



(19)
Bundesrepublik Deutschland
Deutsches Patent- und Markenamt

(10) **DE 10 2006 055 669 A1** 2008.07.17

(12)

Offenlegungsschrift

(21) Aktenzeichen: **10 2006 055 669.0**

(22) Anmeldetag: **23.11.2006**

(43) Offenlegungstag: **17.07.2008**

(51) Int Cl.⁸: **C12N 9/98** (2006.01)
C11D 3/386 (2006.01)

(71) Anmelder:
Henkel KGaA, 40589 Düsseldorf, DE

(72) Erfinder:
**Schmiedel, Peter, Dr., 40599 Düsseldorf, DE;
Hätzelt, Andre, 40591 Düsseldorf, DE; Umbreit,
Christian, 40589 Düsseldorf, DE**

Die folgenden Angaben sind den vom Anmelder eingereichten Unterlagen entnommen

(54) Bezeichnung: **Enzymzubereitung mit trägergebundenen Antioxidationsmitteln**

(57) Zusammenfassung: Gegenstand der Erfindung sind Enzymzubereitungen in Granulatform, die ein trägergebundenes Antioxidationsmittel enthalten, sowie neue, trägergebundene Antioxidationsmittel und flüssige waschaktive Zubereitungen, die gleichzeitig ein festes Enzymgranulat und ein Bleichmittel enthalten.

Beschreibung

[0001] Gegenstand der Erfindung sind Enzymzubereitungen in Granulatform, die ein trägergebundenes Antioxidationsmittel enthalten, sowie neue, trägergebundene Antioxidationsmittel und flüssige waschaktive Zubereitungen, die gleichzeitig ein festes Enzymgranulat und ein Bleichmittel enthalten.

[0002] Enzymzubereitungen haben auf zahlreichen Gebieten in der Technik Bedeutung erlangt. So werden sie in Wasch- und Reinigungsmitteln zur Verbesserung der Leistungsfähigkeit insbesondere gegenüber enzymatisch abbaubaren Ansammlungen wie Proteinen, Stärke und dergleichen eingesetzt. Allerdings ist bekannt, dass Enzyme als komplex aufgebaute Proteine durch chemische Einflüsse leicht ihre Leistungsfähigkeit einbüßen. Dies gilt insbesondere, wenn Bleichmittel zugegen sind.

[0003] In der internationalen Anmeldung WO 00/27978 A1 werden flüssige Wasch- und Reinigungsmittel offenbart, die zum Schutz gegen Oxidationsreaktionen, welche von freien Radikalen ausgelöst werden, Antioxidantien als Radikalfänger enthalten. Als geeignete Radikalfänger werden in dieser Schrift zum Beispiel Polyhydroxybenzoesäuren aufgeführt. Derartige Antioxidantien schützen das Enzym. Nachteilig ist jedoch, dass sie auf das Bleichmittelsystem oft einen negativen Einfluss haben. Dies gilt insbesondere bei modernen Bleichmitteln wie Phthalimidohexanpercarbonsäure (PAP).

[0004] Aus der europäischen Patentanmeldung EP 0290223 sind Zubereitungen hydrolytischer Enzyme bekannt sowie Bleichmittel, die derartige Zubereitungen enthalten. Es werden dort teilchenförmige Enzymprodukte vorgeschlagen, die einen Kern enthalten, in dem sich das hydrolytische Enzym befindet sowie eine Überzugsschicht, die diesen Kern umfasst, wobei die Überzugsschicht einen Stoff enthält, der mit Oxidationsmitteln reagiert, die Enzyme deaktivieren. Dabei ist das Enzymschutzmittel ausgewählt aus der Gruppe der Alkalisalze, Mischungen von Alkalisalzen mit einem pH > 10, der Reduktionsmittel, der Antioxidationsmittel und der Übergangsmetallkomplexe.

[0005] Vor dem Hintergrund dieses Standes der Technik haben sich die Erfinder die Aufgabe gestellt, Antioxidationsmittel bereitzustellen, die als Bestandteile von Enzymgranulaten selbst dann nicht zum Abbau von Bleichmitteln neigen, wenn diese gleichzeitig als disperse Phase in derselben Produktmatrix vorhanden sind.

[0006] Die Lösung dieser Aufgabe gelingt durch Enzymzubereitungen in Granulatform, enthaltend ein oder mehrere enzymatisch aktive Proteine sowie gewünschtenfalls Adsorptionsmittel, Granulier-Hilfsmittel und/oder Überzugsmittel, dadurch gekennzeichnet, dass darüber hinaus eine wirksame Menge eines trägergebundenen Antioxidationsmittels enthalten ist.

[0007] In einer allgemeinen Ausführungsform betrifft die Erfindung damit trägergebundene Antioxidationsmittel. Für die Zwecke der Erfindung bevorzugt sind trägergebundene Antioxidationsmittel, auf Basis niedermolekularer Antioxidationsmittel die über freie Hydroxylgruppen oder Carbonsäuregruppen verfügen, mit denen sie durch Veresterung an organische Träger oder durch Salzbildung an anorganische Träger gebunden werden können. Unter freien Hydroxylgruppen beziehungsweise Carbonsäuregruppen werden hier solche Gruppen verstanden, die sich mit einer organischen Säure beziehungsweise einem Alkohol zu einem Ester umsetzen lassen ohne dass dabei die antioxidativen Eigenschaften des Reaktionsproduktes verloren gehen. Geeignete Antioxidationsmittel sind zum einen natürlich vorkommende Antioxidationsmittel, beispielsweise solche, die in der Lebensmittelindustrie Anwendung finden, insbesondere Antioxidantien wie Tocopherol, dessen Derivate, Ascorbinsäure und dergleichen. Eine weitere wichtige Klasse sind phenolische Antioxidantien. Es sind dies Hydroxyphenyl-Verbindungen mit mindestens einem weiteren Substituenten, insbesondere einer OH-Gruppe oder Carboxylgruppe, wobei Verbindungen bevorzugt sind, die chinoide Strukturen ausbilden können. Unter diesen Verbindungen sind Di- und Trihydroxybenzoesäuren bevorzugt, insbesondere Gallussäure.

[0008] Erfindungsgemäß werden die Antioxidationsmittel an Träger gebunden. Zu dieser Anbindung ist eine Vielzahl chemischer Reaktionen geeignet, die vorzugsweise zu kovalenten Bindungen zwischen dem Antioxidationsmittel und dem Träger führen. Besonders bevorzugt ist es, entsprechende Antioxidationsmittel durch Esterbindung an einen Träger zu binden.

[0009] Eine erfindungsgemäß bevorzugte Klasse trägergebundener Antioxidationsmittel sind Ester aus säuregruppenhaltigen Antioxidantien wie zum Beispiel den zuvor genannten Hydroxybenzoesäuren oder Ascorbinsäure und Polymeren mit Hydroxylgruppen.

[0010] Als Polymere mit Hydroxylgruppen können dabei Polymerisate, das heißt durch radikalische Polyme-

risation hergestellte Polymere, Polykondensate, das heißt durch Veresterung, Amidbildung und dergleichen hergestellte Polymere, Additionspolymere, das heißt Polymere, die durch Umsetzung von Diisocyanaten und Diolen und ähnliche Reaktionen hergestellt werden können, oder auch natürlich vorkommende Polymere, wie zum Beispiel Polysaccharide, Lignin und dergleichen eingesetzt werden. Dabei werden die genannten Polymere unter üblichen Veresterungsbedingungen mit den Antioxidationsmitteln umgesetzt.

[0011] Nach einer weiteren Ausführungsform der Erfindung werden die Antioxidationsmittel in Säureform an basische Oberflächen anorganischer Stoffe, die zur Salzbildung befähigt sind, addiert. So kann man zum Beispiel Ascorbinsäure oder Hydroxybenzoesäuren, insbesondere Gallussäure, an feinteilige feste anorganische Oxide salzartig oder kovalent gebunden. Geeignete Oxide sind dabei Oxide und oder Oxidhydrate, und oder Hydroxide des Aluminiums, Zinks, Titans und oder des Siliciums.

[0012] Nach einer besonders bevorzugten Ausführungsform werden die zuvor genannten säuregruppen-haltigen Antioxidationsmittel mit Polymerisaten verestert, die Hydroxylgruppen aufweisen. So kann man beispielsweise Homo- oder Copolymere von Hydroxyethylacrylat oder Hydroxyethylmethacrylat mit den entsprechenden Säuren umsetzen. Nach einer ebenfalls besonders bevorzugten Vorgehensweise geht man von Polyvinylacetat aus, das zumindest anteilsweise zu Polyvinylalkohol verseift wird woraufhin anschließend der Polyvinylalkohol mit der Säuregruppe des Antioxidationsmittels verestert wird.

[0013] Nach einer weiteren bevorzugten Ausführungsform der Erfindung werden die Säuren der Antioxidationsmittel mit Polyestern, Polyamiden oder Polyurethanen, die Hydroxyl-Endgruppen tragen, verestert. Entsprechende Polyester, Polyamide oder Polyurethane können linear verzweigt oder hochverzweigt sein. Hochverzweigte Produkte sind dabei auf Grund ihrer höheren Anzahl an Bindungsstellen, bezogen auf das Molekulargewicht, bevorzugt.

[0014] Nach einer weiteren bevorzugten Ausführungsform der Erfindung werden die Antioxidationsmittel über Hydroxylgruppen an polymere Säuren gebunden. Geeignete polymere Säuren sind beispielsweise Homo- und Copolymere der Acrylsäure, der Methacrylsäure, der Itaconsäure oder der Maleinsäure. Im letzten Falle geht man insbesondere von Copolymeren aus, die Maleinsäureanhydrid-Strukturen enthalten, welche sich dann mit den OH-Gruppen zum Beispiel der Ascorbinsäure oder der Gallussäure ringöffnen lassen.

[0015] Nach einer weiteren bevorzugten Ausführungsform der Erfindung werden die niedermolekularen Antioxidantien über ihre Säuregruppen an hydroxylgruppenhaltige Polymere, natürlichen Ursprungs wie Stärke, Cellulose, Guar oder deren synthetischen Veretherungsprodukte gebunden. Dabei werden insbesondere solche natürlichen hydroxylgruppenhaltigen Polymere zu den erfindungsgemäßen Antioxidationsmittel-Verbindungen umgesetzt, die üblicherweise als Träger für Enzym in Enzymgranulatengranulaten eingesetzt werden, beispielsweise Stärke, Getreidemehl und dergleichen.

[0016] Erfindungsgemäß werden die trägergebundenen Antioxidationsmittel in Enzymgranulaten eingesetzt. Nach einer ersten Ausführungsform der Erfindung können sie in Enzymgranulaten eingesetzt werden, wie sie beispielsweise in der Patentanmeldung WO 97/40128 beschrieben sind. Gemäß dieser Anmeldung werden Enzymgranulate nach einem Verfahren hergestellt, bei dem eine wässrige enzymhaltige Flüssigkeit mit anorganischem und/oder organischem Trägermaterial und Granulierhilfsmittel als Zuschlagstoffen zu einem Vorge-misch verarbeitet wird, das einem Extrusionsschritt unterworfen wird, worauf Extrudate mit einer Korngröße von 0,3–3 mm erzeugt werden die danach gegebenenfalls einem Sphäronisierungsschritt in einem Rondiergerät und gewünschtenfalls einem Trocknungsschritt unterworfen werden. Bevorzugt sind dabei Produkte, auf die anschließend Überzüge angebracht werden, die auch Farbstoffe oder Pigmente enthalten können. Die dort beschriebenen Enzymzubereitungen enthalten als Granulierhilfsmittel phosphatierte Stärke und/oder Polyethylenglycol und Polysaccharide, wie zum Beispiel Saccharose, Getreidemehl oder Cellulosepulver als Trägermaterial. Die erfindungsgemäßen trägergebundenen Antioxidationsmittel können derartigen Granulaten beige-mischt werden, oder sie werden nach dem Extrusionsprozess als Lösung in einem geeigneten Lösemittel auf-gesprüht oder durch Abpulvern oder sonstige Maßnahmen auf die Oberfläche aufgetragen.

[0017] Nach einer weiteren bevorzugten Ausführungsform der Erfindung können die trägergebundenen Antioxidationsmittel in Granulaten eingesetzt werden, die für Flüssigwaschmittel oder Flüssigreinigungsmittel geeignet sind. Derartige Granulate haben im allgemeinen einen mehrschichtigen Aufbau. Sie enthalten ein Enzym, einen Füllstoff niederer Dichte und ein äußeres Beschichtungsmittel. Besonders bevorzugt sind dabei Granulate, wie sie in der internationalen Anmeldung WO 00/29534 beschrieben sind. Die dort genannten Granulate sind staubarm eingestellt und weisen eine echte Dichte von weniger als 1,4 g/cm³ auf, so dass sie in den flüssigen Wasch- und Reinigungsmitteln ohne Sedimentation dispergierbar sind. Bezüglich der Herstel-

lung derartiger Granulate sei auf die Lehre der genannten WO 00/29534 verwiesen. Danach kann man zum Beispiel ein Trägermaterial wie Sucrose in einem Fluid-bed-Reaktor vorlegen und mit einer Flüssigzubereitung aus Stärke, Sucrose und Wasser zu einem Granulat verarbeiten. Dieses wird dann mit der Proteaselösung beaufschlagt und schließlich mit einer Zubereitung enthaltend Titandioxid, Methylcellulose, Polyethylenglycol und/oder Tenside überzogen. Die erfindungsgemäßen Antioxidationsmittel werden bei diesem Prozess bevorzugt im Überzugsmittel gelöst oder dispergiert und dann beim Überziehen der Enzymgranulate, mit einer Deckschicht aufgebracht.

[0018] Nach einer weiteren bevorzugten Ausführungsform werden die trägergebundenen Antioxidationsmittel in Enzymgranulaten eingesetzt, wie sie in der internationalen Anmeldung WO 01/23513 beschrieben sind. Die dort beschriebenen Enzympartikel enthalten eine feste Wachsmatrix aus mindestens zwei festen Wachsen, in der die aktiven Enzympartikel dispergiert vorliegen. Bezüglich einzelner Ausführungsformen und der Herstellung derartiger Enzymgranulate, die wiederum besonders für Flüssigwaschmittel geeignet sind, sei auf die zitierte WO 01/23513 verwiesen. Die erfindungsgemäßen trägergebundenen Antioxidationsmittel können bei dieser Ausführungsform entweder den aktiven dispergierten Enzymkörnern zugesetzt werden oder sie können in der Wachsmatrix gelöst oder darin dispergiert werden.

[0019] Allgemein bevorzugt sind erfindungsgemäßes Enzymgranulat mit einer Korngröße von 0,1 mm bis 2 mm, enthaltend 2 Gew.-% bis 20 Gew.-% Protease, Lipase, Amylase und/oder Cellulase, berechnet als Trockensubstanz, 10 Gew.-% bis 50 Gew.-% quellfähige Stärke, 5 Gew.-% bis 50 Gew.-% Granulierhilfsmittel, das ein wasserlösliches organisches Polymer enthält, nicht über 10 Gew.-% wasserlösliches Salz und 3 Gew.-% bis 12 Gew.-% Wasser, welches 10 Gew.-% bis 35 Gew.-% Getreidemehl enthält.

[0020] Nach einer weiteren bevorzugten Ausführungsform enthalten die erfindungsgemäßen Enzymgranulat, natürliche, von den zur Fermentation eingesetzten Mikroorganismen gebildete, stabilisierende Begleitstoffe.

[0021] Die erfindungsgemäßen Enzymgranulate können weiterhin Adsorptionsmittel, Granulier-Hilfsmittel, wie beispielsweise Bindemittel oder Plastifizierer, und/oder Überzugsmittel enthalten.

[0022] Gemäß einer anderen bevorzugten Ausführungsform weist das erfindungsgemäßes Enzymgranulat neben dem trägergebundenen Antioxidationsmittel, die folgenden Inhaltsstoffe auf:

- (a) ein Enzym,
- (b) ein partikuläres Trägermaterial als Adsorptionsmittel,
- (c) einen von (b) unterschiedlichen Inhaltsstoff als Bindemittel und
- (d) optional weitere, von (b) und (c) unterschiedliche Inhaltsstoffe,

und desintegriert bei Lagerung bei 23°C in einem wässrigen Puffersystem, bestehend aus 16% Natriumsulfat und 3% Natriumcitrat in Wasser, pH 5,0 ± 0,1 über einen Zeitraum von 24 h im Wesentlichen nicht.

[0023] Besonders bevorzugt sind für die genannten Komponenten folgende Mengenbereiche:

- (a) 5–99 Gew.-% an Aktivsubstanz des Enzyms,
- (b) 10–80 Gew.-% eines partikulären Trägermaterials (Adsorptionsmittel),
- (c) 3–50 Gew.-% eines von (b) unterschiedlichen Inhaltsstoffs als Bindemittel und
- (d) als optionale weitere, von (b) und (c) unterschiedliche Inhaltsstoffe:
 0–50 Gew.-% (bezogen auf das Granulat) Plastifizierer,
 0–50 Gew.-% (bezogen auf das Granulat) Desintegrationshilfsmittel und/oder
 0–40 Gew.-% (bezogen auf das Granulat) Wasser, Enzymstabilisatoren, Farbstoffe, Farbpigmente, pH-Puffersubstanzen, Antioxidantien, die Dichte regulierende Verbindungen und/oder weitere Inhaltsstoffe.

[0024] Bevorzugte Komponenten (b) (Adsorptionsmittel) sind eine oder mehrere der Verbindungen, ausgewählt aus der Gruppe: Talkum, Kieselsäure, Aluminiumoxid, Silikat, insbesondere Schichtsilikat und/oder Natriumaluminiumsilikat, Bentonit, Alumosilikat (Zeolith), Sulfat, Titandioxid und/oder Polyvinylalkohol (PVA), insbesondere teilhydrolysierten PVA, besonders bevorzugt eine Kombination von zweien oder dreien dieser Verbindungen.

[0025] Bevorzugte Komponenten (c) (Bindemittel) sind eine oder mehrere der Verbindungen, ausgewählt aus der Gruppe: Polyacrylat, Polymethacrylat, Polyvinylpyrrolidon, Polysaccharid oder substituiertes Polysaccharid, insbesondere Celluloseether, Polyvinylalkohol (PVA), insbesondere teilhydrolysierten PVA oder ethoxylierten PVA, ein Copolymer der genannten Verbindungen, insbesondere Methacrylsäure-Ethylacrylat-Copolymer, besonders bevorzugt eine Kombination von zweien oder dreien dieser Verbindungen.

[0026] Bevorzugt als Teil der Komponente (d) (Plastifizierer) sind eine oder mehrere Verbindungen, ausgewählt aus der Gruppe: wasserdispergierbare organische Verbindung oder wasserdispergierbares organisches Polymer, insbesondere Polyethylenglykol (PEG), ganz besonders kurzkettiges PEG, Fettsäure oder Salz einer Fettsäure, Triacetin, Triethylcitrat und/oder mehrwertigen Alkohol, vorzugsweise Fettsäure oder Salz einer Fettsäure, besonders bevorzugt Natriumstearat und/oder Natriumoleat.

[0027] Bevorzugt als Teil der Komponente (d) (Desintegrationshilfsmittel) sind eine oder mehrere Verbindungen, ausgewählt aus der Gruppe: wasserlösliches anorganisches Salz, Monosaccharid, insbesondere Glucose, Oligosaccharid, Polysaccharid, insbesondere Cellulose, kompaktierte Cellulose oder Cellulosederivat, quervernetztes organisches Polymer, insbesondere quervernetztes Polyvinylpyrrolidon oder quervernetztes Polyacrylat.

[0028] Die erfindungsgemäßen Antioxidationsmittel können auch in Granulaten vom Kern/Schale Typ eingesetzt werden. Derartige Granulate vom so genannten Kern/Schale-Typ sowie Verfahren und Apparate zu ihrer Herstellung sind an sich bekannt. Die Herstellverfahren spiegeln sich zumeist auch im Aufbau der Beschichtung wieder. Übersichten über diese Verfahren und Apparate bieten einschlägige Handbücher. Bei einem geeigneten Beschichtungsprozess werden die Granulatpartikel, vorzugsweise Enzympartikel, in dem Heißluftstrom vorgelegt und über einen Top-Sprayer das Beschichtungsmaterial aufgesprüht. Dies erfolgt unter Trocknungsbedingungen, das heißt 40–45°C, so dass das Produkt ca. 35–38°C aufweist und trocken bleibt.

[0029] Bevorzugte Kern-Schale Granulate, sind solche, bei denen die Enzymgranulatpartikel mit einer wässrigen Emulsion auf Basis von Silikonöl beschichtet worden sind.

[0030] Geeignet sind auch die Enzymgranulatpartikel mit einer anorganisches Pigment enthaltenden Polymerlösung beschichtet werden und die die erfindungsgemäß vorhandenen trägergebundene Antioxidationsmittel enthalten Bevorzugte Beschichtungsmittel mit denen die erfindungsgemäß vorhandenen Antioxidantien aufgebracht werden können sind

(1) eine pigmenthaltige Beschichtung aus:

- (a) 5 bis 70 Gew.-% (bezogen auf die Beschichtung) feinem, anorganischen, wasserunlöslichen Pigment,
- (b) 45 bis 90 Gew.-% einer organischen Substanz mit einem Schmelzpunkt von 40 bis 70°C und
- (c) bis 20 Gew.-% eines schüttfähigkeitsverbessernden Agens.;

(2) eine Beschichtung, enthaltend ein mehrwertiges Metallsalz einer unverzweigten oder verzweigten, ungesättigten oder gesättigten, ein- oder mehrfach hydroxylierten Fettsäure mit mindestens 12 Kohlenstoffatomen aufgebracht wird.

(3) eine Mischung aus TiO_2 , Harnstoff und Polyethylenglycol mit einem Wassergehalt von weniger als 50 Gew.-% aufgebracht wird.

(4) Emulsionen auf Basis von Silikonöl, wobei diese in Form von Wasser-in-Öl-Emulsionen (W/O), Öl-in-Wasser-Emulsionen (O/W), multiplen Emulsionen (W/O/W) und Nano- sowie Mikroemulsionen aufgetragen werden.

(5) abriebfeste umhüllte Enzymgranulate, die dadurch herstellbar sind, dass man die Granulatpartikel mit einer harnstoffhaltigen wässrigen Zubereitung beaufschlagt und das Wasser zumindest anteilig durch Trocknen entfernt. Vorteilhafterweise werden dieser Anmeldung zufolge zunächst die Feinanteile des vorgelegten unbeschichteten Granulats über ein zweistufiges Windsichten entfernt und anschließend die sehr abriebfeste Schicht aus Harnstoff/PEG/ TiO_2 mit einem Wassergehalt von weniger als 50% aufgebracht.

[0031] Gemäß einer weiteren Ausführungsform der vorliegenden Erfindung handelt es sich um ein beschichtetes Granulat, wobei die Beschichtung zu mehr als 50 Gew.-% aus einer oder mehreren der folgenden Verbindungen besteht: wasserdispergierbare Stoffe, wasserdispergierbares und/oder wasserlösliches Polymer, Fettsäure, Salz einer Fettsäure, Fettalkohol, Paraffin, Polyvinylacetat, Polyacrylat, Polymethacrylat, Methacrylsäure-Ethylacrylat-Copolymer, Polyvinylpyrrolidon, Celluloseether, Polyvinylalkohol und ethoxylierten Polyvinylalkohol.

[0032] Vorteilhafter ist dass, erfindungsgemäße Granulate mit einer zusätzlichen Polymerbeschichtung erhöhte Stabilitätswerte aufweisen.

[0033] Gemäß einer weiteren bevorzugten Ausführungsform handelt es sich um ein erfindungsgemäßes mit Polymer beschichtetes Granulat, wobei es sich bei dem wasserlöslichen Polymer um Polyacrylat oder ein Methacrylsäure-Ethylacrylat-Copolymer handelt und/oder bei dem Celluloseether um Methylcellulose (MC), Hydroxyethylcellulose (HEC), Hydroxypropylcellulose (HPC), Hydroxypropylmethylcellulose (HPMC) oder Carbomethylcellulose (CMC).

[0034] Nach einer weiteren bevorzugten Ausführungsform enthält die Beschichtung zusätzlich einen oder mehrere Füllstoffe ausgewählt aus der Gruppe der anorganischen Partikel, vorzugsweise Silicat oder Aluminiumoxid, besonders bevorzugt Talkum.

[0035] Nach einer weiteren bevorzugten Ausführungsform enthält die Beschichtung zusätzlich einen oder mehrere Weichmacher, ausgewählt aus der Gruppe: Triethylcitrat, Triacetin, mehrfachfunktionellen Alkohol, insbesondere 1,2-Propandiol, und Polyethylenglycol.

[0036] In einer bevorzugten Ausführungsform der vorliegenden Erfindung weisen die erfindungsgemäßen unbeschichteten oder beschichteten Granulate einen mittleren Partikel-Durchmesser von 100 bis 3.000 µm, vorzugsweise 200 bis 2.500 µm, besonders bevorzugt 400 bis 2.000 µm.

[0037] Gemäß einer bevorzugten Ausführungsform der vorliegenden Erfindung weisen die erfindungsgemäßen unbeschichteten oder beschichteten Granulate eine durchschnittliche Dichte von 1,00 bis 1,50, vorzugsweise von 1,02 bis 1,30, besonders bevorzugt von 1,05 bis 1,15 g/ml auf.

[0038] Gemäß einer weiteren Ausführungsform können erfindungsgemäße Granulate mehr als ein, kovalent an einen Träger gebundene Antioxidans und/oder verschiedene Trägermaterialien mit denselben Antioxidantien und/oder mehrere Antioxidantien, gebunden an dasselbe Trägermaterial enthalten. Vorteilhafterweise ergänzen sie sich hinsichtlich ihrer Reduktionskraft, d. h. decken eingewisses Spektrum und/oder eine gewisse Reaktionsbreite hinsichtlich bevorzugter Substrate ab. So sind manche Verbindungen besonders gut zum Schutz gegen Luftsauerstoff geeignet, während andere besonders gut in der Mischung enthaltene Oxidationsmittel zu inaktivieren vermögen.

[0039] In einer weiteren Ausführungsform können erfindungsgemäße Granulate zusätzlich weitere, nicht kovalent an einen Träger gebundene Antioxidantien enthalten, um einen möglichst umfassenden Oxidationsschutz auszuüben. Denn es kann gerade beabsichtigt sein, über die festen Granulate Antioxidantien in erfindungsrelevante Mittel eindiffundieren und dort, d. h. außerhalb der erfindungsgemäßen Granulate wirken zu lassen.

[0040] Die erfindungsgemäßen Granulate enthalten das aktive Enzym in Mengen bis zu 20 Gew.-%. Bevorzugt wird der Fachmann die Enzymmenge so einstellen, dass die Gesamtzubereitung, also etwa das Flüssigwaschmittel, das die Granulate enthält, einiges an Menge zwischen 1×10^{-8} und 5 Gew.-% aktives Protein aufweist.

[0041] Die Proteinkonzentration 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.

[0042] Unter den Proteasen sind solche vom Subtilisin-Typ bevorzugt. Beispiele hierfür sind 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. Subtilisin Carlsberg ist in weiterentwickelter Form unter dem Handelsnamen Alcalase[®] von der Firma Novozymes A/S, Bagsværd, Dänemark, erhältlich. Die Subtilisine 147 und 309 werden unter den Handelsnamen Esperase[®], beziehungsweise Savinase[®] von der Firma Novozymes vertrieben. Von der Protease aus *Bacillus lentus* DSM 5483 (WO 91/02792 A1) leiten sich die unter der Bezeichnung BLAP[®] geführten Varianten ab, die insbesondere in WO 92/21760 A1, WO 95/23221 A1, WO 02/088340 A2 und WO 03/038082 A2 beschrieben werden. Weitere verwendbare Proteasen aus verschiedenen *Bacillus* sp. und *B. gibsonii* gehen aus den Patentanmeldungen WO 03/054185 A1, WO 03/056017 A2, WO 03/055974 A2 und WO 03/054184 A1 hervor.

[0043] Weitere brauchbare Proteasen sind beispielsweise die unter den Handelsnamen Durazym[®], Relase[®], Everlase[®], Nafizym, Natalase[®], Kannase[®] und Ovozyme[®] von der Firma Novozymes, die unter den Handelsnamen, Purafect[®], Purafect[®]OxP, Purafect[®]Prime und Properase[®] von der Firma Genencor, das unter dem Handelsnamen Protosol[®] von der Firma Advanced Biochemicals Ltd., Thane, Indien, das unter dem Handelsnamen Wuxi[®] von der Firma Wuxi Snyder Bioproducts Ltd., China, die unter den Handelsnamen Proleather[®] und Protease P[®] von der Firma Amano Pharmaceuticals Ltd., Nagoya, Japan, und das unter der Bezeichnung Proteinase K-16 von der Firma Kao Corp., Tokyo, Japan, erhältlichen Enzyme.

[0044] Beispiele für erfindungsgemäß konfektionierbare Amylasen sind die α-Amylasen aus *Bacillus licheni-*

formis, aus *B. amyloliquefaciens* oder aus *B. stearothermophilus* sowie deren für den Einsatz in Wasch- oder Reinigungsmitteln verbesserte Weiterentwicklungen. Das Enzym aus *B. licheniformis* ist von der Firma Novozymes unter dem Namen Termamyl[®] und von der Firma Genencor unter dem Namen Purastar[®]ST erhältlich. Weiterentwicklungsprodukte dieser α -Amylase sind von der Firma Novozymes unter den Handelsnamen Duramyl[®] und Termamyl[®]ultra, von der Firma Genencor unter dem Namen Purastar[®]OxAm und von der Firma Daiwa Seiko Inc., Tokyo, Japan, als Keistase[®] erhältlich. Die α -Amylase von *B. amyloliquefaciens* wird von der Firma Novozymes unter dem Namen BAN[®] vertrieben, und abgeleitete Varianten von der α -Amylase aus *B. stearothermophilus* unter den Namen BSG[®] und Novamyl[®], ebenfalls von der Firma Novozymes.

[0045] Desweiteren sind für diesen Zweck die in der Anmeldung WO 02/10356 A2 offenbarte α -Amylase aus *Bacillus* sp. A 7-7 (DSM 12368) und die in der Anmeldung WO 02/44350 A2 beschriebene Cyclodextrin-Glucanotransferase (CGTase) aus *B. agaradherens* (DSM 9948) hervorzuheben. Ferner sind die amylolytischen Enzyme einsetzbar, die dem Sequenzraum von α -Amylasen angehören, der in der Anmeldung WO 03/002711 A2 definiert wird, und die, die in der Anmeldung WO 03/054177 A2 beschrieben werden. Ebenso sind Fusionsprodukte der genannten Moleküle einsetzbar, beispielsweise die aus der Anmeldung DE 10138753 A1 oder Punktmutationen davon.

[0046] Darüber hinaus sind die unter den Handelsnamen Fungamyl[®] von der Firma Novozymes erhältlichen Weiterentwicklungen der α -Amylase aus *Aspergillus niger* und *A. oryzae* geeignet. Weitere einsetzbare Handelsprodukte sind beispielsweise die Amylase-LT[®] und Stainzyme[®], Termamyl[®]Ultra und Stainzyme[®]Ultra, letztere ebenfalls von der Firma Novozymes. Auch durch Punktmutationen erhältliche Varianten dieser Enzyme können in erfindungsgemäße Granulate eingearbeitet werden.

[0047] Erfindungsgemäße Granulate können Lipasen oder Cutinasen, insbesondere wegen ihrer Triglyceridspaltenden 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. Sie werden beispielsweise von der Firma Novozymes unter den Handelsnamen Lipolase[®], Lipolase[®]Ultra, LipoPrime[®], Lipozyme[®] und Lipex[®] vertrieben. Desweiteren sind beispielsweise die Cutinasen einsetzbar, die ursprünglich aus *Fusarium solani pisi* und *Humicola insolens* isoliert worden sind. Ebenso brauchbare Lipasen sind von der Firma Amano unter den Bezeichnungen Lipase CE[®], Lipase P[®], Lipase B[®], beziehungsweise Lipase CES[®], Lipase AKG[®], *Bacillus* sp. Lipase[®], Lipase AP[®], Lipase M-AP[®] und Lipase AML[®] erhältlich. Von der Firma Genencor sind beispielsweise die Lipasen, beziehungsweise Cutinasen einsetzbar, deren Ausgangsenzyme ursprünglich aus *Pseudomonas mendocina* und *Fusarium solanii* isoliert worden sind. Als weitere wichtige Handelsprodukte sind die ursprünglich von der Firma Gist-Brocades vertriebenen Präparationen M1 Lipase[®] und Lipomax[®] und die von der Firma Meito Sangyo KK, Japan, unter den Namen Lipase MY-30[®], Lipase OF[®] und Lipase PL[®] vertriebenen Enzyme zu erwähnen, ferner das Produkt Lumafast[®] von der Firma Genencor.

[0048] Erfindungsgemäße Granulate können, insbesondere wenn sie für die Behandlung von Textilien gedacht sind, Cellulasen 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.

[0049] Eine brauchbare pilzliche, Endoglucanase(EG)-reiche Cellulase-Präparation, beziehungsweise deren Weiterentwicklungen werden von der Firma Novozymes unter dem Handelsnamen Celluzyme[®] angeboten. Die ebenfalls von der Firma Novozymes erhältlichen Produkte Endolase[®] und Carezyme[®] basieren auf der 50 kD-EG, beziehungsweise der 43 kD-EG aus *H. insolens* DSM 1800. Weitere einsetzbare Handelsprodukte dieser Firma sind Cellusoft[®] und Renozyme[®]. Letzteres basiert auf der Anmeldung WO 96/29397 A1. Leistungsverbesserte Cellulase-Varianten gehen beispielsweise aus der Anmeldung WO 98/12307 A1 hervor. Ebenso sind die in der Anmeldung WO 97/14804 A1 offenbarten Cellulasen einsetzbar; beispielsweise die darin offenbarte 20 kD-EG aus *Melanocarpus*, die von der Firma AB Enzymes, Finnland, unter den Handelsnamen Ecostone[®] und Biotouch[®] erhältlich ist. Weitere Handelsprodukte der Firma AB Enzymes sind Econase[®] und Ecopulp[®]. Weitere geeignete Cellulasen aus *Bacillus* sp. CBS 670.93 und CBS 669.93 werden in WO 96/34092 A2 offenbart, wobei die aus *Bacillus* sp. CBS 670.93 von der Firma Genencor unter dem Handelsnamen Puradax[®] erhältlich ist. Weitere Handelsprodukte der Firma Genencor sind „Genencor detergent cellulase L“ und IndiAge[®]Neutra.

[0050] Erfindungsgemäße Granulate für den Einsatz in Wasch- oder Reinigungsmitteln 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), Pullulasen und β -Glucanasen. Geeignete Mannanasen sind beispielsweise unter den Namen Gamanase[®] und Pektinex AR[®] von der Firma Novozymes, unter dem Namen Rohapec[®] B1L von der Firma AB Enzymes, unter dem Namen Pyrolase[®] von der Firma Diversa Corp., San Diego, CA, USA, und unter dem Namen Purabrite[®] von der Firma Genencor Int., Inc., Palo Alto, CA, USA, erhältlich. Eine geeignete β -Glucanase aus einem *B. alcalophilus* geht beispielsweise aus der Anmeldung WO 99/06573 A1 hervor. Die aus *B. subtilis* gewonnene β -Glucanase ist unter dem Namen Cereflo[®] von der Firma Novozymes erhältlich.

[0051] Zur Erhöhung der bleichenden Wirkung können erfindungsgemäße Granulate auch Oxidoreduktasen, beispielsweise Oxidasen, Oxygenasen, Katalasen (die bei niedrigen H₂O₂-Konzentrationen als Peroxidase reagieren), Peroxidasen, wie Halo-, Chloro-, Bromo-, Lignin-, Glucose- oder Mangan-peroxidasen, Dioxygenasen oder Laccasen (Phenoxidasen, Polyphenoxidasen) enthalten. Als geeignete Handelsprodukte sind Denilite[®] 1 und 2 der Firma Novozymes zu nennen. Als vorteilhaft einsetzbare Beispielsysteme für eine enzymatische Perhydrolyse sei auf die Anmeldung WO 98/45398 A1 verwiesen. Insbesondere für solch ein System brauchbare Cholinoxidasen offenbart beispielsweise WO 2004/058955 A2. Modifizierte Proteasen mit ausgeprägter, an dieser Stelle ebenfalls vorteilhaft einsetzbarer Perhydrolaseaktivität, insbesondere zum Erzielen einer milden Bleiche in Textilwaschmitteln gehen aus der Anmeldung WO 2004/058961 A1 hervor. Ein kombiniertes enzymatisches Bleichsystem, umfassend eine Oxidase und eine Perhydrolase beschreibt die Anmeldung PCT/EP 2005/006178. Weitere erfindungsgemäß einsetzbare Perhydrolasen offenbart auch WO 2005/056782 A2. Vorteilhafterweise werden zusätzlich vorzugsweise organische, besonders bevorzugt aromatische, mit den Enzymen wechselwirkende Verbindungen zugegeben, um die Aktivität der betreffenden Oxidoreduktasen zu verstärken (Enhancer) oder um bei stark unterschiedlichen Redoxpotentialen zwischen den oxidierenden Enzymen und den Anschmutzungen den Elektronenfluß zu gewährleisten (Mediatoren).

[0052] Zur Offenbarung der oben angegebenen Sequenzen der Perhydrolasen wird auf die Offenbarung in der internationalen Patentanmeldung WO 2005/124012 A1 verwiesen.

[0053] Die in erfindungsgemäßen Granulaten eingesetzten Enzyme stammen entweder ursprünglich aus Mikroorganismen, etwa der Gattungen *Bacillus*, *Streptomyces*, *Humicola*, oder *Pseudomonas*, und/oder werden nach an sich bekannten biotechnologischen Verfahren durch geeignete Mikroorganismen produziert, etwa durch transgene Expressionswirte der Gattungen *Bacillus* oder durch filamentöse Fungi.

[0054] Unter all diesen Enzymen sind solche besonders bevorzugt, die an sich gegenüber einer Oxidation vergleichsweise stabil oder beispielsweise über Punktmutagenese stabilisiert worden sind. Hierunter sind insbesondere die bereits erwähnten Handelsprodukte Everlase und Purafect[®] OxP als Beispiele für solche Proteasen und Duramyl als Beispiel für eine solche α -Amylase anzuführen.

[0055] Eine bevorzugte Ausführungsform ist ein erfindungsgemäßes Enzymgranulat mit einem Enzymgehalt von 5 bis 99 Gew.-% an Aktivsubstanz des Enzyms, zunehmend bevorzugt 5 bis 90 Gew.-%, 5,2 bis 80 Gew.-%, 5,4 bis 70 Gew.-%, 5,6 bis 60 Gew.-%, 5,8 bis 50 Gew.-%, 6,0 bis 40 Gew.-%, 6,2 bis 30 Gew.-%, 6,4 bis 20 Gew.-%, 6,6 bis 17,5 Gew.-%, 7,0 bis 15 Gew.-%, ganz besonders bevorzugt 10 bis 12 Gew.-% Aktivsubstanz.

[0056] Eine bevorzugte Ausführungsform ist ein erfindungsgemäßes Granulat, wobei das kovalent an einen supramolekularen Träger gebundene Antioxidans bis zu 30 Gew.-%, vorzugsweise 10 bis 20 Gew.-%, besonders bevorzugt 12,5 bis 17,5 Gew.-% des Granulats ausmacht.

[0057] Hierbei handelt es sich rechnerisch um die Konzentration dieses erfindungswesentlichen Inhaltsstoffs, der sich allein auf dessen Stoffkonzentration bezieht, d. h. ohne den erfindungsgemäß kovalent daran gebundenen supramolekularen Träger. Diese Größe ist wichtig, um die darauf zurückzuführende antioxidierende Wirkung entsprechend einzustellen.

[0058] Nach einer bevorzugten Ausführungsform werden die erfindungsgemäßen Enzymgranulate in Waschmitteln und insbesondere in Flüssigwaschmitteln eingesetzt. Dabei zeigen sich die überlegenen Eigenschaften der erfindungsgemäßen Produkte besonders dann, wenn diese Flüssigwaschmittel zusätzlich ein Bleichmittel enthalten.

[0059] Geeignete Flüssigwaschmittel sind zum Beispiel aus der WO 96/05284 A1 oder der WO 99/28430 A1 bekannt.

[0060] Neben den Enzymgranulaten enthalten die flüssigen Wasch- und Reinigungsmittel Tensid(e), wobei anionische, nichtionische, kationische und/oder amphotere Tenside eingesetzt werden können. Bevorzugt sind aus anwendungstechnischer Sicht Mischungen aus anionischen und nichtionischen Tensiden.

[0061] Als nichtionische Tenside werden vorzugsweise alkoxylierte, vorteilhafterweise ethoxylierte, insbesondere primäre Alkohole mit vorzugsweise 8 bis 18 C-Atomen und durchschnittlich 1 bis 12 Mol Ethylenoxid (EO) pro Mol Alkohol eingesetzt. Außerdem können als weitere nichtionische Tenside auch Alkylglykoside, alkoxylierte Fettsäurealkylester, Aminoxide und Polyhydroxyfettsäureamide.

[0062] Der Gehalt an nichtionischen Tensiden beträgt in den flüssigen Wasch- und Reinigungsmitteln bevorzugt 5 bis 30 Gew.-%, vorzugsweise 7 bis 20 Gew.-% und insbesondere 9 bis 15 Gew.-%, jeweils bezogen auf das gesamte Mittel.

[0063] Als anionische Tenside werden beispielsweise solche vom Typ der Sulfonate und Sulfate eingesetzt. Als Tenside vom Sulfonat-Typ kommen dabei vorzugsweise C₉₋₁₃-Alkylbenzolsulfonate, Olefinsulfonate, Alkylsulfonate und/oder die Ester von α -Sulfofettsäuren (Estersulfonate) in Betracht. Die Tenside vom Typ der Sulfate umfassen beispielsweise Alk(en)ylsulfate oder ethoxylierte Alkenylsulfate. Weitere geeignete Anion-tenside sind sulfierte Fettsäureglycerinester und Alkylsulfobornsteinsäuresalze.

[0064] Insbesondere bevorzugte anionische Tenside sind Seifen. Geeignet sind gesättigte und ungesättigte Fettsäureseifen, wie die Salze der Laurinsäure, Myristinsäure, Palmitinsäure, Stearinsäure, (hydrierten) Erucasäure und Behensäure sowie insbesondere aus natürlichen Fettsäuren, zum Beispiel Kokos-, Palmkern-, Olivenöl- oder Talgfettsäuren, abgeleitete Seifengemische.

[0065] Die anionischen Tenside einschließlich der Seifen können in Form ihrer Natrium-, Kalium- oder Ammoniumsalze sowie als lösliche Salze organischer Basen, wie Mono-, Di- oder Triethanolamin, vorliegen.

[0066] Der Gehalt bevorzugter flüssiger Wasch- und Reinigungsmittel an anionischen Tensiden beträgt 2 bis 30 Gew.-%, vorzugsweise 4 bis 25 Gew.-% und insbesondere 5 bis 22 Gew.-%, jeweils bezogen auf das gesamte Mittel.

[0067] Zusätzlich zu den Enzymgranulaten und zu dem/den Tensid(en) können die flüssigen Wasch- und Reinigungsmittel weitere Inhaltsstoffe enthalten, die die anwendungstechnischen und/oder ästhetischen Eigenschaften des flüssigen Wasch- und Reinigungsmittels weiter verbessern. Im Rahmen der vorliegenden Erfindung enthalten bevorzugte Mittel zusätzlich den Enzymgranulaten und zu den Tensid(en) einen oder mehrere Stoffe aus der Gruppe der Gerüststoffe, Bleichmittel, Bleichaktivatoren, Elektrolyte, nichtwässrigen Lösungsmittel, pH-Stellmittel, Duftstoffe, Parfümträger, Farbstoffe, Hydrotope, Schauminhibitoren, Silikonöle, Antiredepositionsmittel, optischen Aufheller, Vergrauungsinhibitoren, Farbübertragungsinhibitor, Einlaufverhinderer, Knitterschutzmittel, Farbübertragungsinhibitoren, antimikrobiellen Wirkstoffe, Germizide, Fungizide, Antioxidantien, Korrosionsinhibitoren, Antistatika, Bügelhilfsmittel, Phobier- und Imprägniermittel, Quell- und Schiebefestmittel sowie UV-Absorber.

[0068] Es ist insbesondere bevorzugt, dass das Wasch- und Reinigungsmittel ein Bleichmittel enthält. Unter den als Bleichmittel dienenden, in Wasser H₂O₂ liefernden Verbindungen haben das Natriumperborattetrahydrat und das Natriumperboratmonohydrat besondere Bedeutung. Weitere brauchbare Bleichmittel sind beispielsweise Natriumpercarbonat, Peroxypyrophosphate, Citratperhydrate sowie H₂O₂ liefernde persäure Salze oder organische Persäuren, wie Perbenzoate, Peroxophthalate, Diperazelainsäure, Diperdodecandisäure, 4-Phthalimidoperoxobutansäure, 5-Phthalimidoperoxopentansäure, 6-Phthalimidoperoxohexansäure, 7-Phthalimidoperoxoheptansäure, N,N'-terephthaloyl-di-6-aminoperoxohexansäure und Mischungen aus diesen. Zu den bevorzugten Persäuren gehören die Phthalimidoperoxoalkansäuren, insbesondere 6-Phthalimidoperoxohexansäure (PAP).

[0069] Die Menge an Bleichmittel beträgt vorzugsweise zwischen 0,5 und 25 Gew.-% bezogen auf das gesamte Wasch- und Reinigungsmittel.

[0070] Um beim Waschen bei Temperaturen von 60°C und darunter eine verbesserte Bleichwirkung zu erreichen, können Bleichaktivatoren in die Wasch- und Reinigungsmittel eingearbeitet werden. Als Bleichaktivato-

ren können Verbindungen, die unter Perhydrolysebedingungen aliphatische Peroxocarbonsäuren ergeben, eingesetzt werden. Bevorzugt sind mehrfach acylierte Alkyldiamine, insbesondere Tetraacetylethylendiamin (TAED), acylierte Triazinderivate, insbesondere 1,5-Diacetyl-2,4-dioxohexahydro-1,3,5-triazin (DADHT), acylierte Glykolorile, 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.

[0071] Zusätzlich zu den konventionellen Bleichaktivatoren oder an deren Stelle können auch so genannte Bleichkatalysatoren in die flüssigen Wasch- und Reinigungsmittel eingearbeitet 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 stickstoffhaltigen Tripod-Liganden sowie Co-, Fe-, Cu- und Ru-Amminkomplexe sind als Bleichkatalysatoren verwendbar.

[0072] Das flüssige Wasch- und Reinigungsmittel ist bevorzugt im Wesentlichen wasserfrei. "Im Wesentlichen wasserfrei" bedeutet im Rahmen dieser Erfindung, dass das hergestellte Mittel vorzugsweise kein freies, nicht als Kristallwasser oder in vergleichbarer Form gebundenes Wasser enthält, um eine Zersetzung eines vorhandenen Bleichmittels zu verhindern. In einigen Fällen sind geringe Mengen an freiem Wasser tolerierbar, insbesondere in Mengen bis zu 5 Gew.-%.

[0073] Die Enzymgranulate können stabil in den flüssigen Wasch- und Reinigungsmittel, beispielsweise mittels Einrührens, dispergiert werden. Stabil bedeutet, dass die Mittel bei Raumtemperatur und bei 40°C über einen Zeitraum von mindestens 4 Wochen und bevorzugt von mindestens 6 Wochen stabil sind, ohne dass die Enzymgranulate aufräumen oder sedimentieren oder gar zerfallen.

Beispiele

Beispiel 1

Bildung eines erfindungsgemäßen Antioxidans durch Bindung an ein organisches Polymer

[0074] Unter einer Inertgasatmosphäre und unter Lichtausschluss werden 10,26 g einer Lösung aus Poly-2-hydroxyethylacrylat (0,95 g Polymer auf 20 ml Lösungsmittel) in 350 ml Dioxan vorgelegt und mit 70 g p-Toluolsulfonsäurechlorid und 55,72 g Triethylamin versetzt und für ca. 30 min gerührt. Zu dieser Lösung werden 63,71 g Gallussäure zugegeben und bei 50°C für ca. 120 h erhitzt. Die Lösung wird eingeeengt und mittels Dialyse gereinigt. Das Reaktionsprodukt wird mittels Lyophilisierung vollständig getrocknet.

[0075] Hierdurch erhält man ein erfindungsgemäß kovalent an einen supramolekularen Träger gebundenes Antioxidationsmittel, in diesem Falle eine an ein organisches Polymer, nämlich ein Polyacrylat, gebundene Gallussäure.

Beispiel 2

Bildung eines weiteren erfindungsgemäßen Antioxidationsmittel durch Bindung an ein organisches Polymer

[0076] Zu einer Lösung aus 5 g des hydroxylmodifizierten, hyperverzweigten Polyesteramids Hybrane® (Firma DSM Hybrane B.V., Heerlen, Niederlande), in 270 ml Dioxan wurden unter Lichtausschluss und Inertgasatmosphäre 5,34 g Gallussäure in 200 ml Dioxan und 2 Mol-% p-Toluolsulfonsäure in 30 ml Dioxan zugesetzt. Nach Zugabe von 20 g trockenem handelsüblichem Molekularsieb aus Natriumaluminiumsilikat (Molsieb 4 Angström, erhältlich von Sigma-Aldrich Chemie GmbH, Taufkirchen, Deutschland) zum Entfernen von kleinen Mengen Wasser wird der Ansatz langsam auf 60°C erwärmt und das Reaktionsprodukt nach ca. 200 h mittels Dialyse gereinigt und lyophilisiert.

[0077] Hierdurch erhält man ein erfindungsgemäß kovalent an einen supramolekularen Träger gebundenes Antioxidationsmittel, in diesem Falle eine an ein organisches Polymer, nämlich ein hyperverzweigtes Polyesteramid gebundene Gallussäure.

Beispiel 3

Bildung eines weiteren erfindungsgemäßen Antioxidationsmittels durch Bindung an ein organisches Polymer

[0078] Zu einer Lösung aus 10 g des hydroxylmodifizierten, hyperverzweigten Polyesteramids Hybrane® der Fa. DSM Hybranes BV und 13,19 g 3,4,5-Trimethoxybenzoesäure in 300 ml Chloroform wurde unter Lichtausschluss und Inertgasatmosphäre 1 ml Schwefelsäure zugegeben und langsam auf ca. 60°C erhitzt. Nach ca. 120 h wurden 20 ml gesättigte Natriumhydrogencarbonat-Lösung zugegeben und die organische Phase im Vakuum vom Lösungsmittel befreit.

[0079] Das Reaktionsprodukt wurde mittels Bortribromid entschützt und anschließend mittels Dialyse und Gefrierdrying als hellbeiger Feststoff erhalten.

[0080] Hierdurch erhält man ein erfindungsgemäß kovalent an einen supramolekularen Träger gebundenes Antioxidationsmittel, in diesem Falle eine an ein organisches Polymer, nämlich ein hyperverzweigtes Polyesteramid gebundene 3,4,5-Trimethoxybenzoesäure.

Beispiel 4

Bildung eines erfindungsgemäßen Antioxidationsmittels durch Bindung an anorganische Partikel

[0081] Unter Lichtausschluss werden in einer Inertgasatmosphäre 5,55 g Gallussäure mit 300 ml Wasser bei ca. 30°C gerührt und langsam mit 20 g Aluminiumoxid(hydroxid) (Handelsname Disperal® P3; Fa. Sasol, Hamburg, Deutschland) versetzt. Es wird für ca. drei Stunden unter Rückfluss erhitzt und nach dem Abkühlen der Feststoff abgetrennt, mehrfach mit Wasser gewaschen und anschließend im Vakuum getrocknet.

[0082] Hierdurch erhält man ein erfindungsgemäßes kovalent an einen supramolekularen Träger gebundenes Antioxidationsmittel, in diesem Falle eine an ein anorganisches Partikel (Aluminiumhydroxidmischoxid) gebundene Gallussäure. Darin liegt die Gallussäure über eine Art Esterbindung gebunden an den Partikel vor.

[0083] Ein beispielgemäßes Reaktionsprodukt enthielt 21,8 Gew.-% an gebundener Gallussäure, bestimmt über die Ermittlung des Belegungsgrades über Elementaranalyse, korrigiert um den Wert des Eduktes (Disperal P3).

Beispiel 5

Bildung eines weiteren erfindungsgemäßen Antioxidans durch Bindung an anorganische Partikel

[0084] Unter Lichtausschluss werden in einer Inertgasatmosphäre 58,73 g Gallussäureoctylester in 600 ml Dioxan vorgelegt und unter Rühren langsam mit 130 g Disperal P3 versetzt. Die Reaktionsmischung wird bis zum Rückfluss erhitzt und nach ca. vier Stunden der Feststoff nach dem Abkühlen abgetrennt, dieser mit reichlich Dioxan und Diethylether gewaschen und im Vakuum vom restlichen Lösungsmittel befreit.

[0085] Hierdurch erhält man ein erfindungsgemäßes kovalent an einen supramolekularen Träger gebundenes Antioxidationsmittel, in diesem Falle einen an ein anorganisches Partikel (Aluminiumhydroxidmischoxid) über eine Esterbindung gebundenes Gallussäurederivat.

[0086] Ein beispielgemäßes Reaktionsprodukt enthielt 25,9% (w/w) gebundenen Gallussäureoctylester, bestimmt über die Ermittlung des Belegungsgrades über Elementaranalyse, korrigiert um den Wert des Eduktes (Disperal P3).

Beispiel 6

Herstellung eines erfindungsgemäßen Enzymgranulats

[0087] Aus folgenden Bestandteilen wird mittels Extrusion ein Granulat (Granulat E1) hergestellt:

Menge [g]	Inhaltsstoff
80	Partiell hydrolysierter Polyvinylalkohol (Erkol M05/290; Fa. Wacker-Chemie, München)
140	Natriumstearat (Fa. Riedel-de Haën/Sigma-Aldrich, Seelze, Deutschland)
20	Natrium-Aluminiumsilikat (mittlere Teilchengröße 3,5 µm; Handelsprodukt Wessalith® P = Wessalith® 4000; Fa. Degussa, Frankfurt/M., Deutschland)
80	erfindungsgemäßes trägerfixiertes Antioxidans gemäß Beispiel 5
60	Titandioxid (Fa. Kronos, Leverkusen, Deutschland)
456	flüssiges Proteasekonzentrat (Handelsprodukt Everlase®6-8T; Fa. Novozymes, Bagsværd, Dänemark)

[0088] Dazu werden alle pulverförmigen und trockenen Substanzen vorgemischt und mit einer Pulverdosisierung in den Extruder (Doppelschneckenextruder Typ 20/40D; Fa. Brabender, Duisburg, Deutschland) eingebracht. Nach einer Verfahrenslänge von 12 D erfolgt unter Verwendung einer Labordosierpumpe Typ M5 Lewa Lab (Fa. Hermann Ott AG, Leonberg, Deutschland) die Zugabe des flüssigen Enzyms. Das Förderverhältnis der Pulverdosisierung zur Flüssigdosisierung beträgt 13:0,6 bis 13:0,4. Anschließend wird auf einer Verfahrenslänge von 28 D homogenisiert und plastifiziert. Für die Konfektionierung wird die Enzymmasse durch eine Rundstrangdüse (Durchmesser 2 mm) auf ein Transportband ausgetragen und nach einer Kühlstrecke von 1 m in einen Granulator geführt. Die entstehenden zylindrischen Extrudat-Partikel werden verrundet und können optional beschichtet werden.

[0089] Bei der Extrusion werden folgende Verfahrensbedingungen eingehalten: Temperatur bei Einzug und Düse jeweils 50°C; Druck: 30 bar, Drehmoment: 37 Nm; Schneckendrehzahl: 100 Umdrehungen pro Minute.

Beispiel 7

Herstellung von erfindungsgemäßen flüssigen Vollwaschmittelrezepturen

[0090] Es wird ein flüssiges Vollwaschmittel folgender Zusammensetzung hergestellt, jeweils bezogen auf den Aktivstoffgehalt:

Menge [Gew.-%]	Inhaltsstoff
16,5	Lineares Alkylbenzolsulfonat (LAS; Fa. Cognis, Düsseldorf)
10	C ₁₂ -C ₁₈ -Fettalkoholpolyglycoether mit 7 EO (Dehydol LT 7; Fa. Cognis)
1	Kaliumtrisphosphonmethylimin-Oxid (Sequion® 10 H 60; Fa. Polygon Chemie; Olten, Schweiz)
3	Natriumcitrat
8	Natriumsulfat
3	Phthalimidoperoxyhexansäure (PAP) als Granulat (400–1.200 µm; Handelsprodukt Eureco® W; Fa. Solvay Solexis; Bussi, Italien)
3,5	erfindungsgemäßes Enzymgranulat aus Beispiel 6
0,25	Xanthan-Gum; Handelsprodukt TGCS; Fa. Jungbunzlauer Xanthan, Pernhofen, Österreich)
1	Parfüm
0,1	Silicon-Entschäumer (Handelsprodukt DC 2-3910; Fa. Wacker-Chemie, München)
ad 100	Wasser

[0091] Die Herstellung erfolgt, indem das Wasser in einem Rührbehälter vorgelegt und dazu das Xanthan zugegeben wird. Nach dem Quellen des Xanthans (ca. 30 min) wird das Sulfat zugegeben. Danach erfolgt die Zugabe der Tenside und der weiteren Rohstoffe unter Rühren. Der pH-Wert wird mit konzentrierter NaOH auf 5,0 ± 0,2 eingestellt.

Beispiel 8

Vergleichsrezeptur

[0092] Es wurden Enzymgranulate wie in Beispiel 5 hergestellt, allerdings mit dem Unterschied, dass statt der antioxidativ ausgerüsteten Aluminiumoxidpartikel die unmodifizierten Partikel eingesetzt wurden (Granulat V1).

Beispiel 9

Beurteilung der Lagerstabilitäten der Proteasen und des Bleichmittels in den nach den Beispielen 7 und 8 hergestellten Rezepturen

[0093] Die erfindungsgemäße Flüssigwaschmittelformulierung aus Beispiel 7 mit den erfindungsgemäßen Enzympartikeln E1 aus Beispiel 6, die das erfindungsgemäße Antioxidans aus Beispiel 5 enthielten, wurde bei 25°C eingelagert. Zum Vergleich wurde dieselbe Flüssigrezeptur mit den Enzympartikeln V1 eingelagert. Nach Zeiträumen von 0, 1, 2, 4 und 8 Wochen wurde die Enzymaktivität mit Hilfe 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.

[0094] Grundsätzlich wäre auch eine andere im Stand der Technik etablierte Methode zur Bestimmung einer Proteaseaktivität anwendbar gewesen. Man beobachtete bei dem erfindungsgemäßen Waschmittel eine erheblich verbesserte Lagerstabilität des Enzyms. Gleichzeitig nahm die Lagerstabilität des Bleichmittels nicht wesentlich ab.

[0095] Dies belegt, dass das zusammen mit dem Enzym konfektionierte und immobilisierte Antioxidans das Enzym als den oxidationsempfindlichen Inhaltsstoff wirksam gegen Inaktivierung schützt. Gleichzeitig sorgt die Lokalisation des Antioxidans dafür, eine Wechselwirkung des Antioxidans mit dem Bleichmittel nur in allenfalls geringem Ausmaß stattfindet, so dass auch dieses während der Lagerung nicht wesentlich abreagiert.

Beispiel 10

Herstellung weiterer immobilisierter Antioxidantien

[0096] Entsprechend Beispiel 5 wurden nach folgendem Vorgehen weitere immobilisierte Antioxidantien mit Disperal P3 als Trägermaterial hergestellt:

Antioxidans	Lösungsmittel	Reaktionsbedingungen	erzielter Belegungsgrad [Gew.-%]
L-Ascorbinsäure	Dimethylformamid	7 h, Rückfluss	24,7
L-Ascorbinsäure	Dimethylformamid	3 Tage, Raumtemperatur	13,7
Gallussäure	Wasser	3 h, Rückfluss	21,8
DL- α -Tocopherol	Tetrahydrofuran	3 Tage, Raumtemperatur	6,06
DL- α -Tocopherol	Tetrahydrofuran	2 h, Rückfluss	7,17
2-tert.-Butyl-4-methoxyphenol	Dioxan	3 h, Rückfluss	7,4

[0097] Weitere Versuche, in denen Hybrane P/S 60 mit Gallussäure oder 3,4,5-Trimethoxybenzoesäure belegt wurden, lieferten ebenfalls positive Ergebnisse.

ZITATE ENTHALTEN IN DER BESCHREIBUNG

Diese Liste der vom Anmelder aufgeführten Dokumente wurde automatisiert erzeugt und ist ausschließlich zur besseren Information des Lesers aufgenommen. Die Liste ist nicht Bestandteil der deutschen Patent- bzw. Gebrauchsmusteranmeldung. Das DPMA übernimmt keinerlei Haftung für etwaige Fehler oder Auslassungen.

Zitierte Patentliteratur

- WO 00/27978 A1 [\[0003\]](#)
- EP 0290223 [\[0004\]](#)
- WO 97/40128 [\[0016\]](#)
- WO 00/29534 [\[0017, 0017\]](#)
- WO 01/23513 [\[0018, 0018\]](#)
- WO 91/02792 A1 [\[0042\]](#)
- WO 92/21760 A1 [\[0042\]](#)
- WO 95/23221 A1 [\[0042\]](#)
- WO 02/088340 A2 [\[0042\]](#)
- WO 03/038082 A2 [\[0042\]](#)
- WO 03/054185 A1 [\[0042\]](#)
- WO 03/056017 A2 [\[0042\]](#)
- WO 03/055974 A2 [\[0042\]](#)
- WO 03/054184 A1 [\[0042\]](#)
- WO 02/10356 A2 [\[0045\]](#)
- WO 02/44350 A2 [\[0045\]](#)
- WO 03/002711 A2 [\[0045\]](#)
- WO 03/054177 A2 [\[0045\]](#)
- DE 10138753 A1 [\[0045\]](#)
- WO 96/29397 A1 [\[0049\]](#)
- WO 98/12307 A1 [\[0049\]](#)
- WO 97/14804 A1 [\[0049\]](#)
- WO 96/34092 A2 [\[0049\]](#)
- WO 99/06573 A1 [\[0050\]](#)
- WO 98/45398 A1 [\[0051\]](#)
- WO 2004/058955 A2 [\[0051\]](#)
- WO 2004/058961 A1 [\[0051\]](#)
- EP 2005/006178 [\[0051\]](#)
- WO 2005/056782 A2 [\[0051\]](#)
- WO 2005/124012 A1 [\[0052\]](#)
- WO 96/05284 A1 [\[0059\]](#)
- WO 99/28430 A1 [\[0059\]](#)

Zitierte Nicht-Patentliteratur

- A. G. Gornall, C. S. Bardawill und M.M. David, J. Biol. Chem., 177 (1948), S. 751–766 [\[0041\]](#)

Patentansprüche

1. Enzymzubereitung in Granulatform, enthaltend ein oder mehrere enzymatisch aktive Proteine sowie gewünschtenfalls Adsorptionsmittel, Granulier-Hilfsmittel und/oder Überzugsmittel, **dadurch gekennzeichnet**, dass darüber hinaus eine wirksame Menge eines trägergebundenen Antioxidationsmittels enthalten ist.
2. Enzymzubereitung nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass das Antioxidationsmittel ausgewählt ist aus der Gruppe phenolischer oder polyphenolischer Verbindungen, Tocopherol, Ascorbinsäure, Mono bzw. Polyhydroxybenzoesäure, deren Salze und/oder niedermolekulare Ester.
3. Enzymzubereitung nach den Ansprüchen 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass es sich bei dem Antioxidationsmittel um Gallussäure, Trimethoxybenzoesäure, 4-Hydroxybenzoesäure und/oder deren Salze oder Ester handelt.
4. Enzymzubereitung nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, dass der Träger ein organisches Polymer ist und das Antioxidationsmittel kovalent als Seitenkette an das organische Polymer gebunden ist.
5. Enzymzubereitung nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, dass der Träger ein organisches Polymer ist, das das Antioxidationsmittel als Kettenbestandteil enthält.
6. Enzymzubereitung nach Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, dass es sich bei dem organischen Polymer um hydroxylgruppenhaltige Polymerisate, insbesondere Hydroxyalkylacrylate, Hydroxyalkylmethacrylate, Polyvinylalkohol und/oder deren Copolymere handelt.
7. Enzymzubereitung nach Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, dass es sich bei dem organischen Polymer um ein gegebenenfalls substituiertes Polysaccharid handelt.
8. Enzymzubereitung nach Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, dass es sich bei dem organischen Polymer um einen Polyester, ein Polyesteramid oder ein Polyurethan mit Hydroxyl- oder Carbonsäureendgruppen handelt.
9. Enzymzubereitung nach Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, dass es sich bei dem organischen Polymer um ein carboxylgruppentragendes Polymerisat, insbesondere Polyacrylsäure, Polymethacrylsäure und oder deren Copolymere handelt.
10. Enzymzubereitung nach den Ansprüchen 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, dass das Antioxidationsmittel an eine feste, im Wesentlichen unlösliche oxidische anorganische Verbindung gebunden ist.
11. Enzymzubereitung nach einem der Ansprüche 1 bis 3 und 10, dadurch gekennzeichnet, dass das Antioxidationsmittel an einen Träger, ausgewählt aus der Gruppe Kieselsäure, Aluminiumoxid, Aluminiumoxidhydroxid, Zinkoxid, Titandioxid gebunden ist, wobei dieser Träger zumindest überwiegend als Teilchen im nanoskaligen Teilchengrößenbereich vorliegt.
12. Enzymzubereitung nach einem der Ansprüche 1 bis 11, dadurch gekennzeichnet, dass als Enzyme Proteasen, Amylasen, CGTasen, Lipasen, Hemicellulasen, wie insbesondere β -Glucanase oder Mannanase, Cellulasen, wie insbesondere Endoglucanase, Cellobiohydrolase, Oxidoreduktase, Cholin-Oxidase oder Perhydrolasen vorliegen.
13. Enzymzubereitung nach den Ansprüchen 1 bis 12, dadurch gekennzeichnet, dass als Adsorptionsmittel Stärke, Getreidemehl, Natriumsulfat, Natriumcitrat, Salze, Alumosilikat (Zeolith), organische Polymere oder dergleichen enthalten sind.
14. Ester der Gallussäure, der Trimethoxybenzoesäure, der 4-Hydroxybenzoesäure und/oder der Salicylsäure mit hydroxylgruppenhaltigen organischen Polymeren zur Verwendung als trägergebundene Antioxidationsmittel.
15. Verfahren zur Herstellung von Enzymzubereitungen, enthaltend trägergebundene Antioxidationsmittel, dadurch gekennzeichnet, dass man die aus Fermenterbrühen gewonnenen Enzyme in getrockneter oder gelöster Form auf ein Adsorptionsmittel gibt und gewünschtenfalls unter Trocknungsbedingungen einem Granu-

lationsschritt unterwirft und die so enthaltenen Granulate gewünschtenfalls einem oder mehreren Beschichtungsverfahren unterzieht, wobei die erfindungsgemäßen trägergebundenen Antioxidationsmittel vor oder nach dem Granulationsschritt und/oder vor oder nach dem Beschichtungsschritt beigefügt werden.

16. Tensidhaltige Zubereitung, enthaltend gleichzeitig eine Bleichmittel und ein Enzymgranulat in flüssiger Matrix.

17. Tensidhaltige Zubereitung nach Anspruch 16, dadurch gekennzeichnet, dass die flüssige Matrix überwiegend aus Tensiden besteht und im wesentlichen wasserfrei ist.

18. Tensidhaltige Zubereitung nach den Ansprüchen 16 oder 17, dadurch gekennzeichnet, dass das Bleichmittel eine organische Persäure, insbesondere Phthalimido-Hexanpercarbonsäure enthält.

Es folgt kein Blatt Zeichnungen