

(19)



(11)

EP 2 209 880 B1

(12)

EUROPÄISCHE PATENTSCHRIFT

(45) Veröffentlichungstag und Bekanntmachung des Hinweises auf die Patenterteilung:
18.01.2012 Patentblatt 2012/03

(51) Int Cl.:
C11D 3/20 ^(2006.01) **C11D 3/22** ^(2006.01)
C11D 3/37 ^(2006.01) **C11D 3/386** ^(2006.01)
C11D 3/39 ^(2006.01) **C11D 3/42** ^(2006.01)
C11D 3/50 ^(2006.01) **C11D 17/00** ^(2006.01)

(21) Anmeldenummer: **08852613.2**

(22) Anmeldetag: **14.11.2008**

(86) Internationale Anmeldenummer:
PCT/EP2008/065514

(87) Internationale Veröffentlichungsnummer:
WO 2009/065770 (28.05.2009 Gazette 2009/22)

(54) **GRANULAT EINES SENSITIVEN WASCH- ODER REINIGUNGSMITTELINHALTSSTOFFS**
 GRANULATE OF A SENSITIVE INGREDIENT OF A WASHING OR CLEANING AGENT
 GRANULAT D'UN INGRÉDIENT SENSIBLE D'UN AGENT DE LAVAGE OU DE NETTOYAGE

(84) Benannte Vertragsstaaten:
AT BE BG CH CY CZ DE DK EE ES FI FR GB GR HR HU IE IS IT LI LT LU LV MC MT NL NO PL PT RO SE SI SK TR

(30) Priorität: **21.11.2007 DE 102007056166**

(43) Veröffentlichungstag der Anmeldung:
28.07.2010 Patentblatt 2010/30

(73) Patentinhaber: **Henkel AG & Co. KGaA**
40589 Düsseldorf (DE)

(72) Erfinder:
 • **SCHMIEDEL, Peter**
40599 Düsseldorf (DE)
 • **RYBINSKI VON, Wolfgang**
40593 Düsseldorf (DE)

- **PADURSCHEL, Petra**
40699 Erkrath (DE)
- **SCHOLL, Elke**
40489 Düsseldorf (DE)
- **GOMOLKA, Stephan**
83022 Rosenheim (DE)
- **BESSLER, Cornelius**
40231 Düsseldorf (DE)
- **HÖLSKEN, Sören**
40589 Düsseldorf (DE)
- **GUCKENBIEHL, Bernhard**
50769 Köln (DE)

(56) Entgegenhaltungen:
EP-A- 0 723 006 WO-A-98/35010
DE-A1- 19 619 221 DE-A1-102006 018 780

EP 2 209 880 B1

Anmerkung: Innerhalb von neun Monaten nach Bekanntmachung des Hinweises auf die Erteilung des europäischen Patents im Europäischen Patentblatt kann jedermann nach Maßgabe der Ausführungsordnung beim Europäischen Patentamt gegen dieses Patent Einspruch einlegen. Der Einspruch gilt erst als eingelegt, wenn die Einspruchsgebühr entrichtet worden ist. (Art. 99(1) Europäisches Patentübereinkommen).

Beschreibung

[0001] Die vorliegende Anmeldung betrifft Granulate sensitiver Wasch- oder Reinigungsmittelinhaltsstoffe. Die vorliegende Erfindung betrifft ferner Verfahren zur Herstellung solcher Granulate, Wasch- und Reinigungsmittel, die solche Granulate enthalten, sowie die Verwendung geeigneter Komponenten zur Herstellung solcher Granulate.

[0002] Zur Konfektionierung sensitiver Wasch- oder Reinigungsmittelinhaltsstoffe, insbesondere von Enzymen in fester Form existiert ein umfangreicher Stand der Technik. Hierzu gehören Partikel oder besser, weil aus mehreren Inhaltsstoffen bestehend, Granulatkörner (Granula, Granalien), die in ihrer Summe die Konfektionierungsform des Granulats ergeben. Zur Herstellung von Wasch- und Reinigungsmitteln ist es üblich, verschiedenste Inhaltsstoffe in Form von Granulaten in entsprechende Mittel, zumeist feste Mittel, einzuarbeiten. Eine vergleichsweise neue Entwicklung besteht darin, auch flüssigen Wasch- und Reinigungsmitteln die empfindlichen Inhaltsstoffe in Form fester Granulate zuzusetzen. Im Stand der Technik sind Granulate oft für den Einsatz in Wasch- und Reinigungsmitteln beschrieben, wobei jedoch in den seltensten Fällen explizit flüssige Mittel adressiert sind. Zumeist werden allgemein Wasch- und Reinigungsmitteln genannt, ohne dass bewusst zwischen flüssigen und festen Mitteln unterschieden wird. Dies ist darauf zurückzuführen, dass flüssige und gelförmige Mittel erst seit wenigen Jahren intensiv entwickelt werden und in älteren Dokumenten des Stands der Technik praktisch immer von festen Mitteln ausgegangen worden ist. Für feste Mittel entwickelte Granulate eignen sich in der Regel jedoch nicht für die Einarbeitung in flüssige, insbesondere wasserhaltige Mittel, weil sie dort physikalisch nicht stabil sind und unter Einwirken des Lösungsmittels rasch desintegrieren.

[0003] Zur Stabilisierung von Enzymgranulaten oder Partikeln mit anderen Inhaltsstoffen geht aus dem Stand der Technik hervor, die Partikel zusätzlich mit einer Schutzschicht (Umüllung, Beschichtung, Coating) zu überziehen. Beispielsweise WO 00/29534 A1 offenbart die Herstellung von Granulaten, bei denen verschiedene Schichten auf einen inerten Kern oder Träger aufgebracht werden. Hierunter kann auch eine Enzymschicht sein, die obligatorisch nach außen durch eine oder mehrere Schutzschichten überdeckt wird. Als Schutzschichten für das Enzym werden hierin die Materialien Titandioxid, Methylcellulose (Methocel A15), Polyethylenglycol (PEG 600), Polyvinylalkohol (Elvanol 51-05) und ein spezielles nichtionisches Tensid (Neodol 23-6.5) offenbart. Der Beschreibung zufolge weisen diese Granulate hohe Stabilitätswerte und geringe Staubzahlen auf. Die Einsetzbarkeit in flüssigen, und wasserfreien oder überwiegend wasserfreien Mitteln wird zwar behauptet, aber nicht belegt. Eine Einsatzmöglichkeit für überwiegend wässrige Mittel wird nicht in Erwägung gezogen. PEG-haltige Beschichtungen für enzymhaltige Granulate gehen ferner aus WO 96/38527 A1 und WO 97/39116 A1 hervor.

[0004] Die Offenlegungsschrift DE 10 2006 018 780 offenbart Granulate eines sensitiven Wasch- oder Reinigungsmittelinhaltsstoffs, wobei auch Enzyme einen solchen Inhaltsstoff darstellen. Die hier beschriebenen Granulate sind den in der vorliegenden Anmeldung beschriebenen Granulaten ähnlich, unterscheiden sich aber in wesentlichen Merkmalen, die entscheidend sind für eine verbesserte Stabilität des Granulats in Wasch- und Reinigungsmitteln, insbesondere in flüssigen Wasch- und Reinigungsmitteln, nämlich in der Auswahl und Kombination der spezifischen Granulatkomponenten.

[0005] Die etablierten Methoden zur Konfektionierung von empfindlichen Inhaltsstoffen, insbesondere Enzymen, für den Einsatz in flüssigen oder gelförmigen, insbesondere wasserhaltigen Wasch- oder Reinigungsmitteln sind daher nicht zufriedenstellend: Entweder sind es flüssige und damit chemisch sehr anfällige Konfektionierungen, es muss auf einen Teil der ansonsten erwünschten Wirksubstanzen, insbesondere Bleichmittel verzichtet werden bzw. es handelt sich um physikalisch oder chemisch instabile Granulate, oder die Konfektionierungen sind nur durch aufwendige und damit teure Beschichtungssysteme stabil zu halten.

[0006] Vor diesem Hintergrund stellte sich die Aufgabe, eine verbesserte Konfektionierungsform, insbesondere verbesserte Granulate, zu entwickeln, bei denen sensitive Inhaltsstoffe, insbesondere Enzyme, bei der Lagerung in Wasch- und Reinigungsmitteln, insbesondere in flüssigen und ganz besonders in wasserhaltigen Wasch- und Reinigungsmitteln, gegen Inaktivierung, beispielsweise durch aggressive, insbesondere bleichende Inhaltsstoffe, hinreichend geschützt sind. Sie sollte vorteilhafterweise auch vergleichsweise preisgünstig umsetzbar sein.

[0007] Gegenstand der Erfindung ist ein Granulat eines sensitiven Wasch- oder Reinigungsmittelinhaltsstoffs umfassend einen Kern, der

- (a) den sensitiven Wasch- oder Reinigungsmittelinhaltsstoff,
- (b) ein partikuläres Trägermaterial und
- (c) PEG als Bindemittel umfasst,
- sowie eine Umhüllung, die
- (d) ein pH-sensitiv lösliches Polyacrylat und
- (e) 1,2-Propylenglycol umfasst.

[0008] In einer bevorzugten Ausführungsform ist ein solches Granulat dadurch gekennzeichnet, dass der Kern des Granulats

0,01-45 Gew.-% des sensitiven Wasch- oder Reinigungsmittelinhaltsstoffes,
 0,1-94 Gew.-% partikuläres Trägermaterial und
 1-20 Gew.-% PEG
 enthält.

5 **[0009]** Ein Stoff, der für mehrere dieser Komponenten in Frage kommt, wird nur einmal gezählt, so dass es sich in jedem Fall eines erfindungsgemäßen Granulats immer zumindest um eine Mischung der Komponenten (a) mit (b) und einer hiervon unterschiedlichen Komponente (c) handelt, die der Kern eines solchen Granulats umfasst. Die Erfindung besteht entsprechend darin, Granulate mit günstigen Eigenschaften dadurch zu erhalten, dass günstige Kombinationen der Komponenten (b) und (c) ausgewählt sind, diese vorteilhaft aufeinander abgestimmt werden und insbesondere vorteilhaft mit einer ganz bestimmten Umhüllung umfassend die Komponenten (d) und (e) kombiniert werden. Beim Hinzudosieren weiterer optionaler Komponenten oder unterschiedlich beschaffener Komponenten (a) (zum Beispiel Enzympräparationen mit unterschiedlichen Gesamtprotein- oder Wassergehalten) wird ein Optimum der jeweiligen Mengenverhältnisse experimentell ermittelt. Als Richtschnur zur Bestimmung vorteilhafter Stabilitätseigenschaften eines erfindungsgemäßen Granulats dient der nachstehend in der vorliegenden Anmeldung beschriebene Siebtest zur Bestimmung des Desintegrationsindex nach entsprechender Lagerung des erfindungsgemäßen Granulats.

10 **[0010]** Erfindungsgemäße Granulate zeichnen sich dadurch aus, dass sie in Wasch- oder Reinigungsmitteln, insbesondere auch in flüssigen oder gelförmigen und ganz besonders in wasserhaltigen flüssigen oder gelförmigen Wasch- oder Reinigungsmitteln, physikalisch besonders stabil sind und überdies einen wirksamen Schutz gegen andere Verbindungen darstellen. So werden, wie durch die Beispiele der vorliegenden Anmeldung belegt ist, die Aktivitäten der auf diese Weise granulierten Enzymkomponenten in ansonsten flüssigen Mitteln überraschend lange auf hohem Niveau gehalten. Insbesondere ergibt sich ein Schutz gegen in solchen Mitteln enthaltene Bleichmittel. Darüber hinaus zeigen sie bei der Anwendung in Wasch- und Reinigungsmitteln im Augenblick ihres Einsatzes ein gutes Zerfalls- und Auflösungsverhalten und ermöglichen eine schnelle Freisetzung der enthaltenen Stoffe, praktisch ohne auf dem Waschgut Rückstände zu hinterlassen. Außerdem sind sie vergleichsweise einfach herstellbar. Diese vorteilhaften Eigenschaften sind durch die spezifische Auswahl und Kombination der Granulatkomponenten bedingt. Daher werden gemäß der vorliegenden Erfindung Granulate erzeugt, die in DE 10 2006 018 780 nicht offenbart werden und die sich durch eine weiter verbesserte Stabilität auszeichnen im Vergleich mit Granulaten gemäß DE 10 2006 018 780. Dies ist ebenfalls durch die Beispiele der vorliegenden Anmeldung belegt.

20 **[0011]** Unter einem Granulat ist im Sinne der vorliegenden Erfindung eine feste Konfektionierungsform zu verstehen, bei der mehrere Inhaltsstoffe - in diesem Fall also als Granulatkern umfassend die Komponenten (a), (b), (c) und als Umhüllung umfassend die Komponenten (d) und (e) - nicht in Form eines Pulvers sondern in Form von diskreten Partikeln oder Granulatkörnern (Granalien, Granula) bereitgestellt werden. In ihrer Summe werden diese als Granulat bezeichnet. Granulate, insbesondere die Granulatkerne, weisen in der Regel keine harmonisch geometrische Form auf; ihre Oberfläche kann eher glatt, uneben oder sogar zackig sein. Die Masse ist in vielen Fällen mehr oder weniger porös. Bevorzugt handelt es sich um Granulate, deren Granulatkörner eine weitgehend einheitliche Größe und/oder annähernd Kugelgestalt aufweisen.

25 **[0012]** Unter einem sensitiven Wasch- oder Reinigungsmittelinhaltsstoff (a) ist im Sinne der vorliegenden Erfindung jede Verbindung zu verstehen, die im Rahmen einer Wasch- oder Reinigungsmittelrezeptur einen positiven und an sich wünschenswerten Beitrag zur Wasch beziehungsweise Reinigungsleistung des betreffenden Mittels leistet und die durch das Einwirken mindestens einer anderen Substanz derselben Rezeptur oder auch anderer einwirkender Stoffe (etwa aus der Luft oder dem Verpackungsmaterial) hinsichtlich ihrer Leistung beeinträchtigt werden kann. Bevorzugt werden unter einem sensitiven Wasch- oder Reinigungsmittelinhaltsstoff (a) im Sinne der vorliegenden Erfindung verstanden:

- 30 - Enzyme, die beispielsweise durch bleichende Inhaltsstoffe wenigstens zum Teil inaktiviert werden können;
- 35 - Duftstoffe oder Parfüms (beispielsweise Alkohole, Aldehyde, Ketone, Ester oder ungesättigte Verbindungen), die beispielsweise durch oxidierende Inhaltsstoffe in anders duftende oder nicht duftende Derivate überführt werden können, beispielsweise in die jeweiligen Carbonsäuren;
- 40 - optische Aufheller (beispielsweise Biphenylderivate mit kondensierten Doppelbindungen, Diaminostilbenderivate, Cumarinderivate, Thiazolinderivate etc.), die die Fluoreszenzfähigkeit verlieren können;
- 45 - Bleichaktivatoren, die durch vorzeitige, das heißt schon während der Lagerung stattfindende Reaktion mit dem Bleichmittel reagieren können, so dass die Mittel insgesamt an Bleichfähigkeit verlieren.

50 **[0013]** In einer bevorzugten Ausführungsform der Erfindung ist das Granulat daher dadurch gekennzeichnet, dass der sensitive Wasch- oder Reinigungsmittelinhaltsstoff (a) ein Parfüm, einen optischen Aufheller, einen Bleichaktivator, ein Enzym oder ein Enzymgemisch umfasst. Weiter bevorzugt ist das beziehungsweise mindestens ein Enzym eine Protease, Amylase, Cellulase, Lipase, Hemicellulase, Pectinase, Mannanase, Oxidase oder Perhydrolase.

55 **[0014]** Diese bevorzugten sensitiven Wasch- oder Reinigungsmittelinhaltsstoffe werden nachstehend noch detaillierter erläutert.

Duftstoffe

[0015] Duftstoffe werden Wasch- oder Reinigungsmitteln zugesetzt, um den ästhetischen Eindruck der Produkte zu verbessern und dem Verbraucher neben der Wasch- oder Reinigungsleistung ein visuell und sensorisch "typisches und unverwechselbares" Produkt zur Verfügung zu stellen. Insbesondere kann es erwünscht sein, dem Waschgut, beispielsweise dem Textil einen bestimmten Duft zu verleihen, der auch nach Beendigung des Waschvorgangs erhalten bleibt.

[0016] Als Duftstoffe können einzelne Riechstoffverbindungen, zum Beispiel die synthetischen Produkte vom Typ der Ester, Ether, Aldehyde, Ketone, Alkohole und Kohlenwasserstoffe verwendet werden. Riechstoffverbindungen vom Typ der Ester sind zum Beispiel Benzylacetat, Phenoxyethylisobutyrat, p-tert.-Butylcyclohexylacetat, Linalylacetat, Dimethylbenzyl-carbonylacetat, Phenylethylacetat, Linalylbenzoat, Benzylformiat, Ethylmethylphenyl-glycinat, Allylcyclohexylpropionat, Styrallylpropionat und Benzylsalicylat. Zu den Ethern zählen beispielsweise Benzylethylether, zu den Aldehyden zum Beispiel die linearen Alkanale mit 8-18 C-Atomen, Citral, Citronellal, Citronellyloxyacetaldehyd, Cyclamenaldehyd, Hydroxycitronellal, Lilial und Bourgeonal, zu den Ketonen zum Beispiel die Jonone, α -Isomethylionon und Methylcedrylketon, zu den Alkoholen Anethol, Citronellol, Eugenol, Geraniol, Linalool, Phenylethylalkohol und Terpeneol, zu den Kohlenwasserstoffen gehören hauptsächlich die Terpene wie Limonen und Pinen. Bevorzugt werden auch Mischungen verschiedener Riechstoffe verwendet, die gemeinsam eine ansprechende Duftnote erzeugen. Solche Duftstoffe können auch natürliche Riechstoffgemische enthalten, wie sie aus pflanzlichen Quellen zugänglich sind, zum Beispiel Pine-, Citrus-, Jasmin-, Patchouly-, Rosen- oder Ylang-Ylang-Öl. Ebenfalls geeignet sind Muskateller, Salbeiöl, Kamillenöl, Nelkenöl, Melissenöl, Minzöl, Zimtblätteröl, Lindenblütenöl, Wacholderbeeröl, Vetiveröl, Olibanumöl, Galbanumöl und Labdanumöl sowie Orangenblütenöl, Neroliol, Orangenschalenöl und Sandelholzöl. Üblicherweise liegt der Gehalt von Wasch- oder Reinigungsmitteln an Duftstoffen bei bis zu 2 Gew.-% der gesamten Formulierung. Bei der Konzipierung erfindungsgemäßer Granulate, die für den Einsatz in Wasch- und Reinigungsmitteln vorgesehen sind, ist dies entsprechend zu berücksichtigen.

Optische Aufheller

[0017] Diese insbesondere für Textilwaschmittel etablierte Klasse von Inhaltsstoffen führt zu einem als positiv empfundenen visuellen Eindruck von dem gereinigten Waschgut. Hierfür sind beispielsweise Biphenylderivate mit kondensierten Doppelbindungen, Diaminostilbenderivate, Cumarinderivate, Thiazolinderivate, Benzoxazol-Derivate oder Pyrazolin-Derivate geeignet. Bevorzugte Ausführungsformen dieses Erfindungsaspekts sind Derivate der Diaminostilbendisulfonsäure beziehungsweise deren Alkalimetallsalze. Geeignet sind zum Beispiel Salze der 4,4'-Bis(2-anilino-4-morpholino-1,3,5-triazinyl-6-amino)stilben-2,2'-disulfonsäure oder gleichartig aufgebaute Verbindungen, die anstelle der Morpholino-Gruppe eine Diethanolaminogruppe, eine Methylaminogruppe, eine Anilino-Gruppe oder eine 2-Methoxyethylaminogruppe tragen. Weiterhin können Aufheller vom Typ der substituierten Diphenylstyryle anwesend sein, zum Beispiel die Alkalisalze des 4,4'-Bis(2-sulfostryl)-diphenyls, 4,4'-Bis(4-chlor-3-sulfostryl)-diphenyls, oder 4-(4-Chlorstryryl)-4'-(2-sulfostryl)-diphenyls. Auch Gemische der vorgenannten Aufheller können verwendet werden. Besonders geeignet sind Mischungen aus optischen Aufhellern aus einem Distyryl-Biphenyl-Derivat und einem Stilbentriazin-Derivat. Diese Aufhellertypen können in beliebigen Mischungsverhältnissen zueinander eingesetzt werden. Derartige Aufheller sind beispielsweise unter dem Handelsnamen Tinopal von der Fa. Ciba erhältlich.

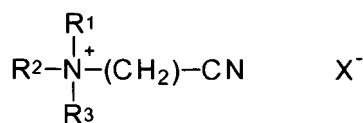
Bleichaktivatoren

[0018] Um beim Waschen bei Temperaturen von 60°C und darunter, und insbesondere bei der Wäschevorbehandlung, eine gute Bleichwirkung zu erreichen, können Waschmittel auch Bleichaktivatoren enthalten. Aufgrund deren Reaktivität ist es im Rahmen der vorliegenden Erfindung angezeigt, auch diese Inhaltsstoffe in Form erfindungsgemäßer Granulate zu konfektionieren.

[0019] Solche Bleichaktivatoren sind beispielsweise Verbindungen, die unter Perhydrolysebedingungen aliphatische Peroxocarbonsäuren mit vorzugsweise 1 bis 10 C-Atomen, insbesondere 2 bis 4 C-Atomen, und/oder gegebenenfalls substituierte Perbenzoesäure ergeben. Geeignet sind Substanzen, die O- und/oder N-Acylgruppen der genannten C-Atomzahl und/oder gegebenenfalls substituierte Benzoylgruppen tragen. Bevorzugt sind mehrfach acylierte Alkylendiamine, insbesondere Tetraacetylethylendiamin (TAED), acylierte Triazinderivate, insbesondere 1,5-Diacetyl-2,4-dioxohexahydro-1,3,5-triazin (DADHT), acylierte Glykolurile, insbesondere Tetraacetylglykoluril (TAGU), N-Acylimide, insbesondere N-Nonanoylsuccinimid (NOSI), acylierte Phenolsulfonate, insbesondere n-Nonanoyl- oder Isononanoyloxybenzolsulfonat (n- bzw. iso-NOBS), Carbonsäureanhydride, insbesondere Phthalsäureanhydrid, acylierte mehrwertige Alkohole, insbesondere Triacetin, Ethylenglykoldiacetat und 2,5-Diacetoxy-2,5-dihydrofuran, n-Methyl-Morpholinium-Acetonitril-Methylsulfat (MMA) sowie acetyliertes Sorbitol und Mannitol beziehungsweise deren Mischungen (SORMAN), acylierte Zuckerderivate, insbesondere Pentaacetylglukose (PAG), Pentaacetylfruktose, Tetraacetylxylose und Octaacetyllactose sowie acetyliertes, gegebenenfalls N-alkyliertes Glucamin und Gluconolacton, und/oder N-acylierte Lacta-

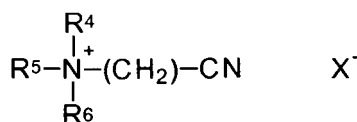
me, beispielsweise N-Benzoylcaprolactam. Hydrophil substituierte Acylacetale und Acyllactame werden ebenfalls bevorzugt eingesetzt. Auch Kombinationen konventioneller Bleichaktivatoren können eingesetzt werden.

[0020] Weitere im Rahmen der vorliegenden Anmeldung bevorzugt eingesetzte Bleichaktivatoren sind Verbindungen aus der Gruppe der kationischen Nitrile, insbesondere kationische Nitrile der Formel



in der R¹ für -H, -CH₃, einen C₂₋₂₄-Alkyl- oder -Alkenylrest, einen substituierten C₂₋₂₄-Alkyl- oder -Alkenylrest mit mindestens einem Substituenten aus der Gruppe -Cl, -Br, -OH, -NH₂, -CN, einen Alkyl- oder Alkenylarylrest mit einer C₁₋₂₄-Alkylgruppe, oder für einen substituierten Alkyl- oder Alkenylarylrest mit einer C₁₋₂₄-Alkylgruppe und mindestens einem weiteren Substituenten am aromatischen Ring steht, R² und R³ unabhängig voneinander ausgewählt sind aus -CH₂-CN, -CH₃, -CH₂-CH₃, -CH₂-CH₂-CH₃, -CH(CH₃)-CH₃, -CH₂-OH, -CH₂-CH₂-OH, -CH(OH)-CH₃, -CH₂-CH₂-CH₂-OH, -CH₂-CH(OH)-CH₃, -CH(OH)-CH₂-CH₃, -(CH₂CH₂-O)_nH mit n = 1, 2, 3, 4, 5 oder 6 und X ein Anion ist.

[0021] Besonders bevorzugt ist ein kationisches Nitril der Formel



[0022] in der R⁴, R⁵ und R⁶ unabhängig voneinander ausgewählt sind aus -CH₃, -CH₂-CH₃, -CH₂-CH(CH₃)-CH₃, -CH(CH₃)-CH₃, wobei R⁴ zusätzlich auch -H sein kann und X ein Anion ist, wobei vorzugsweise R⁵ = R⁶ = -CH₃ und insbesondere R⁴ = R⁵ = R⁶ = -CH₃ gilt und Verbindungen der Formeln (CH₃)₃N⁽⁺⁾CH₂-CN X⁻, (CH₃CH₂)₃N⁽⁺⁾CH₂-CN X⁻, (CH₃CH₂CH₂)₃N⁽⁺⁾CH₂-CN X⁻, (CH₃CH(CH₃))₃N⁽⁺⁾CH₂-CN X⁻, oder (HO-CH₂-CH₂)₃N⁽⁺⁾CH₂-CN X⁻ besonders bevorzugt sind, wobei aus der Gruppe dieser Substanzen wiederum das kationische Nitril der Formel (CH₃)₃N⁽⁺⁾CH₂-CN X⁻, in welcher X⁻ für ein Anion steht, das aus der Gruppe Chlorid, Bromid, Iodid, Hydrogensulfat, Methosulfat, p-Toluolsulfonat (Tosylat) oder Xylolsulfonat ausgewählt ist, besonders bevorzugt wird.

[0023] Erfindungsgemäß bevorzugt können zusätzlich zu den Bleichaktivatoren oder an deren Stelle auch Bleichkatalysatoren eingesetzt werden. Bei diesen Stoffen handelt es sich um bleichverstärkende Übergangsmetallsalze bzw. Übergangsmetallkomplexe wie beispielsweise Mn-, Fe-, Co-, Ru- oder Mo-Salenkomplexe oder -carbonylkomplexe. Auch Mn-, Fe-, Co-, Ru-, Mo-, Ti-, V- und Cu-Komplexe mit N-haltigen Tripod-Liganden sowie Co-, Fe-, Cu- und Ru-Amminkomplexe sind als Bleichkatalysatoren verwendbar.

[0024] Mit besonderem Vorzug werden Komplexe des Mangans in der Oxidationsstufe II, III, IV oder IV eingesetzt, die vorzugsweise einen oder mehrere makrocyclische(n) Ligand(en) mit den Donorfunktionen N, NR, PR, O und/oder S enthalten. Vorzugsweise werden Liganden eingesetzt, die Stickstoff-Donorfunktionen aufweisen. Dabei ist es besonders bevorzugt, Bleichkatalysator(en) in den erfindungsgemäßen Mitteln einzusetzen, welche als makromolekulare Liganden 1,4,7-Trimethyl-1,4,7-triazacyclononan (Me-TACN), 1,4,7-Triazacyclononan (TACN), 1,5,9-Trimethyl-1,5,9-triazacyclododecan (Me-TACD), 2-Methyl-1,4,7-trimethyl-1,4,7-triazacyclononan (Me/Me-TACN) und/oder 2-Methyl-1,4,7-triazacyclononan (Me/TACN) enthalten. Geeignete Mangankomplexe sind beispielsweise [Mn^{III}₂(μ-O)₁(μ-OAc)₂(TACN)₂](ClO₄)₂, [Mn^{III}Mn^{IV}(μ-O)₂(μ-OAc)₁(TACN)₂](BPh₄)₂, [Mn^{IV}₄(μ-O)₆(TACN)₄](ClO₄)₄, [Mn^{III}₂(μ-O)₁(μ-OAc)₂(Me-TACN)₂](ClO₄)₂, [Mn^{III}Mn^{IV}(μ-O)₁(μ-OAc)₂(Me-TACN)₂](ClO₄)₃, [Mn^{IV}₂(μ-O)₃(Me-TACN)₂](PF₆)₂ und [Mn^{IV}₂(μ-O)₃(Me/Me-TACN)₂](PF₆)₂ (OAc = OC(O)CH₃).

[0025] Bleichaktivatoren bzw. katalysatoren können im üblichen Mengenbereich von 0,01 bis 20 Gew.-%, vorzugsweise in Mengen von 0,1 bis 15 Gew.-%, insbesondere 1 Gew.-% bis 10 Gew.-%, bezogen auf die gesamte Wasch- oder Reinigungsmittelzusammensetzung, enthalten sein. In speziellen Fällen kann jedoch auch mehr Bleichaktivator eingesetzt werden. Bei der Konzipierung erfindungsgemäßer Granulate, die für den Einsatz in Wasch- und Reinigungsmitteln vorgesehen sind, ist dies entsprechend zu berücksichtigen und der Gehalt des Bleichaktivators im Granulat dementsprechend so zu erhöhen, dass eine solche Menge an Bleichaktivator in der späteren Wasch- oder Reinigungsmittelzusammensetzung zur Verfügung steht.

Enzyme

[0026] In bevorzugten Ausführungsformen der vorliegenden Erfindung handelt es sich um Granulate von Enzymen. Diese an sich etablierte Klasse von Inhaltsstoffen führt in Abhängigkeit von deren jeweiliger Spezifität zu einer entsprechenden Verbesserung der Reinigungsleistung der betreffenden Mittel. Diese Enzyme sind im Prinzip natürlichen Ursprungs; ausgehend von den natürlichen Molekülen stehen für den Einsatz in Wasch- oder Reinigungsmitteln aber oftmals verbesserte Varianten zur Verfügung, die entsprechend bevorzugt eingesetzt werden.

[0027] Komponente (a) umfasst daher eines oder mehrere hydrolytische Enzyme und/oder Oxidoreduktasen, bevorzugt Proteasen, Amylasen, insbesondere α -Amylasen, Cellulasen, Lipasen, Hemicellulasen, insbesondere Pectinasen, Mannanasen, β -Glucanasen, Oxidasen, Katalasen, Peroxidasen, Laccasen, Perhydrolasen oder Mischungen hiervon, hierunter ebenfalls bevorzugt oxidationsstabilisierte Enzyme der jeweiligen Enzymart. Besonders bevorzugte Ausführungsformen dieses Gegenstands bilden solche Enzymgranulate, wobei es sich bei dem Enzym um eines oder eine Mischung der folgenden Enzyme handelt: Protease, Amylase, Cellulase, Lipase, Hemicellulase, Pectinase, Mannanase, Oxidase und Perhydrolase, vorzugsweise um ein oxidationsstabilisiertes Enzym der jeweiligen Enzymart. Oxidationsstabilisierte Enzyme sind bevorzugt solche, die gegenüber einer Oxidation stabilisiert worden sind, beispielsweise durch Mutagenese, insbesondere Punktmutagenese, und daher unter oxidativen Bedingungen länger katalytisch aktiv sind als das nicht stabilisierte Vorläufer-Enzym, aus dem es erzeugt wurde.

[0028] Beispiele für Proteasen sind solche vom Subtilisin-Typ wie die Subtilisine BPN' und Carlsberg, die Protease PB92, die Subtilisine 147 und 309, die Alkalische Protease aus *Bacillus lentus*, Subtilisin DY und die den Subtilasen, nicht mehr jedoch den Subtilisinen im engeren Sinne zuzuordnenden Enzyme Thermitase, Proteinase K und die Proteasen TW3 und TW7, sowie deren für den Einsatz in Wasch- oder Reinigungsmitteln verbesserte Weiterentwicklungen. Beispiele für Amylasen sind die α -Amylasen aus *Bacillus licheniformis*, aus *B. amyloliquefaciens* oder aus *B. stearothermophilus* sowie deren für den Einsatz in Wasch- oder Reinigungsmitteln verbesserte Weiterentwicklungen. Desweiteren sind für diesen Zweck die α -Amylase aus *Bacillus sp. A 7-7* (DSM 12368) und die Cyclodextrin-Glucanotransferase (CGTase) aus *B. agaradherens* (DSM 9948) hervorzuheben. Erfindungsgemäße Granulate können Lipasen oder Cutinasen, insbesondere wegen ihrer Triglycerid-spaltenden Aktivitäten enthalten, aber auch, um aus geeigneten Vorstufen in situ Persäuren zu erzeugen. Hierzu gehören beispielsweise die ursprünglich aus *Humicola lanuginosa* (*Thermomyces lanuginosus*) erhältlichen, beziehungsweise weiterentwickelten Lipasen, insbesondere solche mit dem Aminosäureaustausch D96L. Erfindungsgemäße Granulate können, insbesondere wenn sie für die Behandlung von Textilien gedacht sind, Cellulasen bzw. Endoglucanasen (EG) enthalten, je nach Zweck als reine Enzyme, als Enzympräparationen oder in Form von Mischungen, in denen sich die einzelnen Komponenten vorteilhafterweise hinsichtlich ihrer verschiedenen Leistungsaspekte ergänzen. Zu diesen Leistungsaspekten zählen insbesondere Beiträge zur Primärwaschleistung, zur Sekundärwaschleistung des Mittels (Antiredepositionswirkung oder Vergrauungsinhibition) und Avivage (Gewebewirkung), bis hin zum Ausüben eines "stone washed"-Effekts. Eine Beispiele für erfindungsgemäß zu konfektionierenden Cellulasen basieren auf der 50 kD-EG, beziehungsweise der 43 kD-EG aus *Humicola insolens*, insbesondere *Uhmicola insolens* DSM 1800. Weiterhin einsetzbar sind beispielsweise die 20 kD-EG aus *Melanocarpus* sowie die Cellulasen aus *Bacillus sp. CBS 670.93* und *CBS 669.93*. Erfindungsgemäße Granulate können, insbesondere zur Entfernung bestimmter Problemanschmutzungen, weitere Enzyme enthalten, die unter dem Begriff Hemicellulasen zusammengefaßt werden. Hierzu gehören beispielsweise Mannanasen, Xanthanlyasen, Pektinlyasen (=Pektinasen), Pektinesterasen, Pektatlyasen, Xyloglucanasen (=Xylanasen), Pullulanasen und β -Glucanasen. Erfindungsgemäß besonders bevorzugte Hemicellulasen sind Mannanasen.

[0029] Zur Erhöhung der bleichenden Wirkung können erfindungsgemäße Granulate auch Oxidoreduktasen, beispielsweise Oxidasen, Oxygenasen, Katalasen (die bei niedrigen H_2O_2 -Konzentrationen als Peroxidase reagieren), Peroxidasen, wie Halo-, Chloro-, Bromo-, Lignin-, Glucose- oder Manganperoxidasen, Dioxygenasen oder Laccasen (Phenoloxidasen, Polyphenoloxidasen) enthalten. Ferner können erfindungsgemäße Granulate Perhydrolasen enthalten. Als vorteilhaft einsetzbare Beispiele für eine enzymatische Perhydrolyse wird auf die Anmeldungen WO 98/45398 A1, WO 2005/056782 A2 sowie WO 2004/058961 A1 verwiesen. Der sensitive Wasch- oder Reinigungsmittelinhaltsstoff ist in einer Konzentration von 0,01-45 Gew.-%, und zunehmend bevorzugt von 0,1-40 Gew.-%, von 0,5-35 Gew.-% und von 0,75-30 Gew.-% in dem Kern eines erfindungsgemäßen Granulats vorhanden. Für eine Enzympräparation ist diese Angabe bezogen auf den Anteil an Trockensubstanz des reinen Enzyms. Die Proteinkonzentration (also auch diejenige eines erfindungsgemäß zu konfektionierenden Enzyms) kann mit Hilfe bekannter Methoden, zum Beispiel dem BCA-Verfahren (Bicinchoninsäure; 2,2'-Bichinoly-4,4'-dicarbonsäure) oder dem Biuret-Verfahren (A. G. Gornall, C. S. Bardawill und M.M. David, *J. Biol. Chem.*, 177 (1948), S. 751-766) bestimmt werden.

[0030] Erfindungskennzeichnend ist es ferner, dass der sensitive Wasch- oder Reinigungsmittelinhaltsstoff zusammen mit den Komponenten (b) und (c) zu einem weitgehend einheitlichen Granulat verarbeitet wird.

[0031] Unter einem partikulären Trägermaterial (b) im Sinne der vorliegenden Erfindung ist ein bei Raumtemperatur festes, vor der Einarbeitung in erfindungsgemäße Granulate pulver- oder partikelförmiges Material zu verstehen, das chemisch so weit inert ist, dass es unter den Herstellungs-, Verarbeitungs- und Lagerbedingungen des Granulats mit

keinem anderen der Inhaltsstoffe des Granulats oder Mittels in einem die Gesamtwirksamkeit der Granulate beeinträchtigenden Ausmaß reagiert. Aufgrund seiner Struktur vermag es Flüssigkeiten oder gelförmige oder pastöse Substanzen zu einem gewissen Anteil physikalisch an seine Oberflächen zu binden, so dass es im Zusammenhang mit der vorliegenden Erfindung auch als Adsorbens bezeichnet werden kann.

[0032] Hierzu gehören anorganische Substanzen wie beispielsweise Tone, Silikate oder Sulfate, insbesondere Talkum, Kieselsäure, Metalloxide, insbesondere Aluminiumoxide, Silikate, insbesondere Schichtsilikate, Natriumaluminiumsilikate, Bentonite und/oder Alumosilikate (Zeolith) und/oder Titandioxid. Hierzu gehören auch organische Verbindungen, insbesondere organische Polymere, wie beispielsweise Polyvinylalkohol (PVA) insbesondere zumindest teilweise hydrolysiertes PVA. Besonders vorteilhaft ist es, wenn das partikuläre Trägermaterial (b) einen zusätzlichen Nutzen erfüllt, beispielsweise eine Builderfunktion oder eine Funktion als Desintegrationshilfsmittel beim Einsatz des Wasch- beziehungsweise Reinigungsmittels, welches ein erfindungsgemäßes Granulat enthält. Bevorzugt handelt es sich bei dem partikulären Trägermaterial (b) um eine Form von Stärke, derivatisierte Stärke, Cellulose oder derivatisierte Cellulose oder Kombinationen hiervon. Ebenfalls bevorzugt ist ein erfindungsgemäßes Granulat dadurch gekennzeichnet, dass es sich bei dem partikulären Trägermaterial um Mehl, insbesondere Weizenmehl, Weizenstärke, Maisstärke, Kartoffelstärke oder Kombinationen hiervon handelt.

[0033] Das partikuläre Trägermaterial ist in einer Konzentration von 0,1-94 Gew.-% und zunehmend bevorzugt von 2-90 Gew.-%, 5-85 Gew.-%, 10-82 Gew.-% und 20-80 Gew.-% in dem Kern eines erfindungsgemäßen Granulats vorhanden.

[0034] Wie vorstehend bereits erwähnt ist es besonders vorteilhaft, dass diese Verbindungen ergänzend als Desintegrationshilfsmittel (Löslichkeitsverbesserer) wirken und somit die Löslichkeit der Granulate in dem Moment verbessern, in dem die Granulate tatsächlich auch desintegrieren sollen, nämlich im Augenblick der Anwendung des sie enthaltenden Mittels. Denn Wasch- und Reinigungsmittel werden im allgemeinen in verdünnter Form eingesetzt, das heißt einer wässrigen Waschflotte zugesetzt. In diesem Moment der starken Verdünnung mit Wasser und ggf. einer Änderung des pH-Wertes wird die Umhüllung (das Coating) permeabel, und es diffundiert Wasser in die Granulate, welche daraufhin aufplatzen und ihren Inhaltsstoff freisetzen, so dass dieser zur Wirkung kommen kann. Hierdurch verkürzen sich die Zerfallszeiten der Granulatpartikel.

[0035] Solche Stoffe, die aufgrund ihrer Wirkung auch als Sprengmittel bezeichnet werden, vergrößern bei Wasserzutritt ihr Volumen, wobei einerseits das Eigenvolumen vergrößert (Quellung), andererseits auch über die Freisetzung von Gasen ein Druck erzeugt werden kann, der die Granulatpartikel in kleinere Partikel zerfallen lässt. Bekannte Desintegrationshilfsmittel sind beispielsweise auch Carbonat/Citronensäure-Systeme, wobei auch andere organische Säuren eingesetzt werden können.

[0036] Durch die optionale Zugabe von weiteren Löslichkeitsverbesserern kann dieser Desintegrationsprozess noch weiter verbessert werden. Solche weiteren Löslichkeitsverbesserer sind in einem Gewichtsanteil von 0-50 Gew.-% bezogen auf das Granulat in einem erfindungsgemäßen Granulat vorhanden. Vorzugsweise sind sie aus folgender Gruppe ausgewählt: wasserlösliche anorganische Salze, Monosaccharide, vorzugsweise Glucose, Oligosaccharide, organische Polymere, vorzugsweise quervernetzte Polyvinylpyrrolidone oder quervernetzte Polyacrylate. Als Beispiel für ein geeignetes quervernetztes Polyvinylpyrrolidon sei das quervernetzte Polyvinylpyrrolidon Collidon CL (Handelsprodukt der Fa. BASF, Ludwigshafen). Weitere Beispiele für erfindungsgemäß verwendbare organische Polymere sind die Methacrylsäure-Ethylacrylat-Copolymere Eudragit L100 (Fa. Degussa, Frankfurt/Main) und Collicoat MEA (BASF). Auch (gegebenenfalls modifizierte) Naturstoffe wie Cellulose und Stärke und ihre Derivate, Alginate oder Casein-Derivate sind als weitere quellende Löslichkeitsverbesserer geeignet.

[0037] Als bevorzugte Desintegrationsmittel werden im Rahmen der vorliegenden Erfindung Desintegrationsmittel auf Cellulosebasis eingesetzt, die gleichzeitig als partikuläres Trägermaterial fungieren.

[0038] Es kann auf diese Weise auch eine zeitliche Regulation der Freisetzung unterschiedlicher Inhaltsstoffe in einem Wasch- oder Reinigungsmittel erfolgen, welches ein erfindungsgemäßes Granulat enthält, beispielsweise derart, dass der granulierten Inhaltsstoff erst etwas später als ein oder mehrere andere Inhaltsstoffe des Mittels in Lösung geht. Insbesondere ist es möglich, dass granulierten Enzyme gegenüber einem in dem Mittel enthaltenen Bleichmittel zeitverzögert zur Wirkung kommen, so dass ein Teil des Bleichmittels bereits in der Waschflotte reagiert hat und das Enzym nicht mehr so stark beeinträchtigt. Selbstverständlich kann auch das Bleichmittel oder der Bleichaktivator in analoger Weise zeitverzögert zur Wirkung gebracht werden.

[0039] Als Bindemittel für die erfindungsgemäßen Granulate wird Polyethylenglykol (PEG) eingesetzt. Überraschenderweise und entgegen allen Lehren aus dem Stand der Technik wurde festgestellt, dass PEG in einem erfindungsgemäßen Granulat, d.h. unter Beachtung der Kombinationsmöglichkeiten mit den Komponenten (a), (b), (d) und (e), insbesondere der Kombination mit den Komponenten (a) und (b), der Kombination mit der Komponente (b) alleine und der Kombination mit den Komponenten (d) und (e) besonders vorteilhaft als Bindemittel eingesetzt werden kann, obwohl es im Stand der Technik als nicht besonders vorteilhaftes Bindemittel für Granulate beschrieben ist. Insbesondere die Kombination mit den Komponenten (d) und (e) bewirkt eine vorteilhafte Eignung von PEG als Bindemittel. Insbesondere führt die Lehre der Offenlegungsschrift DE 10 2006 018 780 von dieser Erkenntnis weg. Entgegen dieser Auffassung

ist PEG als Bindemittel in einem erfindungsgemäßen Granulat herausragend geeignet, d.h. die erfindungsgemäßen Granulate weisen mit PEG als Bindemittel die gewünschten vorteilhaften Eigenschaften auf, insbesondere sind sie in erfindungsgemäßen Wasch- und Reinigungsmitteln stabiler. Hinsichtlich der erhaltenen Granulate ist somit wesentlich, welche Kombinationen von Inhaltsstoffen eingesetzt sind, insbesondere welche Kombinationen der Komponenten (b) und (c) verwendet werden. Besonders vorteilhafte Granulate werden erhalten, wenn ein oder mehrere Stärke- bzw. Stärkederivate als partikuläres Trägermaterial (b) mit PEG als Bindemittel (c) kombiniert werden.

[0040] PEG als Bindemittel ist in einer Konzentration von 1-20 Gew.-%, bevorzugt 2-15 Gew.-% in dem Kern eines erfindungsgemäßen Granulats vorhanden.

[0041] In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform der Erfindung ist das Granulat dadurch gekennzeichnet, dass der sensitive Wasch- oder Reinigungsmittelinhaltsstoff (a) ein Enzym oder ein Enzymgemisch ist und das Enzym oder das Enzymgemisch zusammen mit einer Verbindung vorliegt, die eine enzymstabilisierende Wirkung aufweist.

[0042] Solche Verbindungen, in der vorliegenden Anmeldung auch als Enzymstabilisatoren bezeichnet, sind insbesondere in enzymhaltigen Granulaten als bevorzugte weitere Inhaltsstoffe enthalten. Sie dienen besonders während der Lagerung als Schutz gegen Schädigungen wie beispielsweise Inaktivierung, Denaturierung oder Zerfall etwa durch physikalische Einflüsse, Oxidation oder proteolytische Spaltung. Bei mikrobieller Gewinnung der Proteine und/oder Enzyme ist eine Inhibierung der Proteolyse besonders bevorzugt, insbesondere wenn auch die Mittel Proteasen enthalten. Bevorzugte erfindungsgemäße Granulate (oder Mittel; siehe unten) enthalten zu diesem Zweck Stabilisatoren.

[0043] Eine Gruppe von Stabilisatoren sind reversible Proteaseinhibitoren. Häufig werden hierfür Benzamidin-Hydrochlorid, Borax, Borsäuren, Boronsäuren oder deren Salze oder Ester eingesetzt, darunter vor allem Derivate mit aromatischen Gruppen, etwa ortho-, meta- oder para-substituierte Phenylboronsäuren, insbesondere 4-Formylphenyl-Boronsäure (4-FPBA), beziehungsweise die Salze oder Ester der genannten Verbindungen. 4-FPBA stellt diesbezüglich eine besonders bevorzugte Ausführungsform der Erfindung dar. Auch Peptidaldehyde, das heißt Oligopeptide mit reduziertem C-Terminus, insbesondere solche aus 2 bis 50 Monomeren werden zu diesem Zweck eingesetzt. Zu den peptidischen reversiblen Proteaseinhibitoren gehören unter anderem Ovomucoïd und Leupeptin. Auch spezifische, reversible Peptid-Inhibitoren für die Protease Subtilisin sowie Fusionsproteine aus Proteasen und spezifischen Peptid-Inhibitoren sind hierfür geeignet. Auch Phosphate eignen sich als Enzymstabilisatoren. Besonders bevorzugt einsetzbar sind diesbezüglich beispielsweise Dibutylphosphat und Diphenylphosphat. Solche Verbindungen sind ebenfalls reversible Proteaseinhibitoren und sind daher als Enzymstabilisatoren geeignet. Weitere Enzymstabilisatoren sind Aminoalkohole wie Mono-, Di-, Triethanol- und -Propanolamin und deren Mischungen, aliphatische Carbonsäuren bis zu C₁₂, wie beispielsweise Bernsteinsäure, andere Dicarbonsäuren oder Salze der genannten Säuren. Auch endgruppenverschlossene Fettsäureamidalkoxylate sind für diesen Zweck geeignet. Auch manche als Builder eingesetzte organische Säuren vermögen zusätzlich ein Enzym zu stabilisieren. Niedere aliphatische Alkohole, vor allem aber Polyole, wie beispielsweise Glycerin, Ethylenglykol, Propylenglykol, Sorbit oder Di-Glycerinphosphat sind weitere häufig eingesetzte Enzymstabilisatoren gegenüber physikalischen Einflüssen. Ebenso werden Calcium- und/oder Magnesiumsalze eingesetzt, wie beispielsweise Calciumacetat oder Calcium-Formiat. Polyamid-Oligomere oder polymere Verbindungen wie Lignin, wasserlösliche Vinyl-Copolymere oder Cellulose-Ether, Acryl-Polymere und/oder Polyamide stabilisieren die Enzym-Präparation unter anderem gegenüber physikalischen Einflüssen oder pH-Wert-Schwankungen. Polyamin-N-Oxid-enthaltende Polymere wirken gleichzeitig als Enzym-stabilisatoren und als Farbübertragungsinhibitoren. Andere polymere Stabilisatoren sind lineare C₈-C₁₈ Polyoxyalkylene. Auch Alkylpolyglycoside können die enzymatischen Komponenten des erfindungsgemäßen Mittels stabilisieren und vermögen vorzugsweise, diese zusätzlich in ihrer Leistung zu steigern. Vernetzte N-haltige Verbindungen erfüllen vorzugsweise eine Doppelfunktion als Soil-release-Agentien und als Enzym-Stabilisatoren. Hydrophobes, nichtionisches Polymer stabilisiert insbesondere eine gegebenenfalls enthaltene Cellulase. Reduktionsmittel und Antioxidantien erhöhen die Stabilität der Enzyme gegenüber oxidativem Zerfall; hierfür sind beispielsweise schwefelhaltige Reduktionsmittel geläufig, etwa Natrium-Sulfit und reduzierende Zucker.

[0044] Besonders bevorzugt werden Kombinationen von Stabilisatoren eingesetzt, beispielsweise aus Polyolen, Borsäure und/oder Borax, die Kombination von Borsäure oder Borat mit reduzierenden Salzen und Bernsteinsäure oder anderen Dicarbonsäuren oder die Kombination von Borsäure oder Borat mit Polyolen oder Polyaminverbindungen und mit reduzierenden Salzen. Die Wirkung von Peptid-Aldehyd-Stabilisatoren wird günstigerweise durch die Kombination mit Borsäure und/oder Borsäurederivaten und Polyolen gesteigert und noch weiter durch die zusätzliche Wirkung von zweiwertigen Kationen, wie zum Beispiel Calcium-Ionen. Auch Phosphat-Stabilisatoren können Teil einer Kombination von Stabilisatoren sein.

[0045] Weiterhin können auch aus der Enzymherstellung resultierende und nicht vollständig abgetrennte Fermentationsmedienbestandteile und/oder Begleitstoffe vorhanden sein, die auf das Enzym oder die Enzyme einen stabilisierenden Einfluss ausüben.

[0046] In einer weiter bevorzugten Ausführungsform der Erfindung ist das Granulat dadurch gekennzeichnet, dass es ferner eine oder mehrere als Puffersystem oder pH-Stellmittel wirkende Verbindung enthält. Besonders bevorzugt ist die als Puffersystem oder pH-Stellmittel wirkende Verbindung ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Carbonat, Hydroxid, Phosphat, Borat, Carbonsäuren bzw. deren Salze, insbesondere beispielsweise Citrat. Denn Granulate mit

diesen Komponenten zeichnen sich durch eine bemerkenswerte Stabilität und bei Einsatz im Rahmen einer Wasch- oder Reinigungsmittelrezeptur durch eine vortreffliche Löslichkeit unter Anwendungsbedingungen aus.

[0047] Wie vorstehend beschrieben weisen erfindungsgemäße Granulate eine Umhüllung (Beschichtung, Coating) auf. Die Begriffe Umhüllung, Beschichtung und Coating sind in der vorliegenden Anmeldung als Synonyme zu betrachten.

[0048] Diese Umhüllung dient insbesondere dem zusätzlichen Schutz der Inhaltsstoffe, kann aber auch andere Zwecke erfüllen, beispielsweise die Verzögerung der Freisetzung, die Verbesserung der Schüttguteigenschaften, zum Beispiel die Absenkung der Staubrate, die Erhöhung der Stabilität und/oder die Verbesserung des optischen Erscheinungsbilds. Erfindungsgemäße Granulate weisen eine Umhüllung auf, die ein pH-sensitiv lösliches Polyacrylat und 1,2-Propylen-glycol umfassen.

[0049] Das pH-sensitiv lösliche Polyacrylat ist dabei vorzugsweise Polyacrylat, Polymethacrylat oder Methacrylsäure-Ethylacrylat-Copolymer. Erfindungsgemäß besonders bevorzugte pH-sensitiv lösliche Polyacrylate werden unter dem Handelsnamen Eudragit® von dem Unternehmen Degussa (Frankfurt/Main) vertrieben. Konkret handelt es sich um ein Methacrylsäure-Ethyl-Acrylat-Copolymer (1:1), Handelsprodukt Eudragit® L 100-55. Denn wie aus den Beispielen zur vorliegenden Anmeldung hervorgeht, weisen solche erfindungsgemäßen Granulate verbesserte Stabilitätswerte auf. Konkret wurde in Beispiel 1 eine Beschichtung mit einem solchen Polyacrylat (Methacrylsäure-Ethyl-Acrylat-Copolymer (1:1)) durchgeführt, welches hervorragende Stabilitätswerte erbracht hat. Ebenso eignet sich hierfür das kommerziell erhältliche Polymer Kollicoat MEA des Unternehmens BASF. Erfindungsgemäß ebenfalls bevorzugt einsetzbar sind Kombinationen bzw. Mischungen von pH-sensitiv löslichen Polyacrylaten. Das pH-sensitiv lösliche Polyacrylat bzw. die Mischungen hiervon liegen von 1 bis 600 Gew.-% und zunehmend bevorzugt von 2 bis 500 Gew.-%, von 4 bis 400 Gew.-%, von 5 bis 300 Gew.-%, von 7 bis 200 Gew.-% und besonders bevorzugt von 10 bis 100 Gew.-% in dem dem Granulat vor bezogen auf den Granulatkern.

[0050] Ein pH-sensitives Polyacrylat weist unterschiedliche Eigenschaften, insbesondere eine unterschiedliche Löslichkeit, in Abhängigkeit des pH-Wertes auf. Die pH-Sensitivität der Polyacrylate fördert die Löslichkeit der Granulate in dem Moment, in dem die Granulate tatsächlich auch desintegrieren sollen, nämlich im Augenblick der Anwendung des sie enthaltenden Mittels. Denn Wasch- und Reinigungsmittel werden üblicherweise in verdünnter Form eingesetzt als eine wässrige Waschflotte. In diesem Moment der starken Verdünnung mit Wasser ändert sich der pH-Wert, was eine Änderung der Löslichkeit der Umhüllung bewirkt. Dies fördert die Freisetzung des Inhaltsstoffes bzw. der Inhaltsstoffe der Granulate, so dass dieser zur Wirkung kommen kann.

[0051] 1,2-Propylen-glycol dient als Weichmacher. Ferner trägt es zur Stabilität des erfindungsgemäßen Granulats bei. Optional kann ein erfindungsgemäßes Granulat zusätzlich einen oder mehrere weitere Weichmacher enthalten. Bevorzugt sind diese optionalen Weichmacher ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Triethylcitrat, Triacetin, weitere mehrfachfunktionelle Alkohole und Polyethylenglycol. Konkret wurde in Beispiel 1 eine Beschichtung erzeugt, die 1,2-Propylen-glycol als Weichmacher enthielt. Dies hat sich positiv auf die Verarbeitbarkeit und Stabilität des Materials und somit letztlich auf die vorteilhaften Eigenschaften des erhaltenen beschichteten Granulats ausgewirkt. Der Weichmacher bzw. die Mischungen hiervon liegen in einer Menge vor, die von 1 % bis 100% und zunehmend bevorzugt von 10% bis 90%, von 20% bis 80%, von 30% bis 70% und weiter bevorzugt von 40% bis 60% des vorhandenen Polyacrylats entspricht. Besonders bevorzugt beträgt die vorhandene Menge des Weichmachers 50% der Menge des vorhandenen pH-sensitiv löslichen Polyacrylats, so dass das Verhältnis von Weichmacher zu Polyacrylat besonders bevorzugt 1:2 ist.

[0052] Sofern es sich bei dem pH-sensitiv lösliche Polyacrylat und/oder dem Weichmacher um Mischungen handelt, beziehen sich die vorstehenden prozentualen Angaben auf das Polyacrylat-Gemisch bzw. das Weichmacher-Gemisch und nicht gesondert auf jede einzelne Substanz.

[0053] Unter Berücksichtigung der vorstehenden Angaben ist ein erfindungsgemäßes Granulat bevorzugt ferner derart ausgestaltet, dass die Umhüllung von 1,5 bis 900 Gew.-% und zunehmend bevorzugt von 3 bis 750 Gew.-%, von 6 bis 600 Gew.-%, von 7,5 bis 450 Gew.-%, von 10,5 bis 300 Gew.-% und besonders bevorzugt von 15 bis 150 Gew.-% des Granulatkerne beträgt. Ein solches Mengenverhältnis zwischen Umhüllung und Granulatkerne hat sich für die Stabilität des Granulats als besonders vorteilhaft herausgestellt. Diese Angabe bezieht sich auf das fertig konfektionierte Granulat. Im Augenblick der Herstellung können diese Werte noch geringfügig anders sein, weil Granulate auch nach ihrer Beschichtung üblicherweise noch einem Trocknungsschritt unterzogen werden. Hierbei verringert sich der Wasseranteil sowohl des Kerns als auch der Beschichtung, wodurch sich auch Unterschiede in der Relation der Wasseranteile zueinander ergeben können. Dies ist beispielsweise dann der Fall, wenn vergleichsweise verdünnte, das heißt besonders wasserhaltige Enzympräparationen in den Kern eingearbeitet worden sind oder wenn mit einer wässrigen Suspension eines an sich hydrophoben Beschichtungsmaterials beschichtet worden ist. Im letztgenannten Fall ist der Wassergehalt der schließlich erhaltenen Umhüllung deutlich niedriger als der des Kerns.

[0054] In einer bevorzugten Ausführungsform der Erfindung ist das erfindungsgemäße Granulat dadurch gekennzeichnet, dass die Umhüllung eine durchschnittliche Schichtdicke von mindestens 10 µm aufweist. Die Schichtdicke beträgt zunehmend bevorzugt mindestens 20 µm, 30 µm, 40 µm, 50 µm und 60 µm, sie kann aber auch 70 µm, 80 µm, 90 µm oder 100 µm betragen. Eine ausreichende durchschnittliche Mindestschichtdicke ist notwendig bzw. vorteilhaft für die Stabilität des Granulats.

[0055] Ein erfindungsgemäßes Granulat kann mehr als eine Umhüllung aufweisen. Daher ist es eine weitere bevorzugte Ausführungsform der Erfindung, dass das Granulat dadurch gekennzeichnet ist, dass es eine zweite Umhüllung aufweist. Darunter wird verstanden, dass beispielsweise mehrere Umhüllungen auf das Kernmaterial aufgebracht werden, die sich in ihrer Zusammensetzung unterscheiden können. Ebenso wird darunter der Sachverhalt verstanden, dass eine Umhüllung unterschiedliche Schichten aufweist, welche beispielsweise anhand ihrer unterschiedlichen Zusammensetzungen unterschieden werden können. Die Unterscheidung von Umhüllungen kann also beispielsweise anhand ihrer Zusammensetzung und/oder anhand ihres durchschnittlichen Abstands vom Granulatkern und/oder anhand ihres sequenziellen Aufbringens auf das Granulat erfolgen. Die vorab beschriebenen Schichtdicken und Mengenangaben beziehen sich dabei auf jede vorhandene Umhüllung, d.h. im Falle des Vorhandenseins von zwei oder mehr Umhüllungsschichten kann jede Schicht die angegebene Schichtdicke aufweisen bzw. in den angegebenen Mengen vorhanden sein.

[0056] In einer bevorzugten Ausführungsform der Erfindung ist das Granulat dadurch gekennzeichnet, dass die zweite Umhüllung mehr als 10 Gew.-% PEG enthält. Hierbei ist zu unterscheiden zwischen dem PEG-Anteil des Granulatkerns und dem PEG-Anteil der Umhüllung.

[0057] Im Folgenden werden weitere optionale Inhaltsstoffe der Granulatbeschichtung beschrieben. Hierbei wird nicht zwischen verschiedenen Umhüllungen unterschieden, das heißt jede Umhüllung kann diese Inhaltsstoffe enthalten.

[0058] Eine Umhüllung kann ferner einen oder mehrere Füllstoffe enthalten, ausgewählt aus der Gruppe der anorganischen Partikel, vorzugsweise Silicat, Kieselsäure, Titandioxid oder Aluminiumoxid, besonders bevorzugt Talkum. Solche Füllstoffe können beispielsweise dazu dienen, um die Plastizität der betreffenden Beschichtung und/oder der erhaltenen Partikel insgesamt zu beeinflussen, um ihre Diffusionsdichtigkeit zu verbessern oder um die Schüttdichte der Partikel zu regulieren. Weiterhin kann jede Umhüllung, d.h. auch eine zweite sowie jede weitere Umhüllung des Granulats Weichmacher enthalten, die ausgewählt sind aus der Gruppe: Triethylcitrat, Triacetin, mehrfachfunktionellen Alkohol, insbesondere 1,2-Propandiol, und Polyethylenglycol. Ferner kann die Umhüllung eines erfindungsgemäßen Granulats zusätzlich Farbpigmente enthalten, vorzugsweise Titandioxid. Farbpigmente dienen erfindungsgemäß der Verbesserung des optischen Erscheinungsbilds der Granulate und können sich auch insgesamt positiv auf die Plastizität des jeweiligen Materials auswirken. Ferner kann die Umhüllung eines erfindungsgemäßen Granulats zusätzlich eine oder mehrere als Antioxidans wirkende Verbindung enthalten. Im Zusammenhang mit der vorliegenden Erfindung, bei der sich insbesondere die Aufgabe gestellt hat, Inhaltsstoffe gegen Bleichmittel, das heißt gegen Oxidation, zu schützen, ist es sinnvoll und von der vorliegenden Anmeldung umfasst, diese Schutzfunktion der Granulate um einen zusätzlichen, über die Beschichtung ausgeübten Schutz zu ergänzen. Sie enthält deshalb vorteilhafterweise Antioxidantien. Antioxidantien sind dem Fachmann per se bekannt. So ist es beispielsweise geläufig, die Stabilität von Enzymen gegenüber oxidativem Zerfall durch schwefelhaltige Reduktionsmittel, Natriumsulfit und/oder reduzierende Zucker zu erhöhen. Weitere an dieser Stelle als geeignet zu nennende Verbindungen sind beispielsweise Ascorbinsäure, Tocopherol, Gallate, Thiosulfate substituierte Phenole, Hydrochinone, Brenzcatechine und aromatische Amine sowie organische Sulfide, Polysulfide, Dithiocarbamate, Phosphite, Phosphonate und Vitamin E.

[0059] Erfindungsgemäße Granulate weisen bevorzugt einem mittleren Partikel-Durchmesser von 100 bis 4.000 μm , vorzugsweise 200 bis 2.500 μm , besonders bevorzugt 400 bis 3.000 μm auf. Diese Größenbereiche haben sich als vorteilhaft herausgestellt, um im Augenblick des Einsatzes der betreffenden Mittel eine rasche Desintegration und Freisetzung der Inhaltsstoffe zu erzielen und zudem dem Produkt einen besonderen ästhetischen Eindruck zu verleihen. Zusätzlich ist es visuell ansprechender und zudem hinsichtlich der Handhabbarkeit und zur Erzielung eines gleichbleibenden Wirkungsprofils vorteilhaft, die Granulatpartikel in einer möglichst einheitlichen Größenverteilung vorzulegen, wobei je nach Herstellverfahren gewisse Schwankungsbreiten zu berücksichtigen sind. Die Größe der Partikel kann durch dem Fachmann bekannte Variationen der zur Herstellung der Partikel angewendeten Herstellverfahren reguliert werden. So sind solche durch Extrusion erhältlichen Granulate bevorzugt, bei denen 90% aller Partikel innerhalb eines Bereichs von $\pm 20\%$ der mittleren Größe vorliegen. Dies kann über die Düsenplatte gesteuert werden. Bei den über Wirbelschichtverfahren erhältlichen Granulaten sind solche bevorzugt, bei denen 90% aller Partikel innerhalb eines Bereichs von $\pm 50\%$ der mittleren Größe vorliegen. Dies kann wie letztlich auch für die Extrudate über Absieben gewährleistet werden.

[0060] Desintegrationsindex als Stabilitätsmaß erfindungsgemäßer Granulate

Unter Desintegration ist im Sinne der vorliegenden Erfindung der makroskopisch zu beobachtende Zerfall der Granulat Körnchen zu verstehen. Ein geringfügiges, die Aktivität der granulierten Inhaltsstoffe nicht wesentlich beeinträchtigendes eventuelles Aufquellen der Granulat Körnchen in einer stark wasserhaltigen Umgebung oder die Ablösung vereinzelter kleinerer Partikel ist hiermit nicht gemeint und kann bei erfindungsgemäßen Granulaten durchaus beobachtet werden. Ebenso steht es im Einklang mit der Erfindung, wenn ein leichter Abrieb auftritt, der gegebenenfalls in einer flüssigen oder gelförmigen Präparation, enthaltend die erfindungsgemäßen Partikel, als Schwebstoff zu beobachten ist und/oder zu einer leichten Trübung führt. Entscheidend ist, dass nach dem Zeitraum der betrachteten Lagerung noch von einem diskreten Granulat gesprochen werden kann, das sich mit bloßem Auge als eigene feste, partikuläre Phase insbesondere von der erfindungsgemäß als Referenz dienenden Natriumsulfat-/ Natriumcitratlösung unterscheiden lässt.

[0061] Unter Lagerung ist im Sinne des im folgenden beschriebenen Tests das Aufbewahren des betreffenden Ansatzes bei konstant 23°C für mindestens 24 h und zunehmend bevorzugt für mindestens 30 h, 36 h, 42 h, 48 h, 3 Tage, 4 Tage, 5 Tage, 6 Tage und am meisten bevorzugt für mindestens 7 Tage zu verstehen. Die Lagerung erfolgt in einem nach außen luftdicht verschlossenen, nicht evakuierten Gefäß, wobei das Volumen der Luftphase nicht das der Messflüssigkeit übersteigt. Die Lagerung erfolgt in einem wässrigen Puffersystem bestehend aus 16% Natriumsulfat und 3% Natriumcitrat, pH 5,0 ± 0,1 (Referenz).

[0062] Zur experimentellen Überprüfung, ob nach diesem Zeitraum (nach der Lagerung) erfindungsgemäß keine Desintegration erfolgt ist, wird die die Granulate enthaltende Flüssigkeit einem Siebttest unterzogen. Sie wird dafür quantitativ ohne Anlegen eines Drucks oder Vakuums über ein Sieb gegeben, das eine kleinere Maschenweite als das Granulat aufweist, so dass das Granulat durch das Sieb zurückgehalten wird. Beispielsweise kann die Maschenweite des Siebs 280 µm betragen. Das Sieb kann mit einer gleich zusammengesetzten Natriumsulfat-/Natriumcitratlösung gespült werden und wird schließlich mit destilliertem Wasser nachgespült. Eine Durchführung dieses Nachweises ist in Beispiel 5 beschrieben, wobei während der Inkubation zusätzlich bei niedriger Geschwindigkeit geschüttelt worden ist, was erfindungsgemäß nicht unbedingt nötig ist. Von einer erfindungsgemäßen Nicht-Desintegration wird dann gesprochen, wenn nach dem Trocknen des Siebrückstands mehr als 50 Gew.-% der ursprünglich eingewogenen Partikelmasse (vor Einrühren in die Lösung) auf dem Sieb zurückgeblieben sind. Zunehmend bevorzugt sind mehr als 60, 70, 80, 90 und ganz besonders bevorzugt mehr als 95% der ursprünglich eingewogenen Partikelmasse auf dem Sieb zurückgeblieben.

[0063] Der Desintegrationsindex ist für die betreffenden Partikel definiert als der Quotient aus der auf dem Sieb zurückgebliebenen Partikelmasse (Rückstand) und der ursprünglich eingewogenen Partikelmasse und wird angegeben als Gewichts-% Rückstand, wobei der Rückstand nach der vorstehend beschriebenen Lagerung der Partikel ermittelt wird. Der Zahlenwert des Desintegrationsindex ist demnach umso höher, je weniger Partikel während der Dauer der Lagerung desintegriert sind und nicht auf dem Sieb zurückgehalten werden. Eine erfindungsgemäße Nicht-Desintegration liegt dann vor, wenn der Desintegrationsindex mindestens 50% beträgt. Zunehmend bevorzugt beträgt der Desintegrationsindex 60, 70, 80, 90 und ganz besonders bevorzugt mehr als 95%.

[0064] Die erfindungsgemäße Lösung lässt sich auf alle im Zusammenhang mit der vorliegenden Erfindung angegebenen sensitiven Inhaltsstoffe (Komponente (a)) übertragen. Denn sie sind alle grundsätzlich gleichermaßen gefährdet, insbesondere gegen Oxidation, und werden erfindungsgemäß prinzipiell auf die gleiche Weise geschützt.

[0065] In einer besonderen Ausführungsform der Enzymgranulate kann das Ausmaß einer Desintegration nicht auf die weitgehende Beibehaltung der Masse der Partikel, sondern auf die Beibehaltung der Enzymaktivität bezogen werden. Die Enzymaktivität kann dabei je nach verarbeitetem Enzym nach an sich bekannten Methoden bestimmt werden. So hat sich experimentell gezeigt, dass bei den in den Beispielen als erfindungsgemäß beschriebenen Granulaten nicht nur der Großteil der ursprünglich eingewogenen Partikelmasse (vor Einrühren in die Lösung) auf dem Sieb zurückblieb, sondern auch ein Großteil der enzymatischen Aktivität. Hierbei handelt es sich um mehr als 50 % und zunehmend bevorzugt um mehr als 60, 70, 80, 90 und ganz besonders bevorzugt mehr als 95%. Demgegenüber zeigten Granulate aus dem Stand der Technik, die strukturell anders aufgebaut waren, deutlich schlechtere Werte. Darunter waren solche mit einem inerten Kern (aus MgSO₄), auf welchen eine enzymhaltige Schicht aufgetragen war. Diese Partikel zeigten in dem oben angegebenen Siebttest eine scheinbar recht weitgehende physikalische Stabilität (wenn auch nicht mehr als 50% gemäß dem oben angegebenen Siebttest), doch wurde die enzymhaltige Schicht so rasch abgewaschen, dass diese Granulate für den hier erfindungsgemäß avisierten Zweck nicht geeignet sind.

[0066] Verfahren zur Herstellung der Granulate

Einen weiteren Gegenstand der vorliegenden Erfindung bilden Verfahren zur Herstellung eines jeden erfindungsgemäßen Granulats. Herstellungsverfahren für Granulate sind dem Fachmann bekannt. Beispielsweise in Kapitel 6 ("Production of Powdered detergents") des Artikels "Laundry detergents" in Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry (Wiley, VCH, 2005) werden verschiedene im Stand der Technik etablierte Methoden zur Konfektionierung verschiedener chemischer Verbindungen, insbesondere für den Einsatz in Wasch- und Reinigungsmitteln beschrieben. Hierunter wird auch die Methode der Extrusion aufgeführt, mit der vergleichsweise hohe Dichten und staubarme Produkte erzielt werden können. Erfindungsgemäß ist ein Herstellungsverfahren besonders vorteilhaft, das als einen Verfahrensschritt die Extrusion der Kernmaterialien umfasst, weil dabei die thermische Belastung der Enzympräparation gering gehalten werden kann. Erfindungsgemäß sind grundsätzlich alle bekannten Verfahren zur Extrusion anwendbar. Vorteilhaft ist erfindungsgemäß eine Extrusionstemperatur von unter 60°C und ein Extrusionsdruck im Bereich von 30 bis 130 bar, insbesondere im Bereich von 50 bis 90 bar. Das den Extruder verlassende Gut wird durch eine Lochscheibe mit nachfolgendem Abschlagmesser geführt und dadurch zu zylinderförmigen Partikeln definierter Größe zerkleinert. Zweckmäßigerweise beträgt der Durchmesser der Bohrungen in der Lochscheibe 0,7 bis 1,2 mm, vorzugsweise 0,8 bis 1,0 mm. Es kann auch vorteilhaft sein, die aus der Düsenplatte des Extruders austretende Masse nicht sofort am Düsenkopf abzuschlagen, sondern eine Kühlstrecke zwischenschalten, nach deren Durchlaufen die Granulation in einer Schneidvorrichtung erfolgt. Die erhaltenen Partikel können anschließend getrocknet, verrundet (sphäronisiert) und/oder beschichtet werden. Die Trocknung erfolgt vorzugsweise unter Verwendung einer Wirbelschichttrockenanlage bei Zuluft-

temperaturen von vorzugsweise 35°C bis 70°C und insbesondere bei einer Produkttemperatur von nicht über 60°C bis zum gewünschten Restfeuchtegehalt von beispielsweise 2 Gew.-% bis 10 Gew.-%, insbesondere 3 Gew.-% bis 8 Gew.-%, bezogen auf gesamtes Granulat.

[0067] Erfindungsgemäß ist es bei der Granulatherstellung besonders vorteilhaft, wenn eine flüssige Enzympräparation, beispielsweise unmittelbar aus der fermentativen Herstellung kommend, in wässriger Lösung in den Brei zur Herstellung der Granulate eingearbeitet wird. In einer bevorzugten Ausführungsform der Erfindung wird das Bindemittel PEG (Komponente (c) daher gleichzeitig mit dem sensitiven Wasch- oder Reinigungsmittelinhaltsstoff, insbesondere Enzym, verarbeitet, vorzugsweise in Form einer vorherigen Mischung dieser beiden Komponenten miteinander. Es hat sich überraschenderweise gezeigt, dass die gleichzeitige Verarbeitung dieser Komponenten bewirkt, dass die erhaltenen Granulate besonders stabil sind. Zur Herstellung der Granulate eignen sich beispielsweise flüssige Enzympräparationen mit einem Enzymprotein-Gehalt von 0,1 bis 50 %, vorzugsweise 5 bis 40%, besonders bevorzugt 10 bis 35 %.

[0068] Verfahren zur Umhüllung bzw. Beschichtung von Granulaten sind im Stand der Technik ebenfalls bekannt. Beispielsweise können die Beschichtungsmaterialien, insbesondere solche mit einer wachsartigen Struktur und/oder Konsistenz (das heißt mit Schmelzpunkten oberhalb der Raumtemperatur) in Form einer Schmelze aufgebracht werden. Insbesondere organische Beschichtungsmaterialien können gelöst in einem organischen Lösungsmittel als Lösung aufgebracht werden. Bei all diesen Verfahren handelt es sich um mögliche Verwirklichungen der vorliegenden Erfindung. Bevorzugt sind jedoch solche, nach denen die Beschichtungsmaterialien in Form einer wässrigen Lösung oder Suspension aufgebracht werden und das gegebenenfalls überschüssige Wasser anschließend verdampft wird. Denn hierbei verringert man das Risiko der Denaturierung von in den Granulatpartikeln enthaltenen sensitiven Inhaltsstoffen, insbesondere Enzymen, bei erhöhter Temperatur oder bei dem Kontakt mit den betreffenden Lösungsmitteln. Auch enthaltene Parfüms könnten mit organischen Lösungsmitteln wieder aus den Partikeln herausgelöst werden. Auch hinsichtlich des Umweltschutzes ist die Beschichtung mithilfe von Wasser als Lösungsmittel bevorzugt.

[0069] In einer bevorzugten Ausführungsform der Erfindung ist das Verfahren dadurch gekennzeichnet, dass das Umhüllungsmaterial in einer Wirbelschichtapparatur aus einer wässrigen Lösung/Suspension auf die zu beschichtenden Partikel aufgesprüht wird. Hierbei werden die Granulatpartikel, vorzugsweise Enzympartikel, in einem Heißluftstrom vorgelegt und über einen Top-Sprayer das Beschichtungsmaterial aufgesprüht. Dies erfolgt bevorzugt unter Trocknungsbedingungen, das heißt 40-45°C, so dass das Produkt ca. 35-38°C aufweist und trocken bleibt.

[0070] In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform der Erfindung ist das Verfahren dadurch gekennzeichnet, dass die Gesamtmasse des Umhüllungsmaterials, welches die äußere Umhüllung bildet, von 1,5 bis 900 Gew.-% und zunehmend bevorzugt von 3 bis 750 Gew.-%, von 6 bis 600 Gew.-%, von 7,5 bis 450 Gew.-%, von 10,5 bis 300 Gew.-% und besonders bevorzugt von 15 bis 150 Gew.-% des Granulatkerns beträgt. Wie vorstehend bereits für die Granulate beschrieben, hat sich ein solches Mengenverhältnis zwischen Umhüllung und Granulatkern, d.h. unbeschichtetem Granulat, für die Stabilität des erhaltenen Granulats als besonders vorteilhaft herausgestellt.

[0071] In einer ganz besonders bevorzugten Ausführungsform der Erfindung ist das Verfahren dadurch gekennzeichnet, dass eine Neutralisierung des Polyacrylats mit Ammoniak erfolgt. Dies hat sich als besonders vorteilhaft erwiesen, da das Ammoniak vermutlich beim Beschichtungsprozess entweicht und das Polymer somit wieder in seine unlösliche Säureform zurückgeführt wird. Hieraus resultieren ganz besonders erhebliche Verbesserungen der Stabilität des Granulats.

[0072] Einen weiteren Gegenstand der Erfindung bilden Wasch- oder Reinigungsmittel, enthaltend ein erfindungsgemäßes Granulat, wie es vorstehend beschrieben ist. Erfindungsgemäß werden feste, flüssige oder gelförmige Wasch- und Reinigungsmittel zur Verfügung gestellt, die empfindliche Inhaltsstoffe, insbesondere Enzyme, mit einem guten Schutz gegen andere, insbesondere bleichende Inhaltsstoffe enthalten. Die Konfektionierungsform als erfindungsgemäßes Granulat ist zur Ausübung ihrer Schutzfunktion physikalisch weitgehend stabil. Andererseits zeigt sie bei der Anwendung, das heißt im Augenblick der Verdünnung durch die wässrige Waschflotte ein gutes Freisetzungsverhalten, so dass die empfindlichen Inhaltsstoffe, insbesondere Enzyme, schnell in aktiver Form bereitstehen und auf dem Waschgut praktisch keine Rückstände hinterlassen. Bevorzugt ist das Wasch- oder Reinigungsmittel überwiegend flüssig, gelförmig oder pastös und vorzugsweise wasserhaltig. Weiter bevorzugt ist ein solches Wasch- oder Reinigungsmittel dadurch gekennzeichnet, dass es einen Wassergehalt von zunehmend bevorzugt 5 bis 95, 10 bis 90, 20 bis 80, 30 bis 70, 40 bis 60, 45 bis 55 Gew.-% und ganz besonders bevorzugt von 50 Gew.-% aufweist.

[0073] In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform der Erfindung weist das Wasch- oder Reinigungsmittel eine Dichte von 1,00 bis 1,50 g/ml, vorzugsweise von 1,02 bis 1,30 g/ml, besonders bevorzugt von 1,05 bis 1,15 g/ml auf. Ferner kann ein erfindungsgemäßes Wasch- oder Reinigungsmittel ein anorganisches Salz, vorzugsweise ein Sulfat, besonders bevorzugt Natriumsulfat, enthalten, wobei dieses in einem Gehalt von 3 bis 30 Gew.-%, vorzugsweise 5 bis 20 Gew.-%, besonders bevorzugt 7 bis 10 Gew.-% in der flüssigen, gelförmigen beziehungsweise pastösen Phase vorliegt. Denn über die Regulierung der Dichte einerseits und/oder des Wasser- und/oder Elektrolytgehalts andererseits des Wasch- oder Reinigungsmittels kann es hinsichtlich seiner physikalisch-chemischen Eigenschaften an die der Granulatpartikel angepasst werden. Vorteilhaft, vielfach gewünscht und auf diese Weise erreichbar ist dadurch ein Schweben der Partikel in einem solchen überwiegend flüssigen, gelförmigen oder pastösen Mittel. Das Optimum aus Dichte, Be-

schaffenheit und Auflösungsverhalten der Granulatpartikel einerseits und Wasser-und/oder Elektrolytgehalt und Dichte der Mittel andererseits ist im Einzelfall experimentell zu ermitteln. Dabei ist insbesondere darauf zu achten, dass die Partikel nicht vorzeitig desintegrieren.

[0074] Erfindungsgemäße Granulate sind selbstverständlich auch in festen Wasch- und Reinigungsmitteln vorteilhaft einsetzbar.

[0075] Im Falle von Enzymgranulaten enthalten mit erfindungsgemäßen Granulaten versehene Mittel Enzyme vorzugsweise in Gesamtmengen von 1×10^{-8} bis 5 Gewichts-Prozent, bezogen auf aktives Protein. Bei der Konzipierung erfindungsgemäßer Granulate, die für den Einsatz in Wasch- und Reinigungsmitteln vorgesehen sind, ist dies entsprechend zu berücksichtigen.

[0076] In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform der Erfindung handelt es sich um Wasch- oder Reinigungsmittel, ferner enthaltend ein Bleichmittel, welches ausgewählt ist aus der Gruppe: enzymatisches Bleichsystem, anorganisches Bleichsystem, organisches Bleichsystem oder eine Mischung davon.

[0077] Bleichmittel für den Einsatz in Wasch- und Reinigungsmitteln sind per se bekannt. Nachfolgend werden daher erfindungsgemäß vorteilhafte Bleichmittel bzw. -systeme näher beschrieben. Unter den als Bleichmittel dienenden, in Wasser H_2O_2 liefernden Verbindungen haben Percarbonat und Perborat, insbesondere das Natriumpercarbonat, das Natriumperborattetrahydrat und das Natriumperboratmonohydrat, besondere Bedeutung. Zudem können auch Bleichmittel aus der Gruppe der organischen Bleichmittel eingesetzt werden. Typische organische Bleichmittel sind die Diacylperoxide, wie z.B. Dibenzoylperoxid. Weitere typische organische Bleichmittel sind die Peroxysäuren.

[0078] Bevorzugt werden die Bleichmittel in Kombination mit Bleichaktivatoren, insbesondere mit Bleichaktivatoren wie vorstehend beschrieben, eingesetzt. Vorteilhafterweise bewirkt dieses eine verbesserte Bleichleistung. Erfindungsgemäß werden Wasch- oder Reinigungsmittel besonders bevorzugt, die 1 bis 35 Gew.-%, vorzugsweise 2,5 bis 30 Gew.-%, besonders bevorzugt 3,5 bis 20 Gew.-% und insbesondere 5 bis 15 Gew.-% Bleichmittel, vorzugsweise Natriumpercarbonat, enthalten.

[0079] In besonders bevorzugten Ausführungsformen der Erfindung enthält das Wasch- oder Reinigungsmittel ein Bleichmittel, bei dem es sich um

- (i) H_2O_2 oder ein H_2O_2 -bildendes System, insbesondere Percarbonat,
- (ii) H_2O_2 oder ein H_2O_2 -bildendes System, jeweils in Kombination mit einem Peroxycarbonsäure-Precursor, insbesondere Tetraacetylenylendiamin (TAED),
- (iii) eine vorgeformte Peroxycarbonsäure, insbesondere 1,12-Diperdodecandisäure (DPDDA), Phthalimidoperoxyhexansäure (PAP), besonders bevorzugt PAP oder
- (iv) um eine Kombination von (i) und/oder (ii) und/oder (iii) handelt.

[0080] Weitere erfindungsgemäß einsetzbare Bleichmittel stellen enzymatische und chemischenzymatische Bleichsysteme dar. Hierbei wird ein geeignetes Substrat durch ein entsprechendes Enzym umgesetzt, so dass Wasserstoff-Peroxid entsteht. Dieses kann dann enzymatisch oder chemisch aktiviert werden. Umgekehrt kann auch chemisch freigesetztes Wasserstoff-Peroxid durch ein enzymatisches System in eine aktivierte Form übertragen werden. Eine bevorzugte Ausführungsform dieses Erfindungsaspekts sind erfindungsgemäße Wasch- und Reinigungsmittel, wobei der sensitive Inhaltsstoff ein oxidatives Enzym ist. Auf diese Weise wird zum einen das oxidative Enzym gegenüber einwirkenden Verbindungen, beispielsweise vor den hochkonzentrierten Tensiden einer Flüssigwaschmittelrezeptur, geschützt. Zum anderen können Enzym und Substrat auf diese Weise voneinander weitgehend getrennt werden, so dass es erst im Augenblick des Einsatzes, das heißt dem Aufplatzen der Granulatpartikel bei starker Verdünnung mit Wasser, zu einer Reaktion zwischen beiden kommt. Auf diese Weise wird das Substrat nicht vorzeitig verbraucht und steht praktisch vollständig für den gewünschten Einsatz zur Verfügung. Ein kombiniertes enzymatisches Bleichsystem, umfassend eine Oxidase und eine Perhydrolase, beschreibt beispielsweise die Anmeldung WO 2005/124012.

[0081] Entsprechend den bisherigen Ausführungen wird die vorliegende Erfindung auch durch geeignete Verwendungsmöglichkeiten verwirklicht, um sensitive Wasch- oder Reinigungsmittelinhaltsstoffe in Form von Granulaten vergleichsweise stabil zu konfektionieren. Einen weiteren Gegenstand der Erfindung stellt somit die Verwendung der Komponenten

- (a) einen sensitiven Wasch- oder Reinigungsmittelinhaltsstoff
- (b) ein partikuläres Trägermaterial,
- (c) PEG als Bindemittel,
- (d) ein pH-sensitiv lösliches Polyacrylat und
- (e) 1,2-Propylenglycol,

zur Herstellung eines beschichteten Granulats dieses sensitiven Wasch- oder Reinigungsmittelinhaltsstoffs dar. Bevorzugt ist diese Verwendung dadurch gekennzeichnet, dass der Kern des Granulats

EP 2 209 880 B1

0,01-45 Gew.-% des sensitiven Wasch- oder Reinigungsmittelinhaltsstoffes,
0,1-94 Gew.-% des partikulären Trägermaterials sowie
1-20 Gew.-% PEG enthält.

5 **[0082]** Weitere Ausführungsformen dieses Erfindungsaspekts ergeben sich in entsprechender Weise aus den bisherigen Darstellungen, auf die hiermit ausdrücklich Bezug genommen wird, der erfindungsgemäßen Granulate, deren Herstellverfahren der Wasch- und Reinigungsmittel, die sie enthalten.

[0083] Die nachfolgenden Beispiele erläutern die Erfindung weiter, ohne sie jedoch darauf einzuschränken.

10 Beispiele

Beispiel 1: Herstellung erfindungsgemäßer Enzymgranulate

[0084] Es wurde durch Extrusion ein erfindungsgemäßes Kerngranulat folgender Zusammensetzung hergestellt:

15 5% Weizenquellstärke
20% wässrige Enzymzubereitung (Everlase®, Novozymes)
30% Maisstärke
6% PEG 4000
4% Saccharose
20 10% Arbocel® (J. RETTENMAIER & SÖHNE GmbH + Co. KG, Rosenberg)
20% Weizenmehl
5% Wasser

[0085] Das Extrudat wurde durch eine Düse mit 1,5 mm extrudiert, heiß abgeschlagen, verrundet und getrocknet.

25 **[0086]** Nach Trocknung des Kerngranulats besitzt dieses noch eine Restfeuchte von ca. 6%. Damit ergeben sich für das erfindungsgemäße Granulat folgende Anteile der Inhaltsstoffe:

30 6% Weizenquellstärke
7% Enzym (Everlase®, Novozymes)
35% Maisstärke
8% PEG 4000
6% Saccharose
13% Arbocel® (J. RETTENMAIER & SÖHNE GmbH + Co. KG, Rosenberg)
24% Weizenmehl

35 **[0087]** Anschließend wurde das Kerngranulat mit einer Umhüllung aus

40 16,7% TiO₂
16,7% PEG 12000
Wasser ad 100%

[0088] in einer Wirbelschichtanlage umhüllt. Es wurden 10% dieser Beschichtungslösung auf das Kerngranulat aufgesprüht.

45 **[0089]** Danach wurde das Material in einer Wirbelschichtanlage mit einer weiteren Umhüllungsschicht überzogen. Die Sprühhlösung bestand aus:

50 15% Eudragit L 100 ex Degussa
7,5% 1,2 Propandiol
4,9% einer 33%-igen Ammoniaklösung

[0090] Von dieser Lösung wurden 200% bezogen auf das Kernmaterial aufgesprüht. Daraus resultierte eine durchschnittliche Schichtdicke der Umhüllung von ca. 70 µm.

55 Beispiel 2: Herstellung eines erfindungsgemäßen Waschmittels

[0091] Für die Vergleichversuche wurde eine wasserhaltige Flüssigwaschmittel-Basisrezeptur mit einem pH-Wert von 5,0 ± 0,2 verwendet. 98 Gewichtsanteile dieses Flüssigwaschmittels wurden mit 2 Gewichtsanteilen der erfindungsgemäßen Enzymgranulate aus Beispiel 1 vermischt. Das resultierende erfindungsgemäße Waschmittel wird nachfolgend

EP 2 209 880 B1

als E1 bezeichnet. Die praktische Einsatzkonzentration eines solchen Waschmittels in einer Waschflotte beträgt ca. 5g/l.

Beispiel 3: Herstellung von Vergleichsrezepturen aus dem Stand der Technik

5 **[0092]** Für die Vergleichsrezepturen wurden in Flüssigwaschmittel-Basisrezepturen gemäß Beispiel 2 die Enzyme in unterschiedlicher Konfektionierung eigearbeitet. Im vorliegenden Fall wurde die Protease Everlase® in aus dem Stand der Technik bekannten Konfektionierungen eingesetzt. Folgende Zusammensetzungen wurden erzeugt:

V1: 2% Everlase 12 T (Granulat)

10 V2: 2% Everlase 16 L (Flüssigenzym)

V3: 2% eines gecoateten Granulats gemäß Beispiel 4 (Muster E4c) der DE 10 2006 018 780, das wie folgt hergestellt wurde:

15 Für dieses Vergleichsgranulat V3 wurde partiell hydrolysiertes PVA (Handelsname Mowiol® 4-88; Hersteller Fa. Clariant, Frankfurt/M., Deutschland) als Trägermaterialkomponente verwendet. 600 g wurden in der Wirbelschichtanlage der Fa. Fielder-Aeromatic (Bubendorf, Schweiz) vorgelegt und mit einer Mischung von 500ml Protease-Lösung (Everlase®16 L, Fa. Novozymes A/S) und mit 500 ml einer 10%-igen Lösung eines Polyacrylats (Methacrylsäure-Ethyl-Acrylat-Copolymer (1:1); Handelsprodukt Eudragit® L 100-55 der Fa. Röhm, Darmstadt, Deutschland; inzwischen Fa. Degussa, Frankfurt / M.), die zuvor mit konzentrierter Natronlauge auf pH 7,2
20 eingestellt worden ist, bei 60°C besprüht. Das dadurch erhaltene Granulat wurde auf eine Teilchengröße von 0,6 mm - 1,2 mm abgesiebt.

[0093] Neben der Proteasekomponente (ca. 5 Gew.-%) und Wasser (ca. 10 Gew.-%) enthielt dieses Granulat also 78 Gew.-% des partikulären Trägermaterials (b) und 7 Gew.-% des Bindemittels Polyacrylat.

25 **[0094]** 900 g dieses Granulats wurden mit 1.800 ml einer 10%igen Lösung von Eudragit® L 100-55 (siehe oben), die zuvor mit konzentrierter Natronlauge auf pH 7,2 eingestellt worden ist und der als Weichmacher 5% Triethylcitrat (bezogen auf den Polymergehalt) zugesetzt worden war, in der Wirbelschichtanlage bei 60°C besprüht. Hierdurch wurden umhüllte Enzymgranulate erhalten, die über ein 2.000 µm-Sieb abgesiebt wurden. Das Granulat enthielt also eine Umhüllung, die ca. 21% der Masse des Granulatkerns ausmachte. Die Dichte der umhüllten Granulate lag jeweils bei ca. 1,29 g/ml.

30

Beispiel 4: Vergleich der erfindungsgemäßen Rezeptur mit den Vergleichsrezepturen

[0095] Die Rezepturen E1 und V1, V2 und V3 wurden bei den in der Tabelle angegebenen Temperaturen in der Rezeptur aus Beispiel 2 eingelagert. Nach Zeiträumen von 0, 1, 2, 4 und 8-Wochen wurde die Enzymaktivität mit Hilfe
35 einer "Continuous Flow Apparatur" (Firma Skalar/Erkelenz) bestimmt. Die Methode beruht auf der Spaltung von Casein, Anfärbung der Hydrolyseprodukte mit Trinitrobenzol Sulfonsäure und deren photometrischer Bestimmung. In der folgenden Tabelle ist die prozentuale Restaktivität der Protease, bezogen auf die Ausgangsaktivität unmittelbar nach der Herstellung der Proben und nach den jeweiligen Lagerzeiten und -temperaturen angegeben:

40

Probe / T	Anfangswert	1 Woche	2 Wochen	4 Wochen	8 Wochen
V1/25°C	100%	45	30	15	0
V2/25°C	100%	0	0	0	0
V3/25°C	100%	95	88	68	45
E1/30°C	100%	n.b.	99	92	52

45

[0096] Es wird deutlich, dass das Flüssigenzym in V2 binnen kürzester Zeit vollständig inaktiviert wird, voraussichtlich durch das Bleichmittel PAP. Das kommerziell verfügbare Enzymgranulat V1 zeigt eine höhere, jedoch keinesfalls befriedigende Stabilität. Bei der erfindungsgemäßen Rezeptur E1 werden trotz einer höheren Lagertemperatur überzeugende Lagerstabilitätsdaten, auch im Vergleich mit V3, erhalten.

[0097] Zudem ist das erfindungsgemäße Enzymgranulat in dieser Formulierung bei Verdünnung auf Anwendungskonzentration mit Wasser (5g/l) wesentlich besser löslich als das Granulat V3. Nach 5 min sind hier 90% desintegriert, während dies bei V3 erst nach 15 min keine größeren, flockigen Rückstände mehr beobachtet werden können.

55 Beispiel 5: Desintegrationstest von Enzymgranulaten

[0098] Mit den Granulaten aus Beispiel 1 wurde folgender Desintegrationstest durchgeführt:

Es wurden je 1 g der jeweiligen Enzympräparation in eine 50 ml-Glasflasche eingewogen und mit 30 ml einer 16% Na-Sulfat / 3% Na-Citrat-Lösung, die mittels 10 %iger Schwefelsäure auf pH 5,0 eingestellt worden war, versetzt. Diese Mischung wurde 24 h lang bei 23°C auf einem Laborschüttler (Certomat® U, Fa. Braun, Melsungen) bei 100 Umdrehungen pro Minute bewegt. Anschließend wurde diese so behandelte Dispersion durch ein E-D-Schnellsieb, Maschenweite 0,28 mm ohne Anlegen eines Drucks filtriert und mit 50 ml dest. Wasser nachgespült.

[0099] Das Sieb wurde für 48 h bei 35°C getrocknet und das im Sieb verbliebene Granulat ausgewogen und auf den Ausgangswert bezogen. Es wurden jeweils Doppelbestimmungen durchgeführt.

[0100] Die erfindungsgemäßen Granulate zeigten im Wesentlichen keine Desintegration, d.h. sie wiesen deutlich über 50% liegende Werte des Desintegrationsindex auf. Dies bedeutet, dass der Großteil der Granulate bei Lagerung (und sogar unter Schütteln) in der Testlösung nicht desintegriert ist.

Patentansprüche

1. Granulat eines sensitiven Wasch- oder Reinigungsmittelinhaltsstoffs umfassend einen Kern, der

(a) den sensitiven Wasch- oder Reinigungsmittelinhaltsstoff, insbesondere ein Parfüm, einen optischen Aufheller, einen Bleichaktivator, ein Enzym oder ein Enzymgemisch, wobei bevorzugt das beziehungsweise mindestens ein Enzym eine Protease, Amylase, Cellulase, Lipase, Hemicellulase, Pectinase, Mannanase, Oxidase oder Perhydrolase ist,

(b) ein partikuläres Trägermaterial, insbesondere eines, welches ausgewählt ist aus der Gruppe bestehend aus Stärke, derivatisierte Stärke, Cellulose und derivatisierte Cellulose oder Kombinationen hiervon, oder eines, bei dem es sich um Mehl, insbesondere Weizenmehl, Weizenstärke, Maisstärke, Kartoffelstärke oder Kombinationen hiervon handelt, und

(c) PEG als Bindemittel umfasst, sowie eine Umhüllung, die

(d) ein pH-sensitiv lösliches Polyacrylat und

(e) 1,2-Propylenglycol umfasst.

2. Granulat nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet, dass** der Kern des Granulats 0,01-45 Gew.-% des sensitiven Wasch- oder Reinigungsmittelinhaltsstoffes,

0,1-94 Gew.-% partikuläres Trägermaterial und
1-20 Gew.-% PEG

enthält.

3. Granulat nach einem der Ansprüche 1 oder 2, **dadurch gekennzeichnet, dass** der sensitiven Wasch- oder Reinigungsmittelinhaltsstoff (a) ein Enzym oder ein Enzymgemisch ist und das Enzym oder das Enzymgemisch zusammen mit einer Verbindung vorliegt, die eine enzymstabilisierende Wirkung aufweist.

4. Granulat nach einem der Ansprüche 1 bis 3, **dadurch gekennzeichnet, dass** es ferner eine oder mehrere als Puffersystem oder pH-Stellmittel wirkende Verbindung enthält, insbesondere eine, die ausgewählt ist aus der Gruppe bestehend aus Carbonat, Hydroxid, Phosphat, Borat, Carbonsäuren, insbesondere Citrat.

5. Granulat nach einem der Ansprüche 1 bis 4, **dadurch gekennzeichnet, dass** die Umhüllung eine durchschnittliche Schichtdicke von mindestens 10 µm aufweist.

6. Granulat nach einem der Ansprüche 1 bis 5, **dadurch gekennzeichnet, dass** es eine zweite Umhüllung aufweist, insbesondere eine, die mehr als 10 Gew.% PEG enthält.

7. Granulat nach einem der Ansprüche 1 bis 6, **dadurch gekennzeichnet, dass** mindestens eine Umhüllung zusätzlich einen oder mehrere Füllstoffe enthält, ausgewählt aus der Gruppe der anorganischen Partikel, vorzugsweise Silicat, Kieselsäure, Titandioxid oder Aluminiumoxid, besonders bevorzugt Talkum, und/oder mindestens eine Umhüllung zusätzlich einen oder mehrere Weichmacher enthält, ausgewählt aus der Gruppe: Triethylcitrat, Triacetin, mehrfachfunktionellen Alkohol, insbesondere 1,2-Propandiol, und Polyethylenglycol,

EP 2 209 880 B1

und/oder mindestens eine Umhüllung zusätzlich ein Farbpigment enthält, vorzugsweise Titandioxid, und/oder mindestens eine Umhüllung zusätzlich eine oder mehrere als Antioxidantien wirkende Verbindungen enthält.

- 5 8. Granulat nach einem der Ansprüche 1 bis 7, **dadurch gekennzeichnet, dass** es einen mittleren Partikel-Durchmesser von 100 bis 4.000 μm , vorzugsweise von 400 bis 3.000 μm , aufweist.
9. Verfahren zur Herstellung eines Granulats nach einem der Ansprüche 1 bis 8, insbesondere eines, das als einen Verfahrensschritt die Extrusion der Kernmaterialien umfasst,
10 und/oder eines, bei dem das Bindemittel PEG (Komponente (c)) gleichzeitig mit dem sensitiven Wasch- oder Reinigungsmittelinhaltsstoff verarbeitet wird, vorzugsweise in Form einer vorherigen Mischung dieser beiden Komponenten miteinander,
und/oder bei dem das Umhüllungsmaterial in einer Wirbelschichtapparatur aus einer wässrigen Lösung/Suspension auf die zu beschichtenden Partikel aufgesprüht wird.
- 15 10. Verfahren nach Anspruch 9, **dadurch gekennzeichnet, dass** die Gesamtmasse des Umhüllungsmaterials, welches die äußere Umhüllung bildet, von 1,5 bis 900 Gew.-% und zunehmend bevorzugt von 3 bis 750 Gew.-%, von 6 bis 600 Gew.-%, von 7,5 bis 450 Gew.-%, von 10,5 bis 300 Gew.-% und besonders bevorzugt von 15 bis 150 Gew.-% des Granulatkerns beträgt.
- 20 11. Verfahren nach einem der Ansprüche 9 oder 10, **dadurch gekennzeichnet, dass** eine Neutralisierung des Polyacrylats mit Ammoniak erfolgt.
- 25 12. Wasch- oder Reinigungsmittel enthaltend ein Granulat nach einem der Ansprüche 1 bis 8, insbesondere eines, das überwiegend flüssig, gelförmig oder pastös und vorzugsweise wasserhaltig ist, bevorzugt aufweisend einen Wassergehalt von zunehmend bevorzugt 5 bis 95, 10 bis 90, 20 bis 80, 30 bis 70, 40 bis 60, 45 bis 55 Gew.-% und ganz besonders bevorzugt von 50 Gew.-%,
und/oder insbesondere eines, das eine Dichte von 1,00 bis 1,50 g/ml, vorzugsweise von 1,02 bis 1,30 g/ml, besonders bevorzugt von 1,05 bis 1,15 g/ml aufweist.
- 30 13. Wasch- oder Reinigungsmittel nach Anspruch 12, ferner enthaltend ein Bleichmittel, welches ausgewählt ist aus der Gruppe: enzymatisches Bleichsystem, anorganisches Bleichsystem, organisches Bleichsystem oder eine Mischung davon,
insbesondere eines, bei dem es sich bei dem Bleichmittel um
- 35 (i) H_2O_2 oder ein H_2O_2 -bildendes System, insbesondere Percarbonat,
(ii) H_2O_2 oder ein H_2O_2 -bildendes System, jeweils in Kombination mit einem Peroxycarbonsäure-Precursor, insbesondere Tetraacetylenhildiamin (TAED),
(iii) eine vorgeformte Peroxycarbonsäure, insbesondere 1,12-Diperdodecandisäure (DPDDA), Phthalimidoperoxyhexansäure (PAP), besonders bevorzugt PAP oder
40 (iv) um eine Kombination von (i) und/oder (ii) und/oder (iii) handelt.
14. Verwendung der Komponenten
- 45 (a) einen sensitiven Wasch- oder Reinigungsmittelinhaltsstoff, insbesondere ein Parfüm, einen optischen Aufheller, einen Bleichaktivator, ein Enzym oder ein Enzymgemisch, wobei bevorzugt mindestens ein Enzym eine Protease, Amylase, Cellulase, Lipase, Hemicellulase, Pectinase, Mannanase, Oxidase oder Perhydrolase ist,
(b) ein partikuläres Trägermaterial, insbesondere eines, welches ausgewählt ist aus der Gruppe bestehend aus Stärke, derivatisierte Stärke, Cellulose und derivatisierte Cellulose oder Kombinationen hiervon, oder eines,
50 bei dem es sich um Mehl, insbesondere Weizenmehl, Weizenstärke, Maisstärke, Kartoffelstärke oder Kombinationen hiervon handelt,
(c) PEG als Bindemittel,
(d) ein pH-sensitiv lösliches Polyacrylat und
(e) 1,2-Propylenglycol,
- 55

zur Herstellung eines beschichteten Granulats dieses sensitiven Wasch- oder Reinigungsmittelinhaltsstoffs gemäß einem der Ansprüche 1 bis 8.

15. Verwendung nach Anspruch 14, **dadurch gekennzeichnet, dass** der Kern des Granulats 0,01-45 Gew.-% des sensitiven Wasch- oder Reinigungsmittelinhaltsstoffes,

0,1-94 Gew.-% des partikulären Trägermaterials sowie
1-20 Gew.-% PEG

enthält.

Claims

1. A granulate of a sensitive washing- or cleaning-agent ingredient, encompassing a core that encompasses

(a) the sensitive washing- or cleaning-agent ingredient, in particular a perfume, an optical brightener, a bleach activator, an enzyme or an enzyme mixture, the or at least one enzyme preferably being a protease, amylase, cellulase, lipase, hemicellulase, pectinase, mannanase, oxidase, or perhydrolase,

(b) a particulate carrier material, in particular one that is selected from the group made up of starch, derivatized starch, cellulose, and derivatized cellulose, or combinations thereof, or one that involves flour, in particular wheat flour, wheat starch, corn starch, potato starch, or combinations thereof, and

(c) PEG as a binder,

as well as a casing that encompasses

(d) a pH-sensitive soluble polyacrylate and

(e) 1,2-propylene glycol.

2. The granulate according to Claim 1, wherein the core of the granulate contains

0.01 to 45 wt% of the sensitive washing- or cleaning-agent ingredient,

0.1 to 94 wt% particulate carrier material, and

1 to 20 wt% PEG.

3. The granulate according to one of Claims 1 or 2, wherein the sensitive washing- or cleaning-agent ingredient (a) is an enzyme or an enzyme mixture, and the enzyme or the enzyme mixture is present together with a compound that has an enzyme-stabilizing effect.

4. The granulate according to one of Claims 1 to 3, wherein it further contains one or more compounds acting as a buffer system or pH adjusting agent, in particular one that is selected from the group made up of carbonate, hydroxide, phosphate, borate, carboxylic acids, in particular citrate.

5. The granulate according to one of Claims 1 to 4, wherein the casing has an average layer thickness of at least 10 μm .

6. The granulate according to one of Claims 1 to 5, wherein it comprises a second casing, in particular one that contains more than 10 wt% PEG.

7. The granulate according to one of Claims 1 to 6, wherein at least one casing additionally contains one or more fillers selected from the group of the inorganic particles, by preference silicate, silicic acid, titanium dioxide, or aluminum oxide, particularly preferably talc,

and/or at least one casing additionally contains one or more plasticizers selected from the group of: triethyl citrate, triacetin, polyfunctional alcohol, in particular 1,2-propanediol, and polyethylene glycol,

and/or at least one casing additionally contains a color pigment, by preference titanium dioxide,

and/or at least one casing additionally contains one or more compounds acting as antioxidants.

8. The granulate according to one of Claims 1 to 7, wherein it has an average particle diameter from 100 to 4,000 μm , by preference from 400 to 3,000 μm .

9. A method for manufacturing a granulate according to one of Claims 1 to 8, in particular one that encompasses extrusion of the core materials as one method step,

and/or one in which the PEG binder (component (c)) is processed simultaneously with the sensitive washing- or cleaning-agent ingredient, by preference in the form of a previous mixture of these two components with one another,

and/or in which the casing material is sprayed from an aqueous solution/suspension, in a fluid bed apparatus, onto the particles to be coated.

- 5 10. The method according to Claim 9, wherein the total mass of the casing material that forms the outer casing amounts to 1.5 to 900 wt%, and increasingly preferably from 3 to 750 wt%, from 6 to 600 wt%, from 7.5 to 450 wt%, from 10.5 to 300 wt%, and particularly preferably from 15 to 150 wt%, of the granulate core.
11. The method according to one of Claims 9 or 10, wherein a neutralization of the polyacrylate with ammonia occurs.
- 10 12. A washing or cleaning agent containing a granulate according to one of Claims 1 to 8, in particular one that is predominantly liquid, gelled, or pasty and by preference hydrous, preferably having a water content of, increasingly preferably, 5 to 95, 10 to 90, 20 to 80, 30 to 70, 40 to 60, 45 to 55 wt%, and very particularly preferably of 50 wt%, and/or in particular one that has a density from 1.00 to 1.50 g/ml, by preference from 1.02 to 1.30 g/ml, particularly preferably from 1.05 to 1.15 g/ml.
- 15 13. The washing or cleaning agent according to Claim 12, further containing a bleaching agent that is selected from the group of: enzymatic bleaching system, inorganic bleaching system, organic bleaching system, or a mixture thereof, in particular one in which the bleaching agent is
- 20 (i) H₂O₂ or an H₂O₂-forming system, in particular percarbonate,
 (ii) H₂O₂ or an H₂O₂-forming system, respectively in combination with a peroxy-carboxylic acid precursor, in particular tetraacetylenediamine (TAED),
 (iii) a preformed peroxy-carboxylic acid, in particular 1,12-diperdodecanedioic acid (DPDDA), phthalimidoperoxyhexanoic acid (PAP), particularly preferably PAP, or
 25 (iv) a combination of (i) and/or (ii) and/or (iii).

14. Use of the components

- 30 (a) a sensitive washing- or cleaning-agent ingredient, in particular a perfume, an optical brightener, a bleach activator, an enzyme or an enzyme mixture, at least one enzyme preferably being a protease, amylase, cellulase, lipase, hemicellulase, pectinase, mannanase, oxidase, or perhydrolase,
 (b) a particulate carrier material, in particular one that is selected from the group made up of starch, derivatized starch, cellulose, and derivatized cellulose, or combinations thereof, or one that involves flour, in particular wheat flour, wheat starch, corn starch, potato starch, or combinations thereof,
 35 (c) PEG as a binder,
 (d) a pH-sensitive soluble polyacrylate, and
 (e) 1,2-propylene glycol,
 to manufacture a coated granulate of said sensitive washing- or cleaning-agent ingredient in accordance with one of Claims 1 to 8.
- 40

15. The use according to Claim 14, wherein the core of the granulate contains

- 0.01 to 45 wt% of the sensitive washing- or cleaning-agent ingredient,
 0.1 to 94 wt% of the particulate carrier material, and
 45 1 to 20 wt% PEG.

Revendications

- 50 1. Granulat d'un constituant sensible d'un agent de lavage ou de nettoyage, comprenant un noyau qui comprend
- (a) le constituant sensible d'un agent de lavage ou de nettoyage, en particulier un parfum, un azurant optique, un activateur de blanchiment, une enzyme ou un mélange d'enzymes, l'enzyme ou, selon le cas, au moins une enzyme étant une protéase, une amylase, une cellulase, une lipase, une hémicellulase, une pectinase, une mannanase, une oxydase ou une perhydrolase,
 55 (b) un matériau support particulaire, en particulier un matériau choisi dans le groupe constitué par l'amidon, un dérivé de l'amidon, la cellulose et un dérivé de la cellulose ou des combinaisons de ceux-ci ou un matériau support pour lequel il s'agit d'une farine, en particulier la farine de blé, l'amidon de blé, l'amidon de maïs, l'amidon

EP 2 209 880 B1

de pommes de terre ou des combinaisons de ceux-ci, et
(c) du PEG comme liant,
ainsi qu'un enrobage qui comprend
(d) un polyacrylate présentant une solubilité sensible au pH et
(e) du 1,2-propylèneglycol.

5

2. Granulat selon la revendication 1, **caractérisé en ce que** le noyau du granulat contient

- 0,01-45% en poids du constituant sensible d'un agent de lavage ou de nettoyage,
- 0,1-94% en poids de matériau support particulaire et
- 1-20% en poids de PEG.

10

3. Granulat selon l'une quelconque des revendications 1 ou 2, **caractérisé en ce que** le constituant sensible d'un agent de lavage ou de nettoyage (a) est une enzyme ou un mélange d'enzymes et l'enzyme ou le mélange d'enzymes se trouve ensemble avec un composé qui présente un effet de stabilisation de l'enzyme.

15

4. Granulat selon l'une quelconque des revendications 1 à 3, **caractérisé en ce qu'il** contient en outre un ou plusieurs composés agissant en tant que système tampon ou agent de réglage du pH, en particulier un composé choisi dans le groupe constitué par le carbonate, l'hydroxyde, le phosphate, le borate, les acides carboxyliques, en particulier le citrate.

20

5. Granulat selon l'une quelconque des revendications 1 à 4, **caractérisé en ce que** l'enrobage présente une épaisseur de couche moyenne d'au moins 10 μm .

25

6. Granulat selon l'une quelconque des revendications 1 à 5, **caractérisé en ce qu'il** présente un deuxième enrobage, en particulier un enrobage qui contient plus de 10% en poids de PEG.

7. Granulat selon l'une quelconque des revendications 1 à 6, **caractérisé en ce qu'au** moins un enrobage contient en outre une ou plusieurs charges, choisie(s) dans le groupe formé par les particules inorganiques, de préférence le silicate, la silice, le dioxyde de titane ou l'oxyde d'aluminium, de manière particulièrement préférée le talc, et/ou au moins un enrobage contient en outre un ou plusieurs plastifiants, choisi(s) dans le groupe formé par le citrate de triéthyle, la triacétine, un alcool polyfonctionnel, en particulier le 1,2-propanediol, et le polyéthylèneglycol, et/ou au moins un enrobage contient en outre un pigment coloré, de préférence le dioxyde de titane, et/ou au moins un enrobage contient en outre au moins un ou plusieurs composés agissant comme antioxydants.

30

35

8. Granulat selon l'une quelconque des revendications 1 à 7, **caractérisé en ce qu'il** présente un diamètre moyen de particules de 100 à 4000 μm , de préférence de 400 à 3000 μm .

9. Procédé pour la préparation d'un granulat selon l'une quelconque des revendications 1 à 8, en particulier un procédé qui comprend, comme étape de procédé, l'extrusion des matériaux formant le noyau et/ou un procédé dans lequel le liant PEG (composant (c)) est transformé simultanément avec le constituant sensible d'un agent de lavage ou de nettoyage, de préférence sous forme d'un mélange préalable de ces deux composants l'un avec l'autre, et/ou dans lequel le matériau d'enrobage constitué par une solution/suspension aqueuse est pulvérisé sur les particules en revêtir dans un appareil à lit fluidisé.

40

45

10. Procédé selon la revendication 9, **caractérisé en ce que** la masse totale du matériau d'enrobage, qui forme l'enveloppe extérieure, représente 1,5 à 900% en poids et, avec une préférence croissante, 3 à 750% en poids, 6 à 600% en poids, 7,5 à 450% en poids, 10,5 à 300% en poids et de manière particulièrement préférée 15 à 150% en poids du noyau du granulat.

50

11. Procédé selon l'une quelconque des revendications 9 ou 10, **caractérisé en ce qu'une** neutralisation du polyacrylate est effectuée avec de l'ammoniac.

12. Agent de lavage ou de nettoyage contenant un granulat selon l'une quelconque des revendications 1 à 8, en particulier un agent qui est principalement liquide, sous forme de gel ou pâteux et qui contient de préférence de l'eau, présentant de préférence une teneur en eau, avec une préférence croissante, de 5 à 95, de 10 à 90, de 20 à 80, de 30 à 70, de 40 à 60, de 45 à 55% en poids et de manière tout particulièrement préférée de 50% en poids, et/ou en particulier un agent qui présente une densité de 1,00 à 1,50 g/ml, de préférence de 1,02 à 1,30 g/ml, de

55

manière particulièrement préférée de 1,05 à 1,15 g/ml.

5 13. Agent de lavage ou de nettoyage selon la revendication 12, contenant en outre un agent de blanchiment, qui est choisi dans le groupe constitué par un système de blanchiment enzymatique, un système de blanchiment inorganique, un système de blanchiment organique ou un mélange de ceux-ci, en particulier un agent pour lequel il s'agit, pour l'agent de blanchiment

(i) de H₂O₂ ou d'un système formant H₂O₂, en particulier un percarbonate,

10 (ii) de H₂O₂ ou d'un système formant H₂O₂, à chaque fois en combinaison avec un précurseur d'acide peroxy-carboxylique, en particulier la tétraacétyléthylènediamine (TAED),

(iii) d'un acide peroxy-carboxylique préformé, en particulier l'acide 1,12-diperdodécanedioïque (DPDDA), l'acide phtalimidoperoxyhexanoïque (PAP), de manière particulièrement préférée le PAP ou

(iv) d'une combinaison de (i) et/ou (ii) et/ou (iii).

15 14. Utilisation des composants

(a) un constituant sensible d'un agent de lavage ou de nettoyage, en particulier un parfum, un azurant optique, un activateur de blanchiment, une enzyme ou un mélange d'enzymes, l'enzyme ou, selon le cas, au moins une enzyme étant une protéase, une amylase, une cellulase, une lipase, une hémicellulase, une pectinase, une mannanase, une oxydase ou une perhydrolase,

20 (b) un matériau support particulaire, en particulier un matériau choisi dans le groupe constitué par l'amidon, un dérivé de l'amidon, la cellulose et un dérivé de la cellulose ou des combinaisons de ceux-ci ou un matériau support pour lequel il s'agit d'une farine, en particulier la farine de blé, l'amidon de blé, l'amidon de maïs, l'amidon de pommes de terre ou des combinaisons de ceux-ci,

25 (c) du PEG comme liant,

(d) un polyacrylate présentant une solubilité sensible au pH et

(e) du 1,2-propylèneglycol

pour la préparation d'un granulat revêtu de ce constituant sensible d'un agent de lavage ou de nettoyage selon l'une quelconque des revendications 1 à 8.

30

15. Utilisation selon la revendication 14, **caractérisée en ce que** le noyau du granulat contient

- 0,01-45% en poids du constituant sensible d'un agent de lavage ou de nettoyage,

35 - 0,1-94% en poids du matériau de support particulaire ainsi que

- 1-20% en poids de PEG.

40

45

50

55

IN DER BESCHREIBUNG AUFGEFÜHRTE DOKUMENTE

Diese Liste der vom Anmelder aufgeführten Dokumente wurde ausschließlich zur Information des Lesers aufgenommen und ist nicht Bestandteil des europäischen Patentdokumentes. Sie wurde mit größter Sorgfalt zusammengestellt; das EPA übernimmt jedoch keinerlei Haftung für etwaige Fehler oder Auslassungen.

In der Beschreibung aufgeführte Patentdokumente

- WO 0029534 A1 [0003]
- WO 9638527 A1 [0003]
- WO 9739116 A1 [0003]
- DE 102006018780 [0004] [0010] [0039] [0092]
- WO 9845398 A1 [0029]
- WO 2005056782 A2 [0029]
- WO 2004058961 A1 [0029]
- WO 2005124012 A [0080]

In der Beschreibung aufgeführte Nicht-Patentliteratur

- **A. G. GORNALL ; C. S. BARDAWILL ; M.M. DAVID.** *J. Biol. Chem.*, 1948, vol. 177, 751-766 [0029]
- Laundry detergents. Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry. Wiley, VCH, 2005 [0066]