Реферат:

Группа изобретений относится к биотехнологии. Предложены гранула для применения в порошковых моющих средствах и композиция гранулированного моющего средства. Гранула содержит сердцевину и защитное покрытие в количестве 10-50% по массе по отношению к сердцевине. Сердцевина содержит амилазу, протеазу, целлюлазу или липазу, тиосульфат щелочного или

щелочноземельного металла или метионин - 0,5-5% по массе по отношению к сердцевине, сульфат магния или цинка - 0,1-15% по массе безводной соли по отношению к сердцевине и смесь лимонной кислоты и цитрата - 1-5% по массе по отношению к сердцевине. Защитное покрытие содержит по меньшей мере 75% по массе сульфата натрия и один или более других материалов, выбранных из наполнителей, веществ,

предотвращающих слипание, пигментов, красителей, пластификаторов, связующих. Композиция гранулированного моющего средства содержит поверхностно-активное вещество и вышеуказанную гранулу. Благодаря синергетическому действию компонентов

гранулы изобретения позволяют улучшить стабильность фермента при хранении, когда гранулы введены в состав моющего средства, содержащего агрессивные компоненты. 2 н. и 5 з.п. ф-лы, 6 пр.

R U 2 5 7 3 9 0 7 C 2

R U 2 5 7 3 9 0 7 C 2



FEDERAL SERVICE
FOR INTELLECTUAL PROPERTY

(19) **RU** (11) **2 573 907** (13) **C2**

(51) Int. Cl.

C12N 9/98 (2006.01)
C11D 3/386 (2006.01)
C11D 17/06 (2006.01)
C12N 9/20 (2006.01)
C12N 9/26 (2006.01)
C12N 9/42 (2006.01)
C12N 9/50 (2006.01)

(12) ABSTRACT OF INVENTION

(21)(22) Application: 2012150279/10, 15.04.2011

(24) Effective date for property rights:
15.04.2011

Priority:

(30) Convention priority:
26.04.2010 EP 10161045.9

(43) Application published: 10.06.2014 Bull. № 16

(45) Date of publication: 27.01.2016 Bull. № 3

(85) Commencement of national phase: 26.11.2012

(86) PCT application:
EP 2011/056053 (15.04.2011)

(87) PCT publication:
WO 2011/134809 (03.11.2011)

Mail address:

129090, Moskva, ul. B. Spasskaja, 25, stroenie 3,
OOO "Juridicheskaja firma Gorodisskij i Partnery"

(72) Inventor(s):

**BORUP Flemming (SE),
 KhANSEN Morter Mor (DK),
 BOK Poul (DK),
 SIMONSEN Ole (DK)**

(73) Proprietor(s):

NOVOZIMS A/S (DK)

(54) GRANULE FOR USE IN POWDER DETERGENTS AND COMPOSITION OF GRANULE DETERGENT

(57) Abstract:

FIELD: bioengineering.

SUBSTANCE: granule for use in powder detergents, and composition of granule detergent are suggested. The granule contains core and protective coating in amount of 10-50 wt % relatively to the core. The core contains amylase, protease, cellulase or lipase, thiosulphate of alkali or alkali-earth metal or methionine - 0.5-5 wt % in relation to the core, magnesium sulphate or zinc sulphate - 0.1-15 wt % of waterless salt in relation to the core, and mixture of citric acid and citrate - 1-5 wt % in relation to the core. The protective coating

contains at least 75 wt % of sodium sulphate, and one or more other materials selected from the fillers, substances preventing their adhesion, pigments, dyes, plastifiers, binding substances. Composition of granule detergent contains the surface-active substance and said granule.

EFFECT: due to synergistic effect the invention granule components improve stability of the ferment during storage, when the granules are added to detergent composition containing the corrosive components.

7 cl, 6 ex

Область техники

Изобретение относится к гранулам, содержащим сердцевину, содержащую фермент, окруженную защитным покрытием, и к их применению в гранулированных (или порошковых) моющих средствах. Более конкретно оно относится к гранулам фермента

Предпосылки к созданию изобретения

Ферменты в форме гранул обычно добавляют в порошковые моющие средства, чтобы улучшить детергентность. В данной области техники известно, что ферменты включают в гранулы, стабилизаторы включают в такие гранулы и окружают гранулы защитным покрытием, чтобы защитить ферменты от инактивации, вызываемой агрессивными материалами в окружающей среде, например, чтобы улучшить стабильность фермента при хранении, когда гранулы добавляют к гранулированному моющему средству.

Так, покрытые гранулы фермента раскрыты в WO 00/01793, WO 2004/003188 (US 2004/033927), WO 2004/067739, WO 99/32595, WO 2006/034710 (US 2006/073193) и WO 2007/044968. WO 99/37746 раскрывает многослойную таблетку моющего средства.

Сущность изобретения

Авторы изобретения обнаружили, что стабильность ферментов в порошковом моющем средстве может быть очень значительно усовершенствована путем объединения

четырех мероприятий:

- Добавление восстановителя, катализатора разложения пероксида или антиоксиданта к сердцевине или покрытию.

- Добавление многовалентного катиона к сердцевине.

- Добавление кислотного буфера к сердцевине или к покрытию.

- Нанесение солевого покрытия на сердцевину.

Авторы изобретения обнаружили, что объединение указанных четырех мероприятий имеет результатом синергическое усовершенствование стабильности при хранении активности фермента в гранулах. Соответственно, изобретение относится к грануле, содержащей сердцевину и защитное покрытие, где:

а) сердцевина содержит фермент, и

б) сердцевина и/или покрытие содержит восстановитель или катализатор разложения пероксида или антиоксидант, и

с) сердцевина содержит соль многовалентного катиона, и

д) сердцевина и/или покрытие содержит кислотный буферный компонент, и

е) покрытие содержит соль.

Кроме того, изобретение относится к поверхностно-активному веществу и грануле.

Подробное описание изобретения

Сердцевина

Сердцевина содержит фермент и соль многовалентного катиона и может также содержать восстановитель/антиоксидант/катализатор разложения пероксида и/или кислотный буферный компонент, обычно в виде гомогенной смеси. Смесь может также включать связующие (такие как синтетический полимер, воск, жир или углевод). Смесь может дополнительно включать дополнительные материалы, такие как наполнители, волокнистые материалы (целлюлозные или синтетические волокна), стабилизирующие агенты, солюбилизующие агенты, суспензионные агенты, регулирующие вязкость агенты, осветляющие сферы, пластификаторы, соли, лубриканты и ароматные вещества.

Сердцевина может быть получена гранулированием смеси, например, с использованием технических приемов гранулирования, включая: кристаллизацию,

осаждение, глазирование, покрытие в псевдооживленном слое, агломерацию в псевдооживленном слое, центробежную атомизацию, экструзию, приллирование, сферонизацию, способы уменьшения размера, гранулирование в барабане и/или гранулирование с высоким усилием сдвига.

- 5 Сердцевина может состоять из инертной частицы с абсорбированной смесью или со смесью, нанесенной на поверхность, например, путем покрытия в псевдооживленном слое.

Сердцевинная частица может иметь диаметр 20-2000 мкм, особенно 50-1500 мкм, 100-1500 мкм или 250-1200 мкм.

10 **Фермент**

Сердцевина гранулы содержит фермент, например, амилазу, карбогидразу, протеазу, липазу, целлюлазу, оксидоредуктазу, манназу или пектат-липазу.

- Гранулы по изобретению обычно включают от около 0,005 до около 500 мг/г на основе сухой массы компонента фермента по отношению к сердцевине (в качестве 15 активного ферментного белка). Например, количество фермента в вариантах осуществления изобретения составляет от около 0,05 до 300 мг/г, от около 0,1 до 250 мг/г, от около 0,5 до 200 мг/г, от около 0,5 до 200 мг/г, от около 1,0 до 150 мг/г в грануле или от около 5,0 до 150 мг/г по отношению к сердцевине.

Амилаза

- 20 Амилаза может быть α -амилазой, полученной из *Bacillus*, например, *B. subtilis* и *B. licheniformis*, в особенности амилазой из особого штамма *B. licheniformis*, описанного более подробно в GB 1296839.

- Примеры применимых амилаз описаны в WO 94/02597, WO 94/18314, WO 1995/010603, WO 1995/026397, WO 96/23873, WO 97/43424 и WO 00/60060, WO 2001/066712, WO 2006/ 25 002643, особенно варианты с замещениями в одном или нескольких из следующих положений: 15, 23, 105, 106, 124, 128, 133, 154, 156, 181, 188, 190, 197, 202, 208, 209, 243, 264, 304, 305, 391, 408 и 444.

- В частном варианте осуществления альфа-амилазу получают из штаммов *Bacillus* sp. NCIB 12289, NCIB 12512, NCIB 12513 и DSM 9375. Особенно предпочтительными 30 являются альфа-амилазы, показанные в SEQ ID NOS 1 и 2 из WO 95/26397.

Коммерчески доступными амилазами являются NATALASE™, STAINZYME™, STAINZYME PLUS™, TERMAMYL™ ULTRA, DURAMYL™, TERMAMYL™, FUNGAMYL™ и BAN™ (Novozymes A/S), RAPIDASE™, PURASTAR™ и PURASTAR OXAM™ (от Genencor International Inc.).

35 Протеаза

- Подходящие протеазы включают протеазы животного, растительного или микробного происхождения. Микробное происхождение предпочтительно. Химически модифицированные или созданные белковой инженерией мутанты включены. Протеаза 40 может быть серин-протеазой или металлопротеазой, предпочтительна щелочная микробная протеаза или трипсиноподобная протеаза. Примерами щелочных протеаз являются субтилизины, особенно те, которые выделены из *Bacillus*, например, субтилизин Novo, субтилизин Carlsberg, субтилизин 309, субтилизин 147 и субтилизин 168 (описанные в WO 89/06279). Примерами трипсиноподобных протеаз являются трипсин (например, свиной или бычий) и *Fusarium* протеаза, описанная в WO 89/06270 и WO 94/25583.

- 45 Примерами применимых протеаз являются варианты, описанные в WO 92/19729, WO 98/20115, WO 98/20116 и WO 98/34946, особенно варианты с замещениями в одном или нескольких из следующих положений: 27, 36, 57, 76, 87, 97, 101, 104, 120, 123, 167, 170, 194, 206, 218, 222, 224, 235 и 274.

Предпочтительные коммерчески доступные ферменты протеазы включают Alcalase™, Savinase™, Primase™, Duralase™, Esperase™ и Kannase™ (Novozymes A/S), Maxatase™, Maxacal™, Махарем™, Properase™, Purafect™, Purafect OхР™, FN2™ и FN3™ (Genencor International Inc.).

5 Липаза

Липаза может быть *Thermomyces lanuginosus* липазой (TLL, показанной как SEQ ID NO: 2 в WO 2009/109500), *Alcaligenes sp.* липазой, *Achromobacter sp.* липазой, *Burkholderia cepacia* липазой, *Pseudomonas stutzeri* липазой, или она может быть вариантом, который имеет аминокислотную последовательность по меньшей мере с 80% идентичностью одной из
10 указанных, особенно по меньшей мере с 85%, по меньшей мере с 90%, по меньшей мере с 95% или по меньшей мере с 98% идентичностью.

Примеры гомологов TLL описаны в WO 1992/005249, Lipolase Ultra), WO 0060063, WO 9707202, WO 0032758, WO 02055679, WO 04099400, WO 07087508 и WO 2009/109500. Коммерческие липазы включают следующие продукты Novozymes A/S: Novozym™ 435,
15 Novozym 735, Lipozyme™ RM, Novozym 388, Lipolase Ultra™, Lipex™, Lipoprime™, Lipolase™, Lipoclean™ и Lipolex™.

Целлюлаза

Подходящие целлюлазы включают полные целлюлазы или однокомпонентные эндоглюконазы бактериального или грибного происхождения. Химически или
20 генетически модифицированные мутанты включены. Целлюлаза может быть, например, однокомпонентной или смесью однокомпонентных эндо-1,4-бета-глюканаз, часто только называемых эндоглюконазами (ЕС 3.2.1.4). Некоторые ксиланглюканазы также могут проявлять активность эндоглюконаз и также могут рассматриваться как подходящие целлюлазы по данному изобретению. Подходящие целлюлазы раскрыты
25 в US 4435307, где описаны грибные целлюлазы, полученные из *Humicola insolens*. Особенно подходящими целлюлазами являются целлюлазы, находящие полезное применение для ухода за текстилем. Примерами таких целлюлаз являются целлюлазы, описанные в европейской патентной заявке № 0495257.

Подходящие однокомпонентные эндоглюконазы могут быть получены из одного
30 или нескольких следующих видов: *Exidia glandulosa*, *Crinipellis scabellata*, *Fomes fomentarius*, *Spongipellis sp.*, *Rhizophlyctis rosea*, *Rhizomucor pusillus*, *Phycomyces nitens* и *Chaetostylum fresenii*, *Diplodia gossypina*, *Microsphaeropsis sp.*, *Ulospora bilgramii*, *Aureobasidium sp.*, *Macrophomina phaseolina*, *Ascobolus stictoides*, *Saccobolus dilutellus*, *Peziza*, *Penicillium verruculosum*, *Penicillium chrysogenum* и *Thermomyces verrucosus*, *Trichoderma reesei* aka
35 *Hypocrea jecorina*, *Diaporthe syngenesia*, *Colletotrichum lagenarium*, *Xylaria hypoxylon*, *Nigrospora sp.*, *Nodulisporium sp.* и *Poronia punctata*, *Cylindrocarpon sp.*, *Nectria pinea*, *Volutella colletotrichoides*, *Sordaria fimicola*, *Sordaria macrospora*, *Thielavia thermophila*, *Syspastospora boninensis*, *Cladorrhinum foecundissimum*, *Chaetomium murorum*, *Chaetomium virescens*, *Chaetomium brasiliensis*, *Chaetomium cunicolorum*, *Myceliophthora thermophila*, *Gliocladium catenulatum*, *Scytalidium thermophila*, *Acremonium sp* *Fusarium solani*, *Fusarium anguioides*,
40 *Fusarium poae*, *Fusarium oxysporum ssp. lycopersici*, *Fusarium oxysporum ssp. passiflora*, *Humicola nigrescens*, *Humicola grisea*, *Fusarium oxysporum*, *Thielavia terrestris* или *Humicola insolens*. Одна предпочтительная эндоглюконаза раскрыта в WO 96/29397 как SEQ ID NO: 9 (тем самым приобщена ссылкой) или фермент по меньшей мере с 70%
45 идентичностью ей и его варианты, которые раскрыты в примере 1 WO 98/12307. Другая предпочтительная эндоглюконаза раскрыта в WO 91/017243 (SEQ ID NO:2) или варианты эндоглюконаз, которые раскрыты в WO 94/007998.

Эндоглюконазы с эффектом против повторного осаждения могут быть получены

из грибных эндоглюконаз, лишенных связывающего углевод модуля (CBM), из числа бактериальных источников.

Некоторыми источниками являются *Humicola insolens*, *Bacillus* sp. депонированный как DSM 12648, *Bacillus* sp. KSMS237, депонированный как PERM P-16067, *Panibacillus polymyxa* и *Panibacillus pabuli*. Конкретные эндоглюконазы против повторного осаждения раскрыты в WO 91/17244 (фиг. 14) (тем самым приобщены к сему ссылкой), WO 2002/099091 положения 1-773 последовательности SEQ ID NO: 2 (тем самым приобщена к сему ссылкой), WO 04/053039 SEQ ID NO: 2 (тем самым приобщена к сему ссылкой), JP 2000210081 положения 1-824 последовательности SEQ ID NO: 1 (тем самым приобщены к сему ссылкой).

Ксилоглюканазы эффектом против повторного осаждения могут быть получены из числа бактериальных источников. Некоторыми источниками являются *Bacillus licheniformis*, *Bacillus agaradhaerens*, (WO 99/02663) *Panibacillus polymyxa* и *Panibacillus pabuli* (WO 01/62903). Подходящие варианты ксилоглюканаз также описаны в PCT/EP 2009/056875. Коммерчески доступной ксилоглюканазой является Whitezyme® (Novozymes A/S).

Коммерчески доступные целлюлазы включают Celluclast®, получаемый из *Trichoderma reesei*, Celluzyme®, получаемый из *Humicola insolens*. Коммерчески доступными эндоглюконазами являются Carezyme®, Renozyme®, Endolase® и Celluclean® (Novozymes A/S), и KAC-500(B)TM (Kao Corporation) и ClazinaseTM, PuradaxTM EG L и Puradax HA (Danisco A/S).

Пектат-лиаза

Пектат-лиаза может быть ферментами дикого типа, полученными из *Bacillus*, особенно *B. licheniformis* или *B. agaradhaerens*, или вариант, полученный из них, например, как описано в US 6124127 (NZ 5543), WO 1999/027083 (NZ 5377), WO 1999/027084 (NZ 5378), WO 2002/006442 (NZ 10044), WO 2002/092741 (NZ 10171) или WO 2003/095638 (NZ 10190).

Манназа

Манназа может быть щелочной манназой из семейства 5 или 26. Она может быть дикого типа из *Bacillus* или *Humicola*, особенно *B. agaradhaerens*, *B. licheniformis*, *B. halodurans*, *B. clausii* или *H. insolens*. Подходящие манназы описаны в WO 1999/064619 (NZ 5440).

Восстановитель, катализатор разложения пероксида и/или антиоксидант

Гранула содержит восстановитель, катализатор разложения пероксида и/или антиоксидант (молекулу, способную замедлять или предотвращать окисление других молекул) в сердцевине и/или в покрытии. Примерами являются сульфиты, тиосульфаты, эриторбаты, аскорбаты и нитриты, например, как соли щелочных металлов и щелочноземельных металлов. Другими подходящими материалами являются метионин, цистеин, пропил галлат, трет-бутил гидрохинон, токоферолы, тиодипропионовая кислота, бутилированный гидрокситолуол (BHT), бутилированный гидроксианизол (BHA) или дубильная кислота.

Дополнительно подходящими примерами являются переходные металлы в качестве восстановителей и/или катализаторов разложения пероксида, такие как, например, V, Co, Mn и Fe, обычно в виде солей, например, солей сульфата, ацетата, нитрата или хлорида, или оксидов, например, FeSO₄, FeCl₃, CoSO₄, MnSO₄ или MnO₂. Растворимые в воде соли переходных металлов предпочтительны. В качестве катализаторов разложения пероксида также может быть использован фермент, например, каталаза.

Количество антиоксиданта, катализатора разложения пероксида или восстановителя может быть по меньшей мере 0,1% по массе по отношению к сердцевине, особенно по

меньшей мере 0,2%, по меньшей мере 0,5%, по меньшей мере 1% или по меньшей мере 1%. Количество может быть не более чем 10% по массе по отношению к сердцевине, особенно не более чем 5%, не более чем 4%, не более чем 3% или не более чем 2%. В настоящем описании количество соли рассчитывают в безводной форме. Катализаторы разложения пероксида могут быть эффективными даже в более низких концентрациях, например, по меньшей мере 0,001% или по меньшей мере 0,01%; количество может быть не более чем 5% или не более чем 1%.

Соль многовалентного катиона

Гранула содержит соль многовалентного катиона в сердцевине, особенно двухвалентного или трехвалентного катиона, например, соль Mg, Zn, Cu, Mn, Ca или Al. Соль может включать органический или неорганический анион, такой как сульфат, хлорид или ацетат. Конкретные соли включают сульфат магния и сульфат цинка, например, гептагидрат сульфата магния.

Соль может быть использована в количестве по меньшей мере 0,1% по массе сердцевины, особенно по меньшей мере 0,5% по массе, например, по меньшей мере 1% по массе. Количество может быть не более чем 15%, 10% или 5%. Процентная доля указывает количество соли в безводной форме.

Многовалентный катион может быть использован в количестве по меньшей мере 0,02% по массе сердцевины, особенно по меньшей мере 0,1% по массе, например, по меньшей мере 0,2% по массе. Количество может быть не более чем 6%, не более чем 4% или не более чем 2%. Процентная доля указывает количество многовалентного катиона.

Кислотный буферный компонент

Гранула содержит кислотный буферный компонент (кислотный забуферивающий агент) в сердцевине или в покрытии. Количество может быть по меньшей мере 0,1 по массе сердцевины, особенно по меньшей мере 1% по массе. Количество обычно не более чем 10% по массе сердцевины, особенно не более чем 5% по массе. Процентная доля указывает количество в безводной форме.

Кислотный буферный компонент имеет pH ниже 7, когда его измеряют для 1% по массе водного раствора (или в качестве варианта для 10% раствора). Кислотный буферный компонент может иметь pH от 1 до ниже 7, например, pH от 3 до ниже 7, особенно pH от 4 до 5. Кислотный буферный компонент обычно является смесью, содержащей слабую кислоту и соответствующее основание; она по меньшей мере частично находится в ее кислотной форме.

Кроме того, кислотный буферный компонент имеет pK_a от 2 до 9, в частности, pK_a от 4 до 9, в частности, pK_a от 5 до 8, в частности, pK_a от 2 до 6, в частности, pK_a от 2 до 5, в частности, pK_a от 2 до 4, в частности, pK_a от 5 до 7. Для наибольшего использования потенциальной буферной емкости pH водного раствора обычно ниже pK_a .

Особенно подходящими компонентами кислотного буфера являются соли H_3PO_4 , например, NaH_2PO_4 , KH_2PO_4 и $Ca(H_2PO_4)_2$, полифосфаты, например, гексаметафосфат натрия, полиакриловая кислота и частично нейтрализованная полиакриловая кислота и их сополимеры, простые органические кислоты (менее чем 10 атомов углерода, например, 6 или менее атомов углерода), такие как лимонная кислота и ее соли, такие как гидроцитрат, например, динатрий гидроцитрат, малоновая, янтарная, глутаровая, адипиновая кислота.

В особом варианте осуществления компоненты кислотного буфера выбраны из группы, состоящей из полиакриловой кислоты и частично нейтрализованной

полиакриловой кислоты и их сополимеров, лимонной кислоты и Na_3 -цитрата.

Солевое покрытие

Гранула содержит сердцевину, окруженную по меньшей мере одним покрытием. Покрытие может содержать по меньшей мере 60% по массе мас./мас. соли, например, по меньшей мере 65%, по меньшей мере 70%, по меньшей мере 75%, по меньшей мере 80%, по меньшей мере 85%, по меньшей мере 90%, по меньшей мере 95% или по меньшей мере 99% по массе мас./мас.

Покрытие может быть нанесено в количестве по меньшей мере 5% по массе сердцевины, например, по меньшей мере 10%, 10% или 15%. Количество может быть не более чем 70%, 50%, 40% или 30%.

Чтобы обеспечить приемлемую защиту, солевое покрытие предпочтительно имеет толщину по меньшей мере 1 мкм, особенно по меньшей мере 2 мкм, по меньшей мере 4 мкм или по меньшей мере 8 мкм. Чем толще покрытие, тем больше время и другие затраты на производство гранул. В особом варианте осуществления толщина солевого покрытия ниже 100 мкм. В более конкретном варианте осуществления толщина солевого покрытия ниже 60 мкм. В еще более конкретном варианте осуществления общая толщина солевого покрытия ниже 40 мкм.

Покрытие должно инкапсулировать целую сердцевину, образуя по существу непрерывный слой. По существу непрерывный слой следует понимать как покрытие, имеющее немного пор или без них, так что сердцевина после инкапсулирования имеет мало непокрытых участков или не имеет их. Слой или покрытие, в частности, должны быть однородными по толщине. Соль может быть добавлена из солевого раствора, в котором соль полностью растворена, или из солевой суспензии, тонкие частицы которой менее чем 50 мкм, например, менее чем 10 мкм или менее чем 5 мкм.

Солевое покрытие особенно эффективно, если его наносят в псевдооживленном слое в условиях относительно высокой влажности.

Восстановитель/антиоксидант/катализатор разложения пероксида может быть частью солевого покрытия, или как однородная часть всего солевого покрытия, или как часть этого покрытия, например, только как внутренний слой соли и /антиоксиданта/ катализатора разложения пероксида. Используя, например, FeSO_4 в качестве восстановителя/катализатора разложения пероксида, можно вызвать изменение цвета, когда металл окисляется, которое может быть невидимым, если компонент находится во внутреннем слое.

Солевое покрытие может дополнительно содержать другие материалы, как известно в технике, например, наполнители, вещества, предотвращающие слипание, пигменты, красители, пластификаторы и/или связующие, такие как диоксид титана, каолин, карбонат кальция или тальк.

Соли

Солевое покрытие может содержать единственную соль или смесь двух или более солей. Соль может быть растворимой в воде, в частности, имеющей растворимость по меньшей мере 0,1 г в 100 г воды при 20°C, предпочтительно по меньшей мере 0,5 г на 100 г воды, например, по меньшей мере 1 г на 100 г воды, например, по меньшей мере 5 г на 100 г воды.

Соль может быть неорганической солью, например, соли сульфат, сульфит, фосфат, фосфонат, нитрат, хлорид или карбонат, или солью простых органических кислот (менее чем 10 атомов углерода, например, 6 или менее атомов углерода), такой как цитрат, малонат или ацетат. Примерами катионов в указанных солях являются ионы щелочных и щелочноземельных металлов, ион аммония или ионы переходных металлов

первого ряда, таких как натрий, калий, магний, кальций, цинк или алюминий. Примеры анионов включают хлорид, бромид, иодид, сульфат, сульфит, бисульфит, тиосульфат, фосфат, одноосновный фосфат, двухосновный фосфат, гипофосфит, дигидропирофосфат, тетраборат, борат, карбонат, бикарбонат, метасиликат, цитрат, малат, малеат, малонат, 5 сукцинат, лактат, формиат, ацетат, бутират, пропионат, бензоат, тартрат, аскорбат или глюконат. В частности, могут быть использованы соли щелочных или щелочноземельных металлов: сульфат, сульфит, фосфат, фосфонат, нитрат, хлорид или карбонат или соли простых органических кислот, такие как цитрат, малонат или ацетат. Конкретные примеры включают NaH_2PO_4 , Na_2HPO_4 , Na_3PO_4 , $(\text{NH}_4)\text{H}_2\text{PO}_4$, K_2HPO_4 , KH_2 10 PO_4 , Na_2SO_4 , K_2SO_4 , KHSO_4 , ZnSO_4 , MgSO_4 , CuSO_4 , $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$, $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$, борат натрия, ацетат магния и цитрат натрия.

Соль может быть в безводной форме, или она может быть гидратированной солью, т.е. кристаллическим гидратом соли со связанной водой кристаллизации, как описано в WO 99/32595. Конкретные примеры включают безводный сульфат натрия (Na_2SO_4), 15 безводный сульфат магния (MgSO_4), гептагидрат сульфата магния ($\text{MgSO}_4(7\text{H}_2\text{O})$), гептагидрат сульфата цинка ($\text{ZnSO}_4(7\text{H}_2\text{O})$), двухосновный гептагидрат фосфата натрия ($\text{Na}_2\text{HPO}_4(7\text{H}_2\text{O})$), гексагидрат нитрата магния ($\text{Mg}(\text{NO}_3)_2(6\text{H}_2\text{O})$), декагидрат бората натрия, дигидрат цитрата натрия и тетрагидрат ацетата магния.

20 Соль в покрытии может иметь постоянную влажность при 20°C выше 60%, особенно выше 70%, выше 80% или выше 85% по массе, или это может быть другая гидратная форма такой соли (например, ангидрат). Солевое покрытие может быть соответствующим публикации WO 00/01793, которая приобщена к сему ссылкой.

Конкретными примерами подходящих солей являются NaCl ($\text{CH}_{20^\circ\text{C}}=76\%$ по массе), 25 Na_2CO_3 ($\text{CH}_{20^\circ\text{C}}=92\%$ по массе), NaNO_3 ($\text{CH}_{20^\circ\text{C}}=73\%$ по массе), Na_2HPO_4 ($\text{CH}_{20^\circ\text{C}}=95\%$ по массе), Na_3PO_4 ($\text{CH}_{25^\circ\text{C}}=92\%$ по массе), NH_4Cl ($\text{CH}_{20^\circ\text{C}}=79,5\%$ по массе), $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ ($\text{CH}_{20^\circ\text{C}}=93,0\%$ по массе), $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ ($\text{CH}_{20^\circ\text{C}}=93,1\%$ по массе), $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ ($\text{CH}_{20^\circ\text{C}}=81,1\%$ по массе), KCl ($\text{CH}_{20^\circ\text{C}}=85\%$ по массе), K_2HPO_4 ($\text{CH}_{20^\circ\text{C}}=92\%$ по массе), KH_2PO_4 ($\text{CH}_{20^\circ\text{C}}$ 30 $=96,5\%$ по массе), KNO_3 ($\text{CH}_{20^\circ\text{C}}=93,5\%$ по массе), Na_2SO_4 ($\text{CH}_{20^\circ\text{C}}=93\%$ по массе), K_2SO_4 ($\text{CH}_{20^\circ\text{C}}=98\%$ по массе), KHSO_4 ($\text{CH}_{20^\circ\text{C}}=86\%$ по массе), MgSO_4 ($\text{CH}_{20^\circ\text{C}}=90\%$ по массе), ZnSO_4 ($\text{CH}_{20^\circ\text{C}}=90\%$ по массе) и цитрат натрия ($\text{CH}_{25^\circ\text{C}}=86\%$ по массе).

В частном варианте осуществления соль выбрана из группы, состоящей из NaCl , Na_2 35 CO_3 , NaNO_3 , Na_2HPO_4 , Na_3PO_4 , NH_4Cl , $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$, $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$, $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$, KCl , K_2HPO_4 , KH_2PO_4 , KNO_3 , Na_2SO_4 , K_2SO_4 , KHSO_4 , MgSO_4 , ZnSO_4 , NaCl и цитрата натрия или их смесей. В более конкретном варианте осуществления соль выбрана из группы, состоящей из NaCl , Na_2CO_3 , NaNO_3 , Na_2HPO_4 , Na_3PO_4 , NH_4Cl , $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$, $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$, $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$, 40 KCl , K_2HPO_4 , KH_2PO_4 , KNO_3 , Na_2SO_4 , K_2SO_4 , KHSO_4 , NaCl и цитрата натрия или их смесей.

В частном варианте осуществления соль, содержащаяся в покрытии гранулы, выбрана из группы, состоящей из NaCl , Na_2CO_3 , NaNO_3 , Na_2HPO_4 , Na_3PO_4 , NH_4Cl , $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$, 45 $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$, $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$, KCl , K_2HPO_4 , KH_2PO_4 , KNO_3 , Na_2SO_4 , K_2SO_4 , KHSO_4 , MgSO_4 , ZnSO_4 , NaCl и цитрата натрия или их смесей.

Предпочтительно соль наносят как раствор соли, например, используя псевдоожиженный слой.

Необязательное дополнительное покрытие

Необязательно, гранула может иметь дополнительное покрытие на внешней стороне солевого покрытия, например, в количестве по меньшей мере 0,5% по массе сердцевины, особенно по меньшей мере 1%, например, не более чем 20% или 10%. Дополнительное покрытие может содержать полиэтиленгликоль (PEG), гидроксипропилметил целлюлозу (HPMC или МНРС), поливиниловый спирт (PVA) или другие пленкообразующие агенты и может дополнительно содержать наполнители, агенты, предотвращающие слипание, пигмент, краситель, пластификаторы и т.п.

Другие дополнительные покрытия на внутренней или на внешней стороне солевых покрытий могут быть нанесены, как известно специалистам в этой области.

Композиция моющего средства

Гранулы особенно пригодны для включения в композицию гранулированного моющего средства, содержащую поверхностно-активное вещество. Гранулы фермента по изобретению имеют результатом усовершенствованную стабильность при хранении фермента, когда гранулы введены в состав моющего средства, даже моющего средства, содержащего агрессивные компоненты, такие как отбеливающая система.

Композиция моющего средства может быть, например, получена как композиция моющего средства для ручной и машинной стирки белья, включающая дополнительную очищающую композицию, подходящую для предварительной обработки тканей с пятнами, или композицию для смягчения тканей, или как композиция моющего средства для применения в основных операциях по очистке домашних твердых поверхностей, или как композиция для операций ручной или машинной мойки посуды.

Композиция моющего средства по изобретению может быть в любой подходящей сухой форме, например, брусок, таблетка, порошок, гранула или паста. Это может быть жидкое моющее средство или водное или неводное жидкое моющее средство.

Поверхностно-активное вещество

Композиция моющего средства содержит одно или несколько поверхностно-активных веществ, которые могут быть неионогенными, включая полуполярные, и/или анионогенными, и/или катионогенными, и/или цвиттерионными. Поверхностно-активные вещества обычно присутствуют в количестве от 0,1% до 60% по массе.

Когда включено туда, моющее средство обычно будет содержать от около 1% до около 40% анионогенного поверхностно-активного вещества, такого как линейный алкилбензолсульфонат, альфа-олефинсульфонат, алкил сульфат (сульфат жирного спирта), этоксисульфат спирта, вторичный алкансульфонат, метиловый эфир жирной альфа-сульфокислоты, алкил- или алкенилянтарная кислота или мыло.

Когда включено туда, моющее средство обычно будет содержать от около 0,2% до около 40% неионогенного поверхностно-активного вещества, такого как этоксилат спирта, нонилфенол этоксилат, алкилполиглизоксид, алкилдиметиламинооксид, этоксилированный жирнокислотный моноэтаноламид, жирнокислотный моноэтаноламид, амид полигидрокси алкил жирной кислоты или N-ацил N-алкил производные глюкозамина ("глюкамиды").

Композиция моющего средства может содержать одно или несколько поверхностно-активных веществ, которые могут быть анионогенными, и/или катионогенными, и/или неионогенными, и/или полуполярными, и/или цвиттерионными, или их смесь. В особом варианте осуществления композиция моющего средства включает смесь одного или нескольких неионогенных поверхностно-активных веществ и одного или нескольких анионогенных поверхностно-активных веществ. Поверхностно-активное вещество (вещества) обычно присутствует в количестве от около 0,1% до 60% по массе, например,

от около 1% до около 40%, или от около 3% до около 20%, или от около 3% до около 10%.

Когда включено туда, моющее средство обычно будет содержать от около 1% до около 40% по массе, например, от около 5% до около 30%, включая от около 5% до
 5 около 15% или от около 20% до около 25% анионогенного поверхностно-активного вещества. Неограничительные примеры анионогенных поверхностно-активных веществ включают сульфаты и сульфонаты, в частности, линейные алкилбензолсульфонаты (LAS), разветвленные алкилбензолсульфонаты (BABS), фенилалкансульфонаты, альфа-олефинсульфонаты (AOS), олефин сульфонаты, алкен сульфонаты, алкан-2,3-диилбис
 10 (сульфаты), гидроксиалкансульфонаты и дисульфонаты, алкил сульфаты (AS), такие как додецил сульфат натрия (SDS), сульфаты жирных спиртов (FAS), сульфаты первичных спиртов (PAS), спиртовые эфирсульфаты (AES или AEOS или FES, известные также этоксисульфаты спиртов или сульфаты простых эфиров жирных спиртов), вторичные алкансульфонаты (SAS), сульфонаты парафинов (PS), сложноэфирные
 15 сульфонаты, эфиры сульфированных жирных кислот и глицерина, метиловые эфиры жирных альфа-сульфокислот (альфа-SFMe или SES), включая сульфонат метилового сложного эфира (MES), алкил- или алкенилъянтарную кислоту, додеценил/тетрадеценил янтарную кислоту (DTSA), жирнокислотные производные аминокислот, сложные диэфиры и сложные моноэфиры сульфоянтарной кислоты или мыло и их комбинации.

Неограничительные примеры катионогенных поверхностно-активных веществ включают алкилдиметилэтанолламин кват (ADMEAQ), бромид цетилтриметиламмония (CTAB), хлорид диметилдистеариламмония (DSDMAC) и алкилбензилдиметиламмоний и их комбинации.

Когда включено туда, моющее средство обычно будет содержать от около 0,2% до
 25 около 40% по массе неионогенного поверхностно-активного вещества, например, от около 0,5% до около 30%, в частности, от около 1% до около 20%, от около 3% до около 10%, например, от около 3% до около 5%, или от около 8% до около 12%.

Неограничительные примеры неионогенных поверхностно-активных веществ включают этоксилаты спиртов (AE или AEO), пропоксилаты спиртов, пропоксилированные
 30 жирные спирты (PFA), алкоксилированные жирнокислотные алкиловые эфиры, такие как этоксилированные и/или пропоксилированные жирнокислотные алкиловые сложные эфиры, алкилфенол этоксилаты (APE), нонилфенол этоксилаты (NPE), алкилполиглицозиды (APG), алкоксилированные амины, жирнокислотные моноэтаноламиды (FAM), жирнокислотные диэтаноламиды (FADA), этоксилированные
 35 жирнокислотные моноэтаноламиды (EFAM), пропоксилированный жирнокислотный моноэтаноламид (PFAM), полигидроксиалкил жирнокислотные амиды или N-ацил N-алкил производные глюкозамина (глюкамиды, GA, или жирнокислотный глюкамид, FAGA), а также продукты, доступные под торговыми названиями SPAN и TWEEN, и их комбинации.

Неограничительные примеры полуполярных поверхностно-активных веществ включают аминоксиды (АО), такие как алкил-диметиламиноксид, N-(коко-алкил)-N,N-диметиламиноксид и N-(талловый-алкил)-N,N-бис(2-гидроксиэтил)аминоксид, жирнокислотные алканоламиды и этоксилированные жирнокислотные алканоламиды и их комбинации.

Неограничительные примеры цвиттерионных поверхностно-активных веществ включают бетаин, алкилдиметилбетаин и сульфобетаин и их комбинации.

Модифицирующая добавка или комплексообразователь

Моющее средство может содержать 0-65% от моющего средства модифицирующей

добавки или комплексообразователя, такого как цеолит, дифосфат, трифосфат, фосфонат, карбонат, цитрат, нитрилотриуксусная кислота, этилендиаминтетрауксусная кислота, диэтилентриаминпентауксусная кислота, алкил- или алкенил-янтарная кислота, растворимые силикаты или слоистые силикаты (например, SKS-6 от Hoechst).

В посудомоечных средствах, содержание модифицирующей добавки обычно 40-65%, особенно 50-65%. Модифицирующая добавка и/или совместно действующая модифицирующая добавка может быть, в частности, хелатообразователем, который образует растворимые в воде комплексы с Ca и Mg. Неограничительные примеры модифицирующих добавок включают цеолиты, дифосфаты (пирофосфаты), трифосфаты, такие как трифосфат натрия (STP или STPP), карбонаты, такие как карбонат натрия, растворимые силикаты, такие как метасиликат натрия, слоистые силикаты (например, SKS-6 от Hoechst), этаноламины, такие как 2-аминоэтан-1-ол (MEA), иминодиэтанол (DEA) и 2,2',2''-нитрилотриэтанол (TEA) и карбоксиметилинулин (CMI) и их сочетания.

Композиция моющего средства может включать совместно действующую модифицирующую добавку, отдельно или в комбинации с модифицирующей добавкой, например, цеолитной модифицирующей добавкой. Неограничительные примеры совместно действующих модифицирующих добавок включают гомополимеры полиакрилатов или их сополимеры, такие как поли(акриловая кислота) (PAA) или сополи(акриловая кислота/малеиновая кислота) (PAA/PMA). Дополнительно неограничительные примеры включают цитрат, хелатообразователи, такие как аминокарбоксилаты, аминополикарбоксилаты и фосфонаты и алкил- или алкенил-янтарную кислоту. Дополнительные конкретные примеры включают 2,2',2''-нитрилотриуксусную кислоту (NTA), этилендиаминтетрауксусную кислоту (EDTA), диэтилентриаминпентауксусную кислоту (DTPA), иминодиянтарную кислоту (IDS), этилендиамин-N,N'-диянтарную кислоту (EDDS), метилглициндиуксусную кислоту (MGDA), глутаминовую кислоту-N,N-диуксусную кислоту (GLDA), 1-гидроксиэтан-1,1-диилбис(фосфоновую кислоту) (HEDP), этилендиаминтетраakis(метилен)тетраakis(фосфоновую кислоту) (EDTMPA), диэтилентриаминпентаakis(метилен)пентаakis(фосфоновую кислоту) (DTPMPA), N-(2-гидроксиэтил)иминодиуксусную кислоту (EDG), аспарагиновую кислоту-N-моноуксусную кислоту (ASMA), аспарагиновую кислоту-N,N-диуксусную кислоту (ASDA), аспарагиновую кислоту-N-монопропионовую кислоту (ASMP), иминодиянтарную кислоту (IDA), N-(2-сульфометил)аспарагиновую кислоту (SMAS), N-(2-сульфоэтил)аспарагиновую кислоту (SEAS), N-(2-сульфометил)глутаминовую кислоту (SMGL), N-(2-сульфоэтил)глутаминовую кислоту (SEGL), N-метилиминодиуксусную кислоту (MIDA), α -аланин-N,N-диуксусную кислоту (α -ALDA), серин-N,N-диуксусную кислоту (SEDA), изосерин-N,N-диуксусную кислоту (ISDA), фенилаланин-N,N-диуксусную кислоту (PHDA), о-аминобензойную кислоту-N,N-диуксусную кислоту (ANDA), сульфаниловую кислоту-N,N-диуксусную кислоту (SLDA), таурин-N,N-диуксусную кислоту (TUDA) и сульфометил-N,N-диуксусную кислоту (SMDA), N-(гидроксиэтил)-этилидендиаминтриацетат (HEDTA), диэтанолглицин (DEG), диэтилентриамин пента (метиленфосфоновую кислоту) (DTPMP), аминок-трис (метиленфосфоновую кислоту) (ATMP) и их комбинации и соли. Дополнительно типичные модифицирующие добавки и/или совместно действующие модифицирующие добавки описаны, например, в WO 09/102854, US 5977053.

Полимер

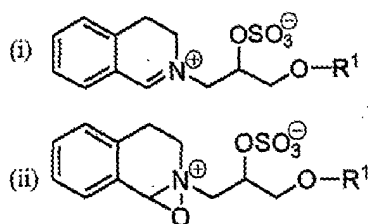
Моющее средство может содержать один или несколько полимеров. Примерами являются карбоксиметилцеллюлоза, поли(винилпирролидон), поли(этиленгликоль), поли(виниловый спирт), поли(винилпиридин-N-оксид), поли(винилимидазол),

поликарбоксилаты, такие как полиакрилаты, сополимеры малеиновая/акриловая кислота и сополимеры лаурилметакрилат/акриловая кислота.

Отбеливающая система

Моющее средство может содержать отбеливающую систему, которая может содержать источник H_2O_2 , такой как перборат или перкарбонат, который может быть объединен с образующим перкислоту активатором отбеливания, таким как тетраацетилэтилендиамин или нонаноилоксибензолсульфонат. В качестве варианта отбеливающая система может содержать пероксикислоты, например, типа амида, имида или сульфона.

Подходящие компоненты отбеливающей системы включают катализаторы отбеливания, фотоотбеливатели, активаторы отбеливания, источники пероксида водорода, такие как перкарбонат натрия и пербораты натрия, предварительно образованные перкислоты и их смеси. Подходящие предварительно образованные перкислоты включают, но без ограничения, пероксикарбоновые кислоты и соли, перкарбоновые кислоты и соли, перимидные кислоты и соли, пероксимонсерные кислоты и соли, например, оксон (R) и их смеси. Неограничительные примеры отбеливающих систем включают отбеливающие системы на основе пероксида, которые могут содержать, например, неорганическую соль, включая соли щелочных металлов, такие как соль перборат натрия (обычно моно- или тетра-гидрат), соли перкарбонат, персульфат, перфосфат, персиликат, в сочетании с образующим перкислоту активатором отбеливания. Подходящими фотоотбеливателями могут быть, например, сульфированный фталоцианин цинка. Подходящие активаторы отбеливания включают 4-(додеканоилокси)бензолсульфонат (LOBS), 4-(деcanoилокси)бензолсульфонат, 4-(деcanoилокси)бензоат (DOBS), 4-(3,5,5-триметилгексаноилокси)бензолсульфонат (ISONOBS), тетраацетилэтилендиамин (TAED) и 4-(нонаноилокси)бензолсульфонат (NOBS) и/или те, которые раскрыты в WO 98/17767. В качестве варианта, отбеливающая система может содержать пероксикислоты, например, типа амида, имида или сульфона. Отбеливающая система может также содержать перкислоты, такие как 6-(фталоиламино) перкапроновую кислоту (PAP). Отбеливающая система может также включать катализатор отбеливания. В некоторых вариантах осуществления компонент отбеливания может быть органическим катализатором, выбранным из группы, состоящей из органических катализаторов, имеющих следующую формулу:



(iii) и их смеси, где каждый R^1 независимо означает разветвленную алкильную группу, содержащую от 9 до 24 атомов углерода или линейную алкильную группу, содержащую от 11 до 24 атомов углерода, предпочтительно каждый R^1 независимо означает разветвленную алкильную группу, содержащую от 9 до 18 атомов углерода или линейную алкильную группу, содержащую от 11 до 18 атомов углерода, более предпочтительно каждый R^1 независимо выбран из группы, состоящей из 2-пропилгептила, 2-бутилоктила, 2-пентилнонила, 2-гексилдецила, н-додецила, н-тетрадецила, н-гексадецила, н-октадецила, изононила, изодецила, изо-тридецила и изо-пентадецила. Другие типичные отбеливающие системы описаны, например, в WO 2007/

087258, WO 2007/087244, WO 2007/087259, WO 2007/087242.

Гидротропы

Гидротропом является соединение, которое солюбилизирует гидрофобные соединения в водных растворах (или, наоборот, полярные вещества в неполярной среде). Обычно, гидротропы имеют и гидрофильный, и гидрофобный характер (так называемые амфифильные свойства, как известно, у поверхностно-активных веществ); однако молекулярная структура гидротропов не способствует спонтанной самоагрегации, смотри, например, обзор Hodgdon and Kaler (2007), Current Opinion in Colloid & Interface Science 12: 121-128. Гидротропы не проявляют критическую концентрацию, выше которой происходит самоагрегация, как обнаружено, для поверхностно-активных веществ и липидов, формирующих мицеллярные, ламеллярные или другие хорошо определяемые мезофазы. Вместо этого многие гидротропы показывают процесс агрегации непрерывного типа, когда размеры агрегатов растут по мере увеличения концентрации. Однако многие гидротропы изменяют фазовое поведение, стабильность и коллоидальные свойства систем, содержащих вещество полярного или неполярного характера, включая смеси воды, масла поверхностно-активных веществ и полимеров. Гидротропы классически используют в отраслях промышленности от фармацевтической, гигиенической, пищевой до технических применений. Применение гидротропов в композициях моющих средств позволяет, например, получать более концентрированные составы поверхностно-активных веществ (как в процессе компактирования жидких моющих средств удалением воды) без нежелательного явления, такого как разделение фаз или высокая вязкость.

Моющее средство может содержать 0-5% по массе, например, от около 0,5 до около 5%, или от около 3% до около 5% гидротропа. Неограничительные примеры гидротропов включают бензол сульфонат натрия, п-толуол сульфонаты натрия (STS), ксилол сульфонаты натрия (SXS), кумол сульфонаты натрия (SCS), цимол сульфонат натрия, аминоксиды, спирты и полигликольэфиры, гидроксинафтоат натрия, гидроксинафталин сульфонат натрия, этилгексил сульфат натрия и их комбинации.

Оттеночные агенты для тканей

Композиции моющего средства по изобретению могут также включать оттеночные агенты для тканей, такие как красители или пигменты, которые, когда входят в композиции моющих средств, могут осаждаться на ткани, когда указанная ткань находится в контакте со стиральной жидкостью, содержащей указанные композиции моющих средств, изменяя таким образом окраску указанной ткани путем поглощения/отражения видимого света. Флуоресцентные отбеливающие агенты испускают по меньшей мере какой-то видимый свет. Напротив, оттеночные агенты для тканей изменяют окраску поверхности, так как они поглощают по меньшей мере часть спектра видимого света. Подходящие оттеночные агенты для тканей включают красители и конъюгаты краситель-глина и могут также включать пигменты. Подходящие красители включают маломолекулярные красители и полимерные красители. Подходящие маломолекулярные красители включают маломолекулярные красители, выбранные из группы, состоящей из красителей, попадающих в классификации показателя цвета (C.I.), таких как прямой (субстантивный) синий, прямой красный, прямой фиолетовый, кислотный синий, кислотный красный, кислотный фиолетовый, основной синий, основной фиолетовый и основной красный или их смесей, например, как описано в WO 2005/03274, WO 2005/03275, WO 2005/03276 и EP 1876226 (приобщены к сему ссылкой). Композиция моющего средства предпочтительно содержит от около 0,00003 мас.% до около 0,2 мас.%, от около 0,00008 мас.% до около 0,05 мас.% или даже от около 0,0001

мас.% до около 0,04 мас.% оттеночного агента для тканей. Композиция может содержать от 0,0001 мас.% до 0,2 мас.% оттеночного агента для тканей, это особенно предпочтительно может быть, когда композиция находится в виде единственной дозы в мешочке. Подходящими оттеночными агентами являются также раскрытые, например,

5 в WO 2007/087257, WO 2007/087243.

Составы моющих средств

Гранулы фермента могут быть включены в гранулированное моющее средство, составленное, как описано в WO09/092699, EP1705241, EP1382668, WO07/001262, US6472364, WO04/074419 или WO09/102854. Другие применимые составы моющих

10 средств описаны в WO09/124162, WO09/124163, WO09/117340, WO09/117341, WO09/117342, WO09/072069, WO09/063355, WO09/132870, WO09/121757, WO09/112296, WO09/112298, WO09/103822, WO09/087033, WO09/050026, WO09/047125, WO09/047126, WO09/047127, WO09/047128, WO09/021784, WO09/010375, WO09/000605, WO09/122125, WO09/095645, WO09/040544, WO09/040545, WO09/024780, WO09/004295, WO09/004294, WO09/121725, WO09/115391, WO09/115392, WO09/074398, WO09/074403, WO09/068501, WO09/065770, WO09/021813, WO09/030632, WO09/015951, WO2011025615, WO2011016958, WO2011005803, WO2011005623, WO2011005730, WO2011005844, WO2011005904, WO2011005630, WO2011005830, WO2011005912, WO2011005905, WO2011005910, WO2011005813, WO2010135238, WO2010120863, WO2010108002, WO2010111365,

20 WO2010108000, WO2010107635, WO2010090915, WO2010033976, WO2010033746, WO2010033747, WO2010033897, WO2010033979, WO2010030540, WO2010030541, WO2010030539, WO2010024467, WO2010024469, WO2010024470, WO2010025161, WO2010014395, WO2010044905, WO2010145887, WO2010142503, WO2010122051, WO2010102861, WO2010099997, WO2010084039, WO2010076292, WO2010069742,

25 WO2010069718, WO2010069957, WO2010057784, WO2010054986, WO2010018043, WO2010003783, WO2010003792, WO2011023716, WO2010142539, WO2010118959, WO2010115813, WO2010105942, WO2010105961, WO2010105962, WO2010094356, WO2010084203, WO2010078979, WO2010072456, WO2010069905, WO2010076165, WO2010072603, WO2010066486, WO2010066631, WO2010066632, WO2010063689,

30 WO2010060821, WO2010049187, WO2010031607 или WO2010000636.

ПРИМЕРЫ

Пример 1

Типичным составом является Т-гранулят высокого усилия сдвига, как полученный, например, в примере 1 WO 2004/003188 (международная заявка № PCT/DK03/000456)

35 (содержащий фермент, Na-сульфат, целлюлозные волокна, карбонат кальция и связующее, например, сахарозу или декстрин) со следующим составом в сердцевине (% по массе непокрытого сухого гранулята):

- 2% по массе Na-тиосульфата или 2% по массе метионина,

- 5% по массе гептагидрата сульфата магния,

40 - 2% по массе дигидрата Na-цитрата,

- 0,5% по массе моногидрата лимонной кислоты (до pH в порции ферментного концентрата 4,5-5).

Указанные стабилизаторы предпочтительно добавляют к водному ферментному концентрату перед гранулированием.

45 После гранулирования и сушки 25% по массе (% по массе непокрытого сухого гранулята) Na-сульфатное покрытие наносят в условиях относительной влажности (около 50% по массе RH в отходящем воздухе) в псевдооживленном слое (например, как это делают в примере 4 WO 03/000456). Косметическую и уменьшающую

пылеобразование внешнюю тонкую пленку дополнительно наносят в псевдооживленном слое (например, PEG4000, каолин и TiO_2).

Остаточная активность на основе анализа характеристик стирки, то есть 50% остаточная активность показывает, что характеристики стирки после хранения соответствуют характеристикам нехранившегося моющего средства с 50% дозировкой фермента. После 1 недели хранения при 37°C и 70% по массе RH в содержащем отбеливатель моющем средстве остаточная активность обычно менее чем 10% по массе, если исключают одно из стабилизирующих средств, и обычно >75% по массе, если все четыре средства присутствуют. Характеристики стирки измеряют с помощью мини-стиральной машины (60 мл стирального раствора) с содержащим отбеливатель моющим средством, используя воду с жесткостью 15°dH, стирку при 40°C в течение 30 минут, дозировку моющего средства 5 г/л и измерительную отражательную способность (460 нм на спектрофотометре Zeiss) на образчиках на основе рисового крахмала (CS-28 от CFT, Holland)

Пример 2

Гранулят амилазы готовят со следующей композицией. Количества даны по отношению к сырому (непокрытому) грануляту. Гранулы получают гранулированием с высоким усилием сдвига и наносят покрытие в псевдооживленном слое.

Ингредиент	Типичное содержание (% мас./мас. от целой покрытой гранулы)
Сердцевина	
Целлюлозные волокна	8%
Углеводное связующее (например, декстрин и/или сахароза)	5%
Na_2SO_4	Добавить до 100% Около 70% (исключая покрытие)
CaCO_3 (необязательно)	0-5%
Na-тиосульфат или метионин	1,5%
Na-цитрат	1,5%
Лимонная кислота	0,4%
$\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	4%
Ферментный концентрат Stainzyme	1-3% (твердые вещества)
Покрытие	
Слой 1	
Na_2SO_4	20-30%
Титан	1%
Декстрин (необязательно)	0-1%
Слой 2	
Каолин	1%
PEG-4000	1%

Пример 3

Ферментные грануляты получали смешиванием фермента и стабилизаторов, как показано в таблице ниже, и гранулировали в смесителе. Солевое покрытие и пленочное покрытие наносили, как указано. Каждый гранулят затем добавляли к гранулированному отбеливающему моющему средству и хранили при 37°C, 70% относительной влажности. Испытуемыми ферментами были два варианта амилазы *Bacillus* (обозначены как амилаза X и Y соответственно). Количества даны как % по массе по отношению к массе сердцевин. Пленочное покрытие наносили в количестве 3% по массе сердцевин. Пленочное покрытие состояло из Sepifilm LPO30 (смесь гипромеллозы (HPMC) в качестве пленкообразующего полимера, микрокристаллической целлюлозы (МСС) и стеариновой кислоты).

Грануляты амилазы получали как Т-гранулят высокого усилия сдвига, как в примере 2 WO 2004/003188 (на основе водного концентрата амилазы, целлюлозных волокон и Na-сульфата в качестве наполнителя). После гранулирования и сушки Na-сульфатные покрытия наносили (из раствора Na-сульфата) в псевдоожиженном слое.

Стабильность при хранении гранулятов оценивали путем определения характеристик стирки после 3 дней и 7 дней хранения. Результаты показаны ниже (стабильность при хранении на основе характеристик стирки дана в % остаточной активности, как описано выше).

ID	Фермент	Стабилизаторы в сердцевине	Покрытие	Пленочное покрытие 3% Sepifilm	Остаточная характеристика стирки после хранения	
					3 дня	7 дней
A	Амилаза X	2% Na-тиосульфат 5% Mg-сульфат 7H ₂ O	40% Na-сульфат	да	60%	(<60%)
B	Амилаза X	2% цитрат 0,5% лимонная кислота 5% Mg-сульфат 7H ₂ O	30% Na-сульфат	да	-	40%
C	Амилаза X	2% цитрат 0,5% лимонная кислота	30% Na-сульфат	да	-	0%
D	Амилаза X	2% Na-тиосульфат 2% цитрат 0,5% лимонная кислота 5% Mg-сульфат 7H ₂ O	25% Na-сульфат	да	100%	100%
E	Амилаза Y	2% цистеин 2% цитрат 0,5% лимонная кислота 5% Mg-сульфат 7H ₂ O	25% Na-сульфат	да	100%	100%
F	Амилаза Y	2% Na-тиосульфат 2% цитрат 0,5% лимонная кислота 5% Mg-сульфат 7H ₂ O	25% Na-сульфат	да	100%	100%
G	Амилаза Y	2% метионин 2% цитрат 0,5% лимонная кислота 5% Mg-сульфат 7H ₂ O	25% Na-сульфат	нет	100%	100%
H	Амилаза Y	2% цитрат 0,5% лимонная кислота 5% Mg-сульфат 7H ₂ O	25% Na-сульфат	да		0%
I	Амилаза Y	2% Na-тиосульфат 2% цитрат 0,5% лимонная кислота 5% Mg-сульфат 7H ₂ O	нет	нет		2%
J	Амилаза Y	2% цистеин 2% цитрат 0,5% лимонная кислота 5% Mg-сульфат 7H ₂ O	нет	нет		8%
K	Амилаза Y	0,5 % метионин 2% цитрат 0,5% лимонная кислота 5% Mg-сульфат 7H ₂ O	25% Na-сульфат	нет		85%
L	Амилаза Y	0,5 % метионин 2% цитрат 0,5% лимонная кислота 5% Mg-сульфат 7H ₂ O	25% Na-сульфат 0,15% Fe-SO ₄ ·7H ₂ O	нет		100%

Результаты демонстрируют синергический эффект добавления восстановителя/антиоксиданта, многовалентного катиона, небольшого количества кислотного буфера и нанесения солевого покрытия. Так, сравнение результатов для гранулятов В и С показывает эффект добавления многовалентного катиона; сравнение результатов для гранулятов А и D показывает эффект добавления небольшого количества кислотного буфера; сравнение результатов для гранулятов В и D или сравнение G и H с E и F

показывает эффект добавления восстановителя/антиоксиданта, и сравнение результатов для гранулятов I и J с E и F показывает эффект добавления солевого покрытия. Гранулят G показывает, что очень хороший стабилизирующий эффект может быть достигнут также без пленочного покрытия. K и J показывают эффект добавления катализатора разложения пероксида к солевому покрытию.

Пример 4

Гранулят целлюлазы получали как Т-гранулят высокого усилия сдвига как в примере 2 WO 2004/003188 (на основе целлюлозных волокон и Na-сульфата в качестве наполнителя) и содержащий в сердцевине следующие стабилизаторы (% по массе непокритого сухого гранулята):

- 2% Na-тиосульфата,
- 5% гептагидрата сульфата магния,
- 2% дигидрата Na-цитрата,
- 0,5% моногидрата лимонной кислоты (до pH в порции ферментного концентрата 4,5-5).

Стабилизаторы добавляли к водному ферментному концентрату до гранулирования.

После гранулирования и сушки 27% по массе (% по массе сухого непокритого гранулята) покрытие Na-сульфат:TiO₂ 25:2 мас./мас. наносили (из раствора 25:2:73 Na-сульфат:TiO₂:вода) в псевдооживленном слое. Косметическую и уменьшающую пылеобразование внешнюю тонкую пленку дополнительно наносили в псевдооживленном слое (2,5% PEG4000:TiO₂ 1:1 мас./мас.).

Часть непокритого гранулята покрывали воском в смесителе с 8% расплавленного PEG4000 и 14% смеси TiO₂:карбонат кальция 1:3 мас./мас.

Пример 5 (ссылка)

Гранулят целлюлазы получали как Т-гранулят высокого усилия сдвига как в примере 2 WO 2004/003188 (на основе целлюлозных волокон и Na-сульфата в качестве наполнителя), без добавления стабилизаторов.

После гранулирования и сушки составляющее 27% по массе (% по массе сухого непокритого гранулята) покрытие Na-сульфат:TiO₂ 25:2 мас./мас. наносили (из раствора 25:2:73 Na-сульфат:TiO₂:вода) в псевдооживленном слое. Косметическую и уменьшающую пылеобразование внешнюю тонкую пленку дополнительно наносили в псевдооживленном слое (2,5% PEG4000:TiO₂ 1:1 мас./мас.).

Часть непокритого гранулята покрывали в смесителе 8% расплавленного PEG4000 и 14% смеси TiO₂:карбонат кальция 1:3.

Стабильность в содержащем отбеливатель моющем средстве 4 гранулятов из примера 4 и 5 испытывали в течение 8 недель при 37°C и 55% относительной влажности (остаточную активность определяли стандартным целлюлазным анализом):

ID	Стабилизаторы в сердцевине	Покрытие	% остаточная активность
Солевое покрытие из примера 4	да	Na-сульфат	70%
Восковое покрытие из примера 4	да	воск	3%
Солевое покрытие из примера 5	нет	Na-сульфат	28%
Восковое покрытие из примера 5	нет	воск	7%

Можно было наблюдать, что добавление стабилизаторов, как ни странно, снижает

стабильность покрытых воском гранул, тогда как добавление стабилизаторов к грануляту с солевым покрытием значительно усовершенствует его стабильность. Гранулят и со стабилизаторами, и с солевым покрытием заметно лучше, чем другие образцы.

Пример 6

Гранулят щелочной протеазы получали как Т-гранулят высокого усилия сдвига как в примере 2 WO 2004/003188 (на основе высушенной при распылении протеазы, целлюлозных волокон и Na-сульфата в качестве наполнителя) со следующими стабилизаторами в сердцевине (% по массе непокрытого сухого гранулята):

- 0,7% Na-тиосульфата,
- 5% гептагидрата сульфата магния,
- 2,1% дигидрата Na-цитрата,
- 0,5% моногидрата лимонной кислоты.

Стабилизаторы добавляли к жидкости для гранулирования (вода) перед гранулированием.

После гранулирования и сушки составляющее 27% по массе (% по массе сухого непокрытого гранулята) покрытие Na-сульфат:TiO₂:декстрин 25:1:1 мас./мас. наносили (из раствора 25:1:1:73 Na-сульфат:TiO₂:декстрин:вода) в псевдооживленном слое.

Косметическую и уменьшающую пылеобразование внешнюю тонкую пленку дополнительно наносили в псевдооживленном слое (2,0% PEG4000:TiO₂:каолин 4:3:3 мас./мас.).

Пример 7 (ссылка)

Гранулят щелочной протеазы получали как Т-гранулят высокого усилия сдвига, как в примере 2 WO 2004/003188 (на основе высушенной при распылении протеазы, целлюлозных волокон и Na-сульфата в качестве наполнителя), со следующими стабилизаторами в сердцевине (% по массе непокрытого сухого гранулята):

- 0,7% Na-тиосульфата.

Стабилизатор добавляли к жидкости для гранулирования (вода) перед гранулированием.

Непокрытый гранулят покрывали в смесителе с использованием 6% расплавленного PEG4000 и 14% смеси TiO₂:карбонат кальция 1:1.

Стабильность в содержащем отбеливатель моющем средстве 2 гранулятов из примера 6 и 7 испытывали в течение 2 недель при 37°C и 70% относительной влажности (остаточную активность определяли стандартным протеазным анализом):

ID	Стабилизаторы в сердцевине	Покрывание	% остаточная активность
Солевое покрытие из примера 6	да	Na-сульфат	91%
Восковое покрытие из примера 7	нет	воск	16%

Смесь стабилизатора с солевым покрытием значительно повышает стабильность при хранении протеазы.

Формула изобретения

1. Гранула для применения в порошковых моющих средствах, содержащая сердцевину и защитное покрытие, где:

- а) сердцевина содержит фермент, представляющий собой амилазу, протеазу, целлюлазу или липазу, и
- б) сердцевина содержит тиосульфат щелочного или щелочноземельного металла

или метионин в количестве 0,5-5% по массе по отношению к сердцевине, и

с) сердцевина содержит сульфат магния или сульфат цинка в количестве 0,1-15% по массе безводной соли по отношению к сердцевине, и

5 d) сердцевина содержит кислотный буфер, представляющий собой смесь лимонной кислоты и цитрата, в количестве 1-5% по массе по отношению к сердцевине, и

е) защитное покрытие содержит соль и один или более других материалов, выбранных из наполнителей, веществ, предотвращающих слипание, пигментов, красителей, пластификаторов, связующих, каолина, карбоната кальция и талька; причем солевое покрытие составляет до 10-50% по массе по отношению к сердцевине и солевое покрытие
10 содержит по меньшей мере 75% по массе сульфата натрия.

2. Гранула по п.1, где тиосульфат представляет собой Na-тиосульфат.

3. Гранула по п.1, где солевое покрытие составляет 10-30% по массе по отношению к сердцевине.

4. Гранула по п.1, которая дополнительно содержит дополнительное покрытие на
15 внешней стороне солевого покрытия, где дополнительное покрытие содержит пленкообразующий агент.

5. Гранула по п.4, где пленкообразующий агент представляет собой полиэтиленгликоль, гидроксипропил метил целлюлозу (HPMC или МНРС) или поливиниловый спирт (PVA).

20 6. Композиция гранулированного моющего средства, содержащая поверхностно-активное вещество и гранулу по любому из пп.1-5.

7. Композиция моющего средства по п.6, которая дополнительно содержит отбеливающую систему, содержащую источник H_2O_2 .

25

30

35

40

45