

(19)



Europäisches Patentamt

European Patent Office

Office européen des brevets



(11)

**EP 0 692 016 B1**

(12)

## EUROPÄISCHE PATENTSCHRIFT

(45) Veröffentlichungstag und Bekanntmachung des Hinweises auf die Patenterteilung:  
**27.08.1997 Patentblatt 1997/35**

(21) Anmeldenummer: **94912528.0**

(22) Anmeldetag: **23.03.1994**

(51) Int Cl.<sup>6</sup>: **C11D 3/386**

(86) Internationale Anmeldenummer:  
**PCT/EP94/00934**

(87) Internationale Veröffentlichungsnummer:  
**WO 94/23005 (13.10.1994 Gazette 1994/23)**

(54) **ENZYMZUBEREITUNG FÜR WASCH- UND REINIGUNGSMITTEL**

ENZYME COMPOSITION FOR WASHING AND CLEANING AGENTS

COMPOSITION D'ENZYME POUR PRODUITS DE LAVAGE ET DE NETTOYAGE

(84) Benannte Vertragsstaaten:  
**AT BE CH DE DK FR LI NL**

(30) Priorität: **31.03.1993 DE 4310506**

(43) Veröffentlichungstag der Anmeldung:  
**17.01.1996 Patentblatt 1996/03**

(73) Patentinhaber: **Henkel Kommanditgesellschaft auf Aktien**  
**40191 Düsseldorf (DE)**

(72) Erfinder:  
• **PAATZ, Kathleen**  
**D-40589 Düsseldorf (DE)**  
• **RÄHSE, Wilfried**  
**D-40589 Düsseldorf (DE)**  
• **PICHLER, Werner**  
**A-6250 Dündl (AT)**

• **STURM, Udo**  
**D-41334 Nettetal (DE)**  
• **UPADEK, Horst**  
**D-40883 Ratingen (DE)**

(74) Vertreter: **Wacker, Manfred, Dr.**  
**Henkel KGaA,**  
**TTP / Patentabteilung**  
**40191 Düsseldorf (DE)**

(56) Entgegenhaltungen:  
**EP-A- 0 168 526**                      **WO-A-92/11347**

• **DATABASE WPI Derwent Publications Ltd.,**  
**London, GB; AN 73-30179 & JP,B,48 016 188**  
**(TAKEDA)**  
• **PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 10, no. 13**  
**(C-323)18. Januar 1986 & JP,A,60 168 385**  
**(SHOWA DENKO KK) 31. August 1985**

**EP 0 692 016 B1**

Anmerkung: Innerhalb von neun Monaten nach der Bekanntmachung des Hinweises auf die Erteilung des europäischen Patents kann jedermann beim Europäischen Patentamt gegen das erteilte europäische Patent Einspruch einlegen. Der Einspruch ist schriftlich einzureichen und zu begründen. Er gilt erst als eingelegt, wenn die Einspruchsgebühr entrichtet worden ist. (Art. 99(1) Europäisches Patentübereinkommen).

**Beschreibung**

Die Erfindung betrifft ein Enzymgranulat, ein Verfahren zu seiner Herstellung und die Verwendung des Granulats in festen Wasch- und Reinigungsmitteln.

5 Enzyme, insbesondere Proteasen, finden ausgedehnte Verwendung in Wasch-, Waschlfs- und Reinigungsmitteln. Üblicherweise kommen die Enzyme dabei nicht als Konzentrate, sondern in Mischungen mit einem Verdünnungs- und Trägermaterial zum Einsatz. Mischt man solche Enzymzubereitungen üblichen Waschmitteln bei, so kann beim Lagern ein erheblicher Abbau der Enzymaktivität eintreten, insbesondere wenn bleichaktive Verbindungen zugegen sind. Das Aufbringen der Enzyme auf Trägersalze unter gleichzeitiger Granulation gemäß der deutschen Offenlegungsschrift DT 16 17 190 beziehungsweise durch Aufkleben mit nichtionischen Tensiden gemäß der deutschen Offenlegungsschrift DT 16 17 118 oder wäßrigen Lösungen von Celluloseethern gemäß der deutschen Offenlegungsschrift DT 17 67 568 führt nicht zu einer nennenswerten Verbesserung der Lagerstabilität, da sich die empfindlichen Enzyme in solchen Aufmischungen in der Regel auf der Oberfläche der Trägersubstanz befinden. Zwar kann die Lagerstabilität der Enzyme wesentlich erhöht werden, wenn man die Enzyme mit dem Trägermaterial umhüllt beziehungsweise in dieses einbettet und anschließend durch Extrudieren, Pressen und Marumerisieren in die gewünschte Partikelform überführt, wie zum Beispiel in der deutschen Patentschrift DE 16 17 232, der deutschen Offenlegungsschrift DT 20 32 768, und den deutschen Auslegeschriften DE 21 37 042 und DE 21 37 043 beschrieben. Derartige Enzymzubereitungen besitzen jedoch nur mangelhafte Löslichkeitseigenschaften. Die ungelösten Partikel können sich im Waschgut verfangen und dieses verunreinigen bzw. sie werden ungenutzt in das Abwasser überführt. Aus der deutschen Offenlegungsschrift DT 18 03 099 bekannte Einbettungsmittel, die aus einem Gemisch fester Säuren beziehungsweise saurer Salze und Carbonaten beziehungsweise Bicarbonaten bestehen und bei Wasserzusatz zerfallen, verbessern zwar das Lösungsvermögen, sind aber ihrerseits sehr empfindlich gegen Feuchtigkeit und erfordern daher zusätzliche Schutzmaßnahmen.

Ein weiterer Nachteil der vorgenannten Zubereitung ist darin zu sehen, daß die Enzyme nur in Form trockener Pulver verarbeitet werden können. Die üblicherweise bei der Enzymherstellung anfallenden Fermentationsbrühen lassen sich in dieser Form nicht einsetzen, sondern müssen zuvor entwässert werden. An diese Voraussetzung sind auch solche Verfahren gebunden, bei denen ausschließlich leicht lösliche Trägermaterialien, wie Zucker, Stärke und Celluloseether als Bindemittel zur Herstellung von Enzymzubereitungen eingesetzt werden.

30 Aus der europäischen Patentschrift EP 168 526 sind Enzymgranulate bekannt, die in Wasser quellfähige Stärke, Zeolith und wasserlösliches Granulierhilfsmittel enthalten. In diesem Dokument wird ein Herstellungsverfahren für derartige Formulierungen vorgeschlagen, das im wesentlichen darin besteht, eine von unlöslichen Bestandteilen befreite Fermenterlösung aufzukonzentrieren, mit den genannten Zuschlagstoffen zu versetzen und das entstandene Gemisch zu granulieren. Das Verfahren mit dem dort vorgeschlagenen Zuschlagstoffgemisch wird vorteilhaft mit Fermentationslösungen durchgeführt, die auf einen relativ hohen Trockensubstanzgehalt, beispielsweise 55 Gew.-%, aufkonzentriert worden sind. Außerdem weisen die derart hergestellten Granulate eine so hohe Lösungs- beziehungsweise Zerfallsgeschwindigkeit unter Waschbedingungen auf, daß die Granulate teilweise schon bei der Lagerung relativ rasch zerfallen und die Enzyme desaktiviert werden.

40 Aus der internationalen Patentanmeldung WO 92/11347 sind Enzymgranulate zum Einsatz in körnigen Wasch- und Reinigungsmitteln bekannt, die 2 Gew.-% bis 20 Gew.-% Enzym, 10 Gew.-% bis 50 Gew.-% quellfähige Stärke, 5 Gew.-% bis 50 Gew.-% wasserlösliches organisches Polymer als Granulierhilfsmittel, 10 Gew.-% bis 35 Gew.-% Getreidemehl und 3 Gew.-% bis 12 Gew.-% Wasser enthalten. Durch derartige Zuschlagstoffe wird die Enzymverarbeitung ohne größere Aktivitätsverluste möglich und auch die Lagerbeständigkeit der Enzyme in den Granulaten ist zufriedenstellend. Aus diesem Dokument ist auch bekannt, daß Natriumcarboxymethylcellulose die Zerfalls- und Dispergiertgeschwindigkeit der Granulate in kalten Waschlagen herabsetzt, während durch einen Zusatz von höhermolekularem Polyethylenglykol diese Wirkung in Richtung auf eine höhere Auflösungsgeschwindigkeit verändert werden kann. Jedoch weisen die dort beschriebenen Enzymgranulate nicht immer eine so hohe Zerfallsgeschwindigkeit auf, daß bei deren Einsatz in Waschmitteln schon in der Anfangsphase der maschinellen Wäsche genügend Enzym in der Waschlote vorhanden ist, um enzymatisch entfernbare Anschmutzungen zu beseitigen.

50 Es bestand daher die Aufgabe, durch ein Herstellungsverfahren, das den Einsatz niedrigkonzentrierter Fermentationsbrühen erlaubt, die Pulvereigenschaften, insbesondere die Löslichkeit der bekannten Produkte zu verbessern, die Lagerbeständigkeit sowohl der Enzyme als auch der diese enthaltenden Granulate noch weiter zu erhöhen und die Aktivitätsverluste bei der Enzymverarbeitung weiter zu vermindern. Diese Aufgabe wird durch die nachfolgend geschilderte Erfindung im wesentlichen durch ein spezielles Granulierhilfsmittelsystem gelöst, welches löslichkeitsvermittelnde beziehungsweise staubbindende Komponente und kornverfestigende Komponente in optimierten Verhältnissen enthält.

55 Die Erfindung betrifft ein für die Einarbeitung in insbesondere teilchenförmige Wasch- oder Reinigungsmittel geeignetes Enzymgranulat, enthaltend Enzym und anorganisches und/oder organisches Trägermaterial sowie carboxymethylcellulosehaltiges Granulierhilfsmittel, welches dadurch gekennzeichnet ist, daß es ein Granulierhilfsmittelsy-

stem aus Alkali-Carboxymethylcellulose mit Substitutionsgraden von 0,5 bis 1 und Polyethylenglykol und/ oder Alkyl- beziehungsweise Alkenylpolyethoxylat enthält mit der Maßgabe, daß, jeweils bezogen auf fertiges Granulat, mindestens 0,5 Gew.-% Polyethylenglykol mit einer mittleren Molmasse unter 1000 und/oder Alkyl- beziehungsweise Alkenylpolyethoxylat mit mindestens 20 Ethoxygruppen vorhanden ist, wenn mehr als 2 Gew.-% Alkali-Carboxymethylcellulose enthalten ist.

Unter dem Substitutionsgrad der Carboxymethylcellulose ist die Zahl der veretherten, eine Carboxymethylgruppe tragenden Sauerstoffatome pro Saccharid-Monomer der Cellulose zu verstehen. Der Substitutionsgrad bei vorzugsweise eingesetzten Carboxymethylcellulosen liegt im Bereich von 0,8 bis 0,95, da bei deren Einsatz besonders feste Granulat Körner erhalten werden beziehungsweise geringere Mengen erforderlich sind, um eine bestimmte Granulatfestigkeit zu errichten, als bei Einsatz von Cellulose mit niedrigerem Substitutionsgrad. So können beispielsweise durch die Anwesenheit von Natriumcarboxymethylcellulose mit Substitutionsgrad 0,85 bis 0,95 schon bei Mengen von 1 Gew.-%, bezogen auf Granulat, im Granulierhilfsmittelsystem, Granulatfestigkeiten erreicht werden, welche derjenigen bei Einsatz der doppelten Menge an Natriumcarboxymethylcellulose mit Substitutionsgrad 0,65 bis 0,75 entsprechen. Außerdem kann durch den Einsatz der genannten höhersubstituierten Carboxymethylcellulose bei der Herstellung der Granulate im Extrusionsschritt ein höherer Durchsatz durch den Extruder erreicht werden.

Das Enzymgranulat enthält in einer bevorzugten Ausführungsform 1 Gew.-% bis 30 Gew.-%, berechnet als Trockensubstanz, Protease, Lipase, Amylase und/oder Cellulase, 70 Gew.-% bis 94 Gew.-% anorganisches und/oder organisches Trägermaterial und 5 Gew.-% bis 50 Gew.-% carboxymethylcellulosehaltiges Granulierhilfsmittel sowie als Rest auf 100 Gew.-% Wasser.

Als Granulierhilfsmittelsystem enthält ein erfindungsgemäßes Enzymgranulat vorzugsweise ein Gemisch enthaltend, jeweils bezogen auf fertiges Granulat, 0,1 Gew.-% bis 10 Gew.-%, insbesondere 0,5 Gew.-% bis 5 Gew.-% Carboxymethylcellulose sowie 0,1 Gew.-% bis 10 Gew.-%, insbesondere 0,5 Gew.-% bis 4 Gew.-% Polyethylenglykol mit einer mittleren Molmasse von 200 bis 600 und/oder eines Polyethoxylats gemäß Formel (I),



in der R einen geradkettigen oder verzweigten Alkyl- oder Alkenylrest mit bis zu 3 C-C-Doppelbindungen mit 10 bis 22, insbesondere 16 bis 18 C-Atomen und der mittlere Ethoxylierungsgrad n eine Zahl von 20 bis 80, insbesondere 30 bis 45 bedeutet.

Weiterhin betrifft die Erfindung ein Verfahren zur Herstellung eines derartigen Enzymgranulates mit einer Korngröße von 0,1 mm bis 2 mm durch Extrudieren eines durch Vermischen einer durch Mikrofiltration von unlöslichen Bestandteilen befreiten, aufkonzentrierten Fermentationsbrühe mit dem Trägermaterial und dem Granulierhilfsmittel als Zuschlagstoffen entstandenen Enzym-Vorgemischs, Sphäronisierung des Extrudats in einem Rondiergerät, Trocknung und gegebenenfalls Aufbringen eines Farbstoff oder Pigment enthaltenden Überzugs, dadurch gekennzeichnet, daß man die Fermentationsbrühe mit einem Zuschlagstoff vermischt, der ein Granulierhilfsmittelsystem aus Alkali-Carboxymethylcellulose mit Substitutionsgraden von 0,5 bis 1 und Polyethylenglykol und/oder Alkylpolyethoxylat enthält mit der Maßgabe, daß, jeweils bezogen auf fertiges Granulat, mindestens 0,5 Gew.-% Polyethylenglykol mit einer mittleren Molmasse unter 1000 und/ oder Alkyl- beziehungsweise Alkenylpolyethoxylat mit mindestens 20 Ethoxygruppen eingesetzt werden, wenn mehr als 2 Gew.-% Alkali-Carboxymethylcellulose im Granulierhilfsmittelsystem enthalten ist.

Als Enzyme kommen in erster Linie die aus Mikroorganismen, wie Bakterien oder Pilzen, gewonnenen Proteasen, Lipasen, Amylasen und/oder Cellulasen in Frage, wobei von Bacillus-Arten erzeugte Proteasen sowie ihre Gemische mit Lipasen bevorzugt sind. Sie werden in bekannter Weise durch Fermentationsprozesse aus geeigneten Mikroorganismen gewonnen, die zum Beispiel in den deutschen Offenlegungsschriften DE 19 40 488, DE 20 44 161, DE 22 01 803 und DE 21 21 397, den US-amerikanischen Patentschriften US 3 632 957 und US 4 264 738 sowie der europäischen Patentanmeldung EP 006 638 beschrieben sind. Besonders vorteilhaft kann das erfindungsgemäße Verfahren zur Formulierung der sehr aktiven Proteasen der sogenannten zweiten und höheren Generationen verwendet werden, zu denen beispielsweise Savinase<sup>(R)</sup> und aus der internationalen Patentanmeldung WO 91/2792 bekannte Enzyme gehören, deren lagerstabile Einarbeitung in Wasch- und Reinigungsmittel oft Probleme bereitet. Erfindungsgemäß ist es möglich, die bei den Fermentationsprozessen anfallenden Brühen extrazellulärer Enzyme nach Abtrennen der unlöslichen Begleitstoffe durch Mikrofiltration sowie nachfolgende Aufkonzentration durch Ultrafiltration und gegebenenfalls anschließendes Eindampfen im Vakuum unmittelbar in lagerbeständige, weitgehend geruchlose Granulate zu überführen. Die Entstehung unerwünschter Enzymstäube und die bei zusätzlichen Trocknungsprozessen auftretenden Aktivitätsverluste werden vermieden.

Enzyme sind in den erfindungsgemäßen Granulaten vorzugsweise in Mengen von 4 Gew.-% bis 20 Gew.-% enthalten. Falls es sich bei dem erfindungsgemäßen Enzymgranulat um eine proteasehaltige Formulierung handelt, be-

trägt die Proteaseaktivität vorzugsweise 150 000 Proteaseeinheiten (PE, bestimmt nach der in Tenside 7 (1970), 125 beschriebenen Methode) bis 350 000 PE, insbesondere 160 000 PE bis 300 000 PE, pro Gramm Enzymgranulat.

Als Trägermaterialien sind im Prinzip alle organischen oder anorganischen pulverförmigen Substanzen brauchbar, welche die zu granulierenden Enzyme nicht oder nur tolerierbar wenig zerstören oder deaktivieren und unter Granulationsbedingungen stabil sind. Zu derartigen Substanzen gehören beispielsweise Stärke, Getreidemehl, Cellulosepulver, Alkalialumosilikat, insbesondere Zeolith, Schichtsilikat, zum Beispiel Bentonit oder Smectit, und wasserlösliche anorganische oder organische Salze, zum Beispiel Alkalichlorid, Alkalisulfat, Alkalicarbonat oder Alkaliacetat, wobei Natrium oder Kalium die bevorzugten Alkalimetalle sind. Bevorzugt wird ein Trägermaterialgemisch aus in Wasser quellfähiger Stärke, Getreidemehl und gegebenenfalls Cellulosepulver sowie Alkalicarbonat eingesetzt.

Bei der in Wasser quellfähigen Stärke handelt es sich vorzugsweise um Maisstärke, Reisstärke, Kartoffelstärke oder Gemische aus diesen, wobei der Einsatz von Maisstärke besonders bevorzugt ist. Quellfähige Stärke ist in den erfindungsgemäßen Enzymgranulaten vorzugsweise in Mengen von 20 Gew.-% bis 50 Gew.-%, insbesondere von 25 Gew.-% bis 45 Gew.-% enthalten. Dabei beträgt die Summe der Mengen der quellfähigen Stärke und des Mehls vorzugsweise nicht über 80 Gew.-%, insbesondere 32 Gew.-% bis 65 Gew.-%.

Bei dem erfindungsgemäß geeigneten Getreidemehl handelt es sich insbesondere um ein aus Weizen, Roggen, Gerste oder Hafer herstellbares Produkt oder um ein Gemisch dieser Mehle, wobei Vollkornmehle bevorzugt sind. Unter einem Vollkornmehl wird im Rahmen der Erfindung ein nicht voll ausgemahlenes Mehl verstanden, das aus ganzen, ungeschälten Körnern hergestellt worden ist oder zumindest überwiegend aus einem derartigen Produkt besteht, wobei der Rest aus voll ausgemahlenem Mehl beziehungsweise Stärke besteht. Vorzugsweise werden handelsübliche Weizenmehl-Qualitäten, wie Type 450 oder Type 550, eingesetzt. Auch die Verwendung von Mehlprodukten der zu vorgenannten quellfähigen Stärken führenden Getreidearten ist möglich, wenn darauf geachtet wird, daß die Mehle aus den ganzen Körnern hergestellt worden sind. Durch die Mehlkomponente des Zuschlagstoffgemisches wird bekanntermaßen eine wesentliche Geruchsreduzierung der Enzymzubereitung erreicht, welche die Geruchsverminderung durch die Einarbeitung gleicher Mengen entsprechender Stärkearten bei weitem übertrifft. Derartiges Getreidemehl ist in den erfindungsgemäßen Enzymgranulaten vorzugsweise in Mengen von 10 Gew.-% bis 35 Gew.-%, insbesondere von 15 Gew.-% bis 25 Gew.-% enthalten.

Die erfindungsgemäßen Enzymgranulate enthalten vorzugsweise 1 Gew.-% bis 50 Gew.-%, vorzugsweise 5 Gew.-% bis 25 Gew.-% des Granulierhilfsmittelsystems, das Alkali-Carboxymethylcellulose mit Substitutionsgraden von 0,5 bis 1 und Polyethylenglykol und/oder Alkylpolyethoxylat enthält. In diesem Granulierhilfsmittelsystem sind vorzugsweise, jeweils bezogen auf fertiges Enzymgranulat, 0,5 Gew.-% bis 10 Gew.-%, insbesondere 0,5 Gew.-% bis 5 Gew.-% Alkali-Carboxymethylcellulose mit Substitutionsgraden von 0,5 bis 1 und bis zu 5 Gew.-%, insbesondere 0,5 Gew.-% bis 3 Gew.-% Polyethylenglykol und/oder Alkylpolyethoxylat enthalten, wobei wichtig ist, daß mindestens 0,5 Gew.-%, insbesondere 0,8 Gew.-% bis 2 Gew.-% Polyethylenglykol mit einer mittleren Molmasse unter 1000 und/oder Alkylpolyethoxylat mit mindestens 20 Ethoxygruppen vorhanden ist, wenn mehr als 2 Gew.-% Alkali-Carboxymethylcellulose enthalten ist. Höher substituierte Carboxymethylcellulose, mit Substitutionsgraden bis zu 3, ist in dem erfindungsgemäßen Granulierhilfsmittelsystem vorzugsweise nicht enthalten. Carboxymethylcellulosen mit Substitutionsgraden unter 0,5 sind in dem erfindungsgemäßen Granulierhilfsmittelsystem vorzugsweise ebenfalls nicht enthalten.

Gegebenenfalls können als zusätzliche Bestandteile des Granulierhilfsmittelsystems auch weitere Cellulose- oder Stärkeether, wie Carboxymethylstärke, Methylcellulose, Hydroxyethylcellulose, Hydroxypropylcellulose sowie entsprechende Cellulosemischether, Gelatine, Casein, Tragant, Maltodextrose, Saccharose, Invertzucker, Glukosesirup oder andere in Wasser lösliche beziehungsweise gut dispergierbare Oligomere oder Polymere natürlichen oder synthetischen Ursprungs verwendet werden. Brauchbare synthetische wasserlösliche Polymere sind Polyacrylate, Polymethacrylate, Copolymere der Acrylsäure mit Maleinsäure oder vinylgruppenhaltige Verbindungen, ferner Polyvinylalkohol, teilverseiftes Polyvinylacetat und Polyvinylpyrrolidon. Soweit es sich bei den vorgenannten Verbindungen um solche mit freien Carboxylgruppen handelt, liegen sie normalerweise in Form ihrer Alkalisalze, insbesondere ihrer Natriumsalze vor. Derartige zusätzliche Granulierhilfsmittel können in den erfindungsgemäßen Enzymgranulaten in Mengen bis zu 10 Gew.-%, insbesondere von 0,5 Gew.-% bis 8 Gew.-% enthalten sein. Höhermolekulare Polyethylenglykole, das heißt solche mit einem mittleren Molekulargewicht über 1000, sind zwar als synthetische wasserlösliche Polymere mit staubbindender Wirkung brauchbar, doch bewirken gerade die höhermolekularen Polyethylenglykole überraschenderweise eine unerwünschte Erhöhung der benötigten Granulatauflösezeit, so daß diese Substanzen in den erfindungsgemäßen Enzymgranulaten vorzugsweise völlig fehlen.

Zur Herstellung der erfindungsgemäßen Enzymgranulate geht man vorzugsweise von Fermentationsbrühen aus, die durch Mikrofiltration von unlöslichen Begleitstoffen befreit werden. Die Mikrofiltration wird dabei vorzugsweise als Querstrom-Mikrofiltration unter Verwendung poröser Rohre mit Mikroporen größer 0,1 µm, Fließgeschwindigkeiten der Konzentratlösung von mehr als 2 m/s und einem Druckunterschied zur Permeatseite von unter 5 bar durchgeführt, wie beispielsweise in der europäischen Patentanmeldung EP 200 032 beschrieben. Anschließend wird das Mikrofiltrationspermeat vorzugsweise durch Ultrafiltration, gegebenenfalls mit anschließender Vakuumverdampfung, aufkonzentriert. Die Aufkonzentration kann dabei, wie in der internationalen Patentanmeldung WO 92/11347 beschrieben,

so geführt werden, daß man nur zu relativ niedrigen Gehalten an Trockensubstanz von vorzugsweise 5 Gew.-% bis 50 Gew.-%, insbesondere von 10 Gew.-% bis 40 Gew.-% gelangt. Falls proteasehaltige Fermentationsbrühen eingesetzt werden, beträgt der Proteasegehalt auf dieser Stufe des Konzentrats vorzugsweise 500 000 PE/g bis 1 500 000 PE/g, insbesondere 600 000 PE/g bis 1 000 000 PE/g. Das Konzentrat wird einem zweckmäßigerweise zuvor hergestellten trockenen, pulverförmigen bis körnigen Gemisch der oben beschriebenen Zuschlagstoffe zudosiert. Der Wassergehalt der Mischung sollte so gewählt werden, daß sie sich bei der Bearbeitung mit Rühr- und Schlagwerkzeugen in körnige, bei Raumtemperatur nicht klebende Partikel überführen und bei Anwendung höherer Drücke plastisch verformen und extrudieren läßt.

Das rieselfähige Vorgemisch wird im Prinzip bekannter Weise anschließend in einem Knetter sowie einem angeschlossenen Extruder zu einer plastischen Masse verarbeitet, wobei als Folge der mechanischen Bearbeitung sich die Masse auf Temperaturen zwischen 40°C und 60°C, insbesondere 45°C bis 55°C erwärmen kann. 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 mm bis 1,6 mm, vorzugsweise 0,8 mm bis 1,2 mm. Die in dieser Form vorliegenden Partikel können anschließend getrocknet und der späteren Verwendung zugeführt werden. Es hat sich jedoch als vorteilhaft erwiesen, die den Extruder und Zerkleinerer verlassenden zylindrischen Partikel anschließend zu sphäronisieren, das heißt sie in geeigneten Vorrichtungen abzurunden und zu entgraten. Ein solches Sphäronisierungsverfahren ist beispielsweise in den deutschen Auslegeschriften DE 21 37 042 und DE 21 37 043 beschrieben. Man verwendet hierzu eine Vorrichtung, die aus einem zylindrischen Behälter mit stationären, festen Seitenwänden und einer bodenseitig drehbar gelagerten Reibplatte bestehen. Vorrichtungen dieser Art sind unter der Warenbezeichnung Marumerizer<sup>(R)</sup> in der Technik verbreitet.

Nach der Sphäronisierung werden die noch feuchten Kügelchen kontinuierlich oder chargenweise, vorzugsweise unter Verwendung einer Wirbelschichttrockenanlage, bei vorzugsweise 35 °C bis 50 °C und insbesondere bei einer maximalen Produkttemperatur von 45 °C, bis zu einem Restfeuchtegehalt von 4 Gew.-% bis 10 Gew.-%, vorzugsweise 5 Gew.-% bis 8 Gew.-% getrocknet. Nach oder vorzugsweise während der Trocknung können zusätzlich Stoffe zum Umhüllen und Beschichten der Partikel eingebracht werden. Geeignete Hüllstoffe sind insbesondere die Filmbildner unter den vorgenannten wasserlöslichen organischen Polymeren. Weiterhin lassen sich in diesem Stadium auch Farbstoffe oder Pigmente auf die Partikel aufbringen, um so eine eventuelle Eigenfarbe, die meist vom Enzymkonzentrat herrührt, zu überdecken beziehungsweise zu verändern. Als inertes und physiologisch unbedenkliches Pigment hat sich insbesondere Titandioxid bewährt, das vorzugsweise in wäßriger Dispersion eingebracht wird. Das über die Pigmentdispersion beziehungsweise über die Polymer-Lösung zugeführte Wasser wird bei der gleichzeitig vorgenommenen oder anschließend erneut erforderlichen Trocknung wieder entfernt.

Das Enzymgranulat wird vorzugsweise zur Herstellung fester, insbesondere teilchenförmiger Wasch- oder Reinigungsmittel verwendet, die durch einfaches Vermischen der Enzymgranulate mit in derartigen Mitteln üblichen weiteren Pulverkomponenten erhalten werden können. Für die Einarbeitung in teilchenförmige Wasch- und Reinigungsmittel weist das Enzymgranulat vorzugsweise mittlere Korngrößen im Bereich von 0,1 mm bis 2 mm, insbesondere von 0,4 mm bis 1,6 mm auf.

Durch Sieben oder Windsichten können bei der Herstellung eventuell auftretende staubförmige Anteile mit einer Korngröße unter 0,1 mm, insbesondere unter 0,4 mm sowie eventuelle Grobanteile mit einer Korngröße über 2 mm, insbesondere über 1,6 mm entfernt und gegebenenfalls in den Herstellungsprozess zurückgeführt werden. Die erfindungsgemäßen Granulate enthalten vorzugsweise weniger als 5 Gew.-%, insbesondere höchstens 1 Gew.-% an Partikeln mit Korngrößen außerhalb des Bereichs von 0,2 mm bis 1,6 mm.

In einer bevorzugten Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens werden 10 Gew.-% bis 50 Gew.-% der aufkonzentrierten Fermentationsbrühe mit 70 Gew.-% bis 90 Gew.-% des Trägermaterials und 0,5 Gew.-% bis 10 Gew.-% des Granulierhilfsmittelsystems vermischt. Das Trägermaterial enthält vorzugsweise 10 Gew.-% bis 70 Gew.-% Getreidemehl, 10 Gew.-% bis 70 Gew.-% in Wasser quellfähige Stärke, 3 Gew.-% bis 10 Gew.-% Saccharose und bis zu 10 Gew.-% Zellulosepulver, jeweils bezogen auf fertiges Enzymgranulat.

Die erhaltene Enzymzubereitung besteht aus weitgehend abgerundeten, staubfreien Partikeln, die in der Regel ein Schüttgewicht von etwa 500 bis 900 Gramm pro Liter, insbesondere 650 bis 880 Gramm pro Liter aufweisen. Ihre Enzymaktivität kann, bedingt durch den flexiblen Trockensubstanzgehalt der Brühen vor dem Vermischen mit den Zuschlagstoffen, bei Einsatz von Proteasehaltigen Fermenterbrühen auf Werte im Bereich von vorzugsweise 150 000 bis 350 000 Proteaseeinheiten pro Gramm (PE/g), insbesondere 160 000 PE/g bis 300 000 PE/g, eingestellt werden. Die erfindungsgemäßen Granulate zeichnen sich durch eine sehr hohe Lagerstabilität, insbesondere bei Temperaturen über Raumtemperatur und hoher Luftfeuchtigkeit, sowie ein rasches Lösungsverhalten in der Waschflotte aus. Vorzugsweise setzen die erfindungsgemäßen Granulate 100 % ihrer Enzymaktivität innerhalb von 3 Minuten, insbesondere innerhalb von 90 Sekunden bis 2 Minuten, in Wasser bei 25 °C frei.

## Beispiele

## Beispiel 1

5 Durch Fermentation von nach dem in der internationalen Patentanmeldung WO 91/2792 beschriebenen Verfahren durch Transformation einer Gensequenz aus *Bacillus lentus* DSM 5483 modifiziertem *Bacillus licheniformis* (ATCC 53926) analog dem in der deutschen Patentschrift DE 29 25 427 angegebenen Verfahren wurde eine biomassehaltige Fermenterbrühe erhalten, die ca. 65 000 Proteaseeinheiten pro Gramm (PE/g) enthielt. Diese wurde durch Dekantieren, Querstrom-Mikrofiltration, Ultrafiltration (Trenngrenze bei Molekulargewicht 10 000) und anschließendes Eindampfen im Vakuum gemäß dem in der internationalen Patentanmeldung WO 92/11347 beschriebenen Vorgehen zu einem Proteasegehalt von 700 000 PE/g aufkonzentriert (**B1**). Die so aufkonzentrierte Fermenterbrühe wurde in einem mit rotierendem Schlagwerkzeug ausgerüsteten Mischer mit den in Tabelle 1 aufgeführten Zuschlägen vermischt und in einem mit einer Außenkühlung versehenen Knetter homogenisiert. Die Extrusion der plastischen Masse erfolgte mittels eines mit einer Lochscheibe (Lochdurchmesser 0,9 mm) und einem rotierenden Messer ausgerüsteten Extruder. Man erhielt die in Tabelle 1 durch ihre Zusammensetzung charakterisierten Extrudate **X1** bis **X3** sowie **X4** und **X5**, bei denen eine Lochscheibe mit Lochdurchmesser 1,2 mm eingesetzt worden war, gemäß der Erfindung und zum Vergleich Extrudate **V1** bis **V3**, jeweils mit Längen von 0,7 mm bis 1 mm, die in einer Sphäronisierungsvorrichtung (Marumerizer®) während einer Bearbeitungszeit von etwa 1 Minute unter gleichzeitigem Bestäuben mit pulverförmigem Calciumcarbonat (3 Gew.-%) zu abgerundeten Partikeln verformt und entgratet wurden. Das den Sphäronisator verlassende Gut wurde in einem Wirbelschichttrockner bei Temperaturen von 40 °C bis 45 °C innerhalb von 15 Minuten auf einen Wassergehalt von 6 Gew.-% getrocknet. Durch anschließendes Sieben wurden Partikel mit Teilchengrößen unter 0,4 mm und über 1,6 mm weitgehend entfernt, die dem Prozeß auf der Stufe des Vermischens mit den Zuschlagstoffen wieder zugeführt wurden. Die Enzymgranulate wurden durch Aufsprühen einer wäßrigen Titandioxidpigment-Suspension während der Wirbelschichttrocknung gecoatet. Man erhielt so die erfindungsgemäßen Enzymgranulate **P1** bis **P5** beziehungsweise zum Vergleich die Granulate **VG1** bis **VG3** mit den in Tabelle 2 angegebenen Lösezeiten.

Tabelle 1 :

Zusammensetzung der Enzymextrudate [Gew.-%]								
	<b>X1</b>	<b>X2</b>	<b>X3</b>	<b>X4</b>	<b>X5</b>	<b>V1</b>	<b>V2</b>	<b>V3</b>
<b>B1</b>	32	32	32	32	32	32	32	32
Zellulosepulver <sup>a)</sup>	4,5	4,5	4,5	4,5	4,5	4,5	4,5	4,5
Saccharose	3,5	3,5	3,5	3,5	3,5	3,5	3,5	3,5
Weizenmehl T 450	19	19	19	17	19	19	16	15
Maisstärke	38	39	36	38	38	35	33	33
CMC-I <sup>b)</sup>	2	-	3	4	-	6	10	10
CMC-II <sup>c)</sup>	-	1	-	-	2	-	-	-
PEG-I <sup>d)</sup>	1	-	2	1	1	-	-	-
Tensid <sup>e)</sup>	-	1	-	-	-	-	-	-
PEG-II <sup>f)</sup>	-	-	-	-	-	-	1	2

a): Technocel® 30 (Hersteller Cellulose Füllstoff Fabrik)

b): Carbocel® 300 (Substitutionsgrad 0,65-0,75; Hersteller Lamberti CMC)

c): Carbocel® 500 (Substitutionsgrad 0,85-0,95; Hersteller Lamberti CMC)

d): Polyethylenglykol, mittleres Molekulargewicht 400

e): 40-fach ethoxylierter Talgfettalkohol (Hersteller Henkel)

f): Polyethylenglykol, mittleres Molekulargewicht 2000

## Beispiel 2

Die Bestimmung der Auflöszeit erfolgte in einer Meßapparatur, bestehend aus einem temperierbaren, doppelwandigen Becherglas, einem Schrägblattrührer, einem Temperaturfühler und einer Leitfähigkeitsmeßzelle mit 4 Elektroden, die über das Leitfähigkeitsmeßgerät (Typ LF 537, Fa. WTW) mit einem x-t-Schreiber verbunden ist. In dem Becherglas wurden 500 ml Wasser unter Rühren auf 20 °C temperiert. Bei konstanter Temperatur wurde 5,0 g des Enzymgranulates eingerührt und mit dem Schreiber die Leitfähigkeits-Zeit-Kurve aufgenommen. Die Zeit, in der 90 %

des Endwertes (nach 15 Minuten) erreicht sind, entspricht der Auflösezeit in Tabelle 2.

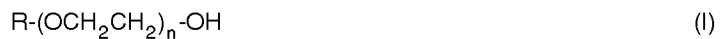
Die erfindungsgemäßen Enzymgranulate aus Beispiel 1 lösten sich in Zeiten unter 2 Minuten völlig auf, während die zum Vergleich getesteten Granulate wesentlich längere Zeiten benötigten. Bemerkenswert ist, daß die Erhöhung des Anteils an höhermolekularem Polyethylenglykol (Granulat **VG3** im Vergleich zu **VG2**) zu einer Verlangsamung der Auflösung führte.

Tabelle 2:

Auflösezeit der Enzymgranulate	
Enzymgranulat	Auflösezeit [Min, Sek]
<b>P1</b>	1,22
<b>P2</b>	1,56
<b>P3</b>	1,48
<b>P4</b>	1,58
<b>P5</b>	1,45
<b>VG1</b>	4,48
<b>VG2</b>	4,16
<b>VG3</b>	5,30

**Patentansprüche**

1. Für die Einarbeitung in Wasch- oder Reinigungsmittel geeignetes Enzymgranulat, enthaltend Enzym und anorganisches und/oder organisches Trägermaterial sowie carboxymethylcellulosehaltiges Granulierhilfsmittel, dadurch gekennzeichnet, daß es ein Granulierhilfsmittelsystem aus Alkali-Carboxymethylcellulose mit Substitutionsgraden von 0,5 bis 1 und Polyethylenglykol und/oder Alkyl- beziehungsweise Alkenylpolyethoxylat enthält mit der Maßgabe, daß, jeweils bezogen auf fertiges Granulat, mindestens 0,5 Gew.-% Polyethylenglykol mit einer mittleren Molmasse unter 1000 und/oder Alkyl- beziehungsweise Alkenylpolyethoxylat mit mindestens 20 Ethoxygruppen vorhanden ist, wenn mehr als 2 Gew.-% Alkali-Carboxymethylcellulose enthalten ist.
2. Enzymgranulat nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß es 1 Gew.-% bis 30 Gew.-%, berechnet als Trokensubstanz, Protease, Lipase, Amylase und/oder Cellulase, 70 Gew.-% bis 94 Gew.-% anorganisches und/oder organisches Trägermaterial und 5 Gew.-% bis 50 Gew.-% carboxymethylcellulosehaltiges Granulierhilfsmittel sowie als Rest auf 100 Gew.-% Wasser enthält.
3. Enzymgranulat nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß es als Granulierhilfsmittelsystem ein Gemisch, enthaltend, jeweils bezogen auf fertiges Granulat, 0,1 Gew.-% bis 10 Gew.-%, insbesondere 0,5 Gew.-% bis 5 Gew.-% Carboxymethylcellulose sowie 0,1 Gew.-% bis 10 Gew.-%, insbesondere 0,5 Gew.-% bis 4 Gew.-% Polyethylenglykol mit einer mittleren Molmasse von 200 bis 600 und/oder eines Polyethoxylats gemäß Formel (I),



in der R einen geradkettigen oder verzweigten Alkyl- oder Alkenylrest mit bis zu 3 C-C-Doppelbindungen mit 10 bis 22 C-Atomen und der mittlere Ethoxyierungsgrad n eine Zahl von 20 bis 80 bedeutet, enthält.

4. Enzymgranulat nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß das Trägermaterial, bezogen auf Enzymgranulat, 20 Gew.-% bis 50 Gew.-%, insbesondere 25 Gew.-% bis 45 Gew.-% in Wasser quellfähige Stärke, insbesondere Maisstärke, enthält.
5. Enzymgranulat nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß das Trägermaterial, bezogen auf Enzymgranulat, 10 Gew.-% bis 35 Gew.-%, insbesondere 15 Gew.-% bis 25 Gew.-% Getreidemehl, insbesondere Weizenmehl, Roggenmehl, Gerstenmehl, Hafermehl und deren Gemische, bis zu 10 Gew.-%, insbesondere 2 Gew.-% bis 6 Gew.-% Cellulose, Schichtsilikat, Alkalicarbonat, Alkalichlorid, Alkalisulfat und/ oder Alkaliacetat

## EP 0 692 016 B1

enthält und/oder das Granulierhilfsmittel zusätzlich bis zu 10 Gew.-%, insbesondere 0,5 Gew.-% bis 8 Gew.-% wasserlösliche beziehungsweise -dispergierbare Oligomere oder Polymere natürlichen oder synthetischen Ursprungs enthält.

- 5 6. Enzymgranulat nach einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß es Protease mit einer Aktivität von 150 000 PE bis 350 000 PE, insbesondere 160 000 PE bis 300 000 PE, pro Gramm Enzymgranulat enthält.
7. Enzymgranulat nach einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß es eine mittlere Korngröße von 0,1 mm bis 2 mm, insbesondere von 0,4 mm bis 1,6 mm aufweist und weniger als 5 Gew.-%, insbesondere höchstens 1 Gew.-% an Partikeln mit Korngrößen außerhalb des Bereichs von 0,2 mm bis 1,6 mm enthält.
- 10
8. Enzymgranulat nach einem der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, daß es in Wasser bei 25 °C 100 % seiner Enzymaktivität innerhalb von 3 Minuten, insbesondere innerhalb von 90 Sekunden bis 2 Minuten, freisetzt.
- 15
9. Verfahren zur Herstellung eines für die Einarbeitung in Wasch- oder Reinigungsmittel geeigneten Enzymgranulates mit einer Korngröße von 0,1 mm bis 2 mm durch Extrudieren eines durch Vermischen einer durch Mikrofiltration von unlöslichen Bestandteilen befreiten, aufkonzentrierten Fermentationsbrühe mit dem Trägermaterial und dem Granulierhilfsmittel als Zuschlagstoffen entstandenen Enzym-Vorgemischs, Sphäronisierung des Extrudats in einem Rondiergerät, Trocknung und gegebenenfalls Aufbringen eines Farbstoff oder Pigment enthaltenden Überzugs, dadurch gekennzeichnet, daß man die Fermentationsbrühe mit einem Zuschlagstoff vermischt, der ein Granulierhilfsmittelsystem aus Alkali-Carboxymethylcellulose mit Substitutionsgraden von 0,5 bis 1 und Polyethylenglykol und/oder Alkylpolyethoxylat enthält mit der Maßgabe, daß, jeweils bezogen auf fertiges Granulat, mindestens 0,5 Gew.-% Polyethylenglykol mit einer mittleren Molmasse unter 1000 und/oder Alkyl- beziehungsweise Alkenylpolyethoxylat mit mindestens 20 Ethoxygruppen eingesetzt werden, wenn mehr als 2 Gew.-% Alkali-Carboxymethylcellulose im Granulierhilfsmittelsystem enthalten ist.
- 20
- 25
10. Verfahren nach Anspruch 9, dadurch gekennzeichnet, daß man 10 Gew.-% bis 50 Gew.-% der aufkonzentrierten Fermentationsbrühe mit 70 Gew.-% bis 90 Gew.-% des Trägermaterials und 0,5 Gew.-% bis 10 Gew.-% des Granulierhilfsmittelsystems vermischt.
- 30
11. Verfahren nach Anspruch 9 oder 10, dadurch gekennzeichnet, daß das Trägermaterial, jeweils bezogen auf fertiges Enzymgranulat, 10 Gew.-% bis 70 Gew.-% Getreidemehl, 10 Gew.-% bis 70 Gew.-% in Wasser quellfähige Stärke, 3 Gew.-% bis 10 Gew.-% Saccharose und bis zu 10 Gew.-% Zellulosepulver enthält.
- 35
12. Verfahren nach einem der Ansprüche 9 bis 11, dadurch gekennzeichnet, daß man die Extrusion mit Hilfe einer Lochplatte, deren Löcher einen Durchmesser von 0,7 mm bis 1,6 mm aufweisen, durchführt.
- 40
13. Verfahren nach einem der Ansprüche 9 bis 12, dadurch gekennzeichnet, daß man nach der Sphäronisierung des Extrudats das Granulat bei Temperaturen von 35 °C bis 50 °C auf einen Wassergehalt von 4 Gew.-% bis 10 Gew.-% trocknet.
- 45
14. Verwendung eines Enzymgranulats gemäß einem der Ansprüche 1 bis 8 zur Herstellung fester, insbesondere teilchenförmiger Wasch- oder Reinigungsmittel.

### Claims

1. Enzyme granules suitable for incorporation in detergents or cleaning formulations and containing enzyme, an inorganic and/or organic support material and a granulation aid containing carboxymethyl cellulose, characterized in that it contains a granulation aid system of alkali metal carboxymethyl cellulose with degrees of substitution of 0.5 to 1 and polyethylene glycol and/or alkyl or alkenyl polyethoxylate, with the proviso that - based on the final granules - quantities of at least 0.5% by weight of polyethylene glycol with an average molecular weight below 1,000 and/or alkyl or alkenyl polyethoxylate containing at least 20 ethoxy groups are present where the granulation aid system contains more than 2% by weight of alkali metal carboxymethyl cellulose.
- 50
- 55
2. Enzyme granules as claimed in claim 1, characterized in that they contain 1% by weight to 30% by weight, expressed as dry matter, of protease, lipase, amylase and/or cellulase, 70% by weight to 94% by weight of an inorganic and/or organic support material, 5% by weight to 50% by weight of a granulation aid containing carboxymethyl

## EP 0 692 016 B1

cellulose and - as the balance to 100% by weight - water.

3. Enzyme granules as claimed in claim 1 or 2, characterized in that the granulation aid system is a mixture containing - based on the final granules - 0.1% by weight to 10% by weight and, more particularly, 0.5% by weight to 5% by weight of carboxymethyl cellulose and 0.1% by weight to 10% by weight and, more particularly, 0.5% by weight to 4% by weight of polyethylene glycol with an average molecular weight of 200 to 600 and/or of a polyethoxylate corresponding to formula (I):



in which R is a linear or branched alkyl or alkenyl radical with up to 3 C-C double bonds containing 10 to 22 carbon atoms and the average degree of ethoxylation n is a number of 20 to 80.

4. Enzyme granules as claimed in any of claims 1 to 3, characterized in that the support material contains 20% by weight to 50% by weight and, more particularly, 25% by weight to 45% by weight, based on the enzyme granules, of water-swallowable starch, more particularly corn starch.
5. Enzyme granules as claimed in any of claims 1 to 4, characterized in that the support material contains - based on the enzyme granules - 10% by weight to 35% by weight and, more particularly, 15% by weight to 25% by weight of cereal flour, more particularly wheat flour, rye flour, barley flour, oat flour or mixtures thereof, up to 10% by weight and, more particularly, 2% by weight to 6% by weight of cellulose, layer silicate, alkali metal carbonate, alkali metal chloride, alkali metal sulfate and/or alkali metal acetate and/or the granulation aid additionally contains up to 10% by weight and, more particularly, 0.5% by weight to 8% by weight of water-soluble or water-dispersible oligomers or polymers of natural or synthetic origin.
6. Enzyme granules as claimed in any of claims 1 to 5, characterized in that they contain protease with an activity of 150,000 to 350,000 PU and, more particularly, 160,000 PU to 300,000 PU per gram of enzyme granules.
7. Enzyme granules as claimed in any of claims 1 to 6, characterized in that they have an average particle size of 0.1 mm to 2 mm and, more particularly, 0.4 mm to 1.6 mm and contain less than 5% by weight and, more particularly, at most 1% by weight of particles outside the 0.2 mm to 1.6 mm range in size.
8. Enzyme granules as claimed in any of claims 1 to 7, characterized in that, in water at 25°C, they release 100% of their enzyme activity in 3 minutes and, more particularly, in 90 seconds to 2 minutes.
9. A process for the production of enzyme granules from 0.1 to 2 mm in size suitable for incorporation in detergents or cleaning formulations by extrusion of an enzyme compound formed by mixing a concentrated fermentation broth freed from insoluble constituents by microfiltration with the support material and the granulation aid as additives, spheronizing the extrudate in a spheronizer, drying and optionally applying a dye- or pigment-containing coating, characterized in that the fermentation broth is mixed with an additive containing a granulation aid system of alkali metal carboxymethyl cellulose with degrees of substitution of 0.5 to 1 and polyethylene glycol and/or alkyl polyethoxylate, with the proviso that - based on the final granules - quantities of at least 0.5% by weight of polyethylene glycol with an average molecular weight below 1,000 and/or alkyl or alkenyl polyethoxylate containing at least 20 ethoxy groups are used where more than 2% by weight of alkali metal carboxymethyl cellulose is present in the granulation aid system.
10. A process as claimed in claim 9, characterized in that 10% by weight to 50% by weight of the concentrated fermentation broth are mixed with 70% by weight to 90% by weight of the support material and 0.5% by weight to 10% by weight of the granulation aid system.
11. A process as claimed in claim 9 or 10, characterized in that the support material contains - based on the final enzyme granules - 10% by weight to 70% by weight of cereal flour, 10% by weight to 70% by weight of water-swallowable starch, 3% by weight to 10% by weight of sucrose and up to 10% by weight of cellulose powder.
12. A process as claimed in any of claims 9 to 11, characterized in that the extrusion process is carried out using a multiple-bore die with bore diameters of 0.7 mm to 1.6 mm.

13. A process as claimed in any of claims 9 to 12, characterized in that, after the extrudate has been spheronized, the granules are dried at temperatures of 35°C to 50°C to a water content of 4% by weight to 10% by weight.

14. The use of the enzyme granules claimed in any of claims 1 to 8 for the production of solid, more especially particulate detergents.

### Revendications

1. Granulat d'enzyme approprié pour être incorporé dans les produits de lavage ou de nettoyage, contenant de l'enzyme et un matériau de support inorganique et/ou organique ainsi qu'un agent auxiliaire de granulation contenant de la carboxyméthylcellulose, caractérisé en ce qu'il contient un système d'agents auxiliaires de granulation composé de carboxyméthylcellulose alcaline de degré de substitution compris entre 0,5 et 1 et de polyéthylène glycol et/ou de polyéthoxyphénolate d'alkyle ou d'alkényle, dans la mesure où -par rapport au granulat fini respectivement- au moins 0,5 % en poids de polyéthylène glycol d'une masse molaire moyenne inférieure à 1000 et/ou du polyéthoxyphénolate d'alkyle ou d'alkényle comportant au moins 20 groupes éthoxy sont présents, si plus de 2 % en poids de carboxyméthylcellulose alcaline est contenue.

2. Granulat d'enzyme selon la revendication 1, caractérisé en ce qu'il contient, calculé en tant que matière sèche, 1 % à 30 % en poids de protéase, de lipase, d'amylase et/ou de cellulase, 70 % à 94 % en poids de matériau de support inorganique et/ou organique et 5 % à 50 % en poids d'agent auxiliaire de granulation contenant de la carboxyméthylcellulose ainsi que de l'eau jusqu'à 100 %.

3. Granulat d'enzyme selon la revendication 1 ou 2, caractérisé en ce qu'il contient comme système d'agents auxiliaires de granulation un mélange contenant, respectivement par rapport au granulat fini, 0,1% à 10 % en poids, en particulier 0,5 % à 5 % en poids de carboxyméthylcellulose ainsi que 0,1 % à 4 % en poids de polyéthylène glycol d'une masse molaire moyenne comprise entre 200 et 600. et/ou un polyéthoxylate selon la formule (I),



dans laquelle R représente un radical alkyle ou alkényle à chaîne droite ou ramifiée comportant jusqu'à 3 doubles liaisons C-C et entre 10 à 22 atomes de carbone et le degré d'éthoxylation n représente un nombre compris entre 20 et 80.

4. Granulat d'enzyme selon une des revendications 1 à 3, caractérisé en ce que le matériaux de support contient par rapport au granulat d'enzyme entre 20 % et 50 % en poids, en particulier entre 25 % à 45 % en poids d'amidon gonflable dans l'eau, en particulier de l'amidon de maïs.

5. Granulat d'enzyme selon une des revendications 1 à 4, caractérisé en ce que le matériau de support contient 10 % à 35 % en poids, en particulier 15 % à 25 % en poids de farine de céréales, en particulier de la farine de blé, d'orge, de seigle, d'avoine et leurs mélanges, jusqu'à 10 % en poids, en particulier 2 % à 6 % en poids de cellulose, de phyllosilicate de carbonate alcalin, de chlorure alcalin, de sulfate alcalin, ou d'acétate alcalin, et/ou que l'agent auxiliaire de granulation contient en addition jusqu'à 10 % en poids, en particulier 0,5 % à 8 % en poids d'oligomères ou de polymères d'origine naturelle ou synthétique et qui sont solubles dans l'eau ou peuvent y être dispersés.

6. Granulat d'enzyme selon une des revendications 1 à 5, caractérisé en ce qu'il contient de la protéase d'une activité comprise entre 150 000 PE et 350 000 PE, en particulier entre 160 000 PE

et 300 000 PE par gramme de granulat d'enzyme.

7. Granulat d'enzyme selon une des revendications 1 à 6,  
caractérisé en ce qu'  
5 il présente un taille granulométrique moyenne comprise entre 0,1 mm et 2 mm, en particulier entre 0,4 mm et 1,6 mm et contient moins que 5 % en poids de particules de taille granulométrique en dehors du domaine compris entre 0,2 mm et 1,6 mm.
8. Granulat d'enzyme selon une des revendications 1 à 7,  
caractérisé en ce qu'  
10 il libère dans l'eau à 25°C 100 % de son activité enzymatique en l'espace de 3 minutes, en particulier en l'espace de 90 secondes à 2 minutes.
9. Procédé pour la fabrication d'un granulat d'enzyme d'une taille granulométrique entre 0,1 mm et 2 mm approprié  
15 pour l'incorporation dans des produits de lavage et de nettoyage, au moyen de l'extrusion d'un prémélange d'enzyme obtenu en mélangeant le bouillon de fermentation, débarrassé de ses constituants insolubles par microfiltration et concentré, avec le matériau de support et l'agent auxiliaire de granulation comme adjuvants, par la mise en forme sphérique de l'extrudat à l'aide d'un appareil arrondissant le granulat, le séchage et le cas échéant l'application d'une enduction contenant du colorant ou du pigment,  
20 caractérisé en ce que  
l'on mélange le bouillon de fermentation avec un adjuvant qui contient un système d'agents auxiliaires de granulation composé de carboxyméthylcellulose alcaline d'un degré de substitution compris entre 0,5 et 1 et du polyéthylène glycol et/ou du polyéthoxyphénolate d'alkyle dans la mesure où -par rapport au granulat fini respectivement- au moins 0,5 % en poids de polyéthylène glycol d'une masse molaire moyenne inférieure à 1000 et/ou du polyéthoxyphénolate d'alkyle ou d'alkényle comportant au moins 20 groupes éthoxy sont mis en oeuvre si plus de  
25 2 % en poids de carboxyméthylcellulose alcaline est contenue dans le système d'agents auxiliaires de granulation.
10. Procédé selon la revendication 9,  
caractérisé en ce que  
30 10 % à 50 % en poids du bouillon de fermentation concentré est mélangé avec 70 % à 90 % en poids de matériau de support et 0,5 % à 10 % en poids du système d'agents auxiliaires de granulation.
11. Procédé selon la revendication 9 ou 10,  
caractérisé en ce que  
35 le matériau de support contient, respectivement par rapport au granulat d'enzyme fini, de préférence 10 % à 70 % en poids de farine de céréales, 10 % à 70 % en poids d'amidon gonflable ans l'eau, 3 % à 10 % en poids de saccharose et jusqu'à 10 % en poids de poudre de cellulose.
12. Procédé selon une des revendication 9 à 11,  
caractérisé en ce que  
40 l'extrusion est effectuée à l'aide d'une plaque perforée dont les trous présentent un diamètre compris entre 0,7 mm et 1,6 mm.
13. Procédé selon une des revendication 9 à 11,  
caractérisé en ce que  
45 après la mise en forme sphérique de l'extrudat, le granulat est séché à des températures comprises entre 35°C et 50°C jusqu'à présenter une teneur en eau de 4 % à 10 % en poids.
14. Utilisation d'un granulat d'enzyme selon une des revendication 1 à 8 pour la fabrication de produits de lavage et  
50 de nettoyage solides, en particulier sous forme de particules.

55