



Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets

Veröffentlichungsnummer:

0 070 474
A1

⑫

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

⑪ Anmeldenummer: 82106147.0

⑤ Int. Cl.³: **C 11 D 3/39, C 11 D 17/00,**
D 06 L 3/02

⑫ Anmeldetag: 09.07.82

⑬ Priorität: 17.07.81 DE 3128336

⑥ Anmelder: Henkel Kommanditgesellschaft auf Aktien,
Postfach 1100 Henkelstrasse 67,
D-4000 Düsseldorf 1 (DE)

⑭ Veröffentlichungstag der Anmeldung: 26.01.83
Patentblatt 83/4

⑦ Erfinder: Saran, Herbert, Dr., Am Nettchesfeld 32,
D-4000 Düsseldorf 13 (DE)
Erfinder: Witthaus, Martin, Dr., Burgmüller-Strasse 7,
D-4000 Düsseldorf 1 (DE)

⑮ Benannte Vertragsstaaten: AT BE CH DE FR GB IT LI LU
NL SE

① Verfahren zur Herstellung umhüllter körniger Bleichaktivatoren.

② Zwecks Herstellung umhüllter körniger Bleichaktivatoren wird eine pumpfähige wäßrige Aufschlämmung sprühgetrocknet, die auf 1 bis 1,7 Gewichtsteile Wasser 1 Gewichtsteil eines Gemisches aus A) einem pulverförmigen Bleichaktivator aus der Klasse der N- bzw. O-Acylverbindungen, bevorzugt Tetraacetylenhydylendiamin mit bestimmter Korngrößenverteilung und B) mindestens einer Verbindung aus der Klasse der wasserlöslichen Celluloseether, Stärke und Stärkeether, bevorzugt Carboxycellulose als Na-Salz im Gewichtsverhältnis A:B = 99:1 bis 90 : 10 enthält. Der vorzugsweise im Gegenstrom geführte Trockengasstrom weist eine Eingangstemperatur von 100–200 °C und eine Ausgangstemperatur von 40–120 °C auf. Das Sprühprodukt wird auf einen Feuchtigkeitsgehalt von ≤ 3 Gew.-% getrocknet.

EP 0 070 474 A1

- 1 -

4000 Düsseldorf, den 19. Juli 1981
Henkelstraße 67

0070474

HENKEL KGaA
ZR-FE/Patente
Dr. Wa/St

P a t e n t a n m e l d u n g

D 6270 EP

"Verfahren zur Herstellung umhüllter körniger Bleichakti-
vatoren"

Unter Bleichaktivatoren werden Verbindungen verstanden,
5 die in wäßrigen, Wasserstoffperoxid oder Perhydrate ent-
haltenden Lösungen unter Bildung von bleichend wirkenden
Persäuren reagieren. Zu den besonders wirksamen Bleich-
aktivatoren zählen N-acylierte Amine, Amide und Glykol-
urile, wie sie beispielsweise aus der DE-AS 11 62 967,
10 DE-AS 12 91 317, DE-OS 20 38 106 und DE-AS 15 94 865
bekannt sind. In der DE-AS 11 62 967 wird vorgeschlagen,
diese Bleichaktivatoren vor der Weiterverwendung, ins-
besondere vor dem Einsatz in Wasch- und Bleichmitteln
mit einem wasserlöslichen Überzugsmittel zu versehen,
15 wobei das Überzugsmittel beispielsweise aus Carboxy-
methylcellulose bestehen kann. Dieses Überzugsmittel kann
in Wasser gelöst in feinverteilter Form auf den Aktivator
aufgesprüht werden, worauf das überzogene Material ge-
trocknet wird. Es wird die Empfehlung ausgesprochen, den
20 Aktivator vor dem Überziehen zu granulieren, jedoch
fehlen Hinweise, in welcher Weise und mit welchen Granu-
lationshilfsmitteln dies durchgeführt werden soll. Arbei-
tet man nach den Angaben der DE-AS 11 62 967 und besprüht
einen derartigen Bleichaktivator, beispielsweise das
25 Tetraacetylethyldiamin, mit einer wäßrigen Carboxy-
methylcellulose-Lösung in einem Granulator, so treten
erhebliche Probleme auf. Es lassen sich nämlich wäßrige
Lösungen mit einem Gehalt von mehr als 5 Gewichtsprozent
an Carboxymethylcellulose wegen ihrer hohen Viskosität
30 und gelartigen Beschaffenheit bei technischen Granulations-
prozessen nicht mehr handhaben. Um eine ausreichend starke
Hüllschicht auf den Aktivatorpartikeln zu erzeugen,
müssen daher sehr große Mengen an den verhältnismäßig

stark verdünnten Celluloseetherlösungen verarbeitet werden. Wenn, wie im Beispiel 10 der DE-AS 11 62 967 angegeben, 18 Gewichtsprozent Carboxymethylcellulose auf den Bleichaktivator aufgebracht werden sollen und unterstellt man, daß eine hinsichtlich ihrer hohen Viskosität gerade noch verarbeitbare 5-prozentige Lösung benutzt wird, so wären hierfür 360 Gewichtsprozent (bezogen auf Aktivatormenge) an 5-prozentiger Celluloseether-Lösung erforderlich. Es läßt sich jedoch zeigen, daß bei Anwendung von mehr als 20 bis 30 Gewichtsprozent einer derartigen Lösung bereits klumpige bis breiartige Massen anstelle brauchbarer Granulate entstehen. Aus diesem Grund wird auch in Spalte 3 der DE-AS 11 62 967 vorgeschlagen, alkoholische Lösungen der Carboxymethylcellulose zu verwenden. Diese erfordern jedoch die Installation aufwendiger Explosionsschutzvorrichtungen und verursachen hohe Kosten für die Rückgewinnung des Lösungsmittels. Für technische Zwecke ist ein solches Verfahren ungeeignet. Die gleichen Probleme treten auf, wenn man anstelle einer Celluloseether-Lösung, die ebenfalls in der DE-AS 11 62 967 vorgeschlagenen, in organischen Lösungsmitteln gelösten Fettsäuren, Fettsäurealkanolamide, Fettalkohole und Carbowaxe als Hüllmaterial einsetzt. Erschwerend kommt hinzu, daß sich derartige Hüllmaterialien in kalten Bleichlösungen nicht oder nur sehr langsam lösen und daher der gewünschte Kaltbleicheffekt unterdrückt wird.

Aus der DE-OS 20 48 331 ist ein Verfahren zur Herstellung umhüllter, granulierter Bleichaktivatoren bekannt, bei dem der Aktivator zunächst mit einem zur Umhüllung oder Granulierung geeigneten Mittel trocken vermischt und in einem zweiten Schritt mit Wasser beziehungsweise in Wasser gelösten Granulierhilfsmitteln oder Filmbildnern besprüht und granuliert wird. Zur Herstellung der trockenen Vor- gemische werden entweder wasserlösliche, in Waschmitteln übliche Gerüstsalze, wie Kristallwasser bindende Phos-

phate, Polyphosphate, Carbonate und Silikate von Alkali-
metallen oder wasserunlösliche Füllstoffe, wie Kiesel-
säure, Magnesiumsilikat oder Magnesiumoxid vorgeschlagen.
Man kann die gleichen wasserlöslichen, Kristallwasser
5 bindenden Salze auch als Granulierhilfsmittel verwenden
oder aber die trockenen Vorgemische mit einer wäßrigen
Lösung filmbildender Stoffe, wie Cellulosederivate oder
andere wasserlösliche Polymere natürlichen oder syn-
thetischen Ursprungs besprühen und gleichzeitig granu-
10 lieren. Dieses Verfahren ist jedoch nur zur Herstellung
von Granulaten mit einem vergleichsweise niedrigen Gehalt
an Bleichaktivatoren, das heißt mit einem solchen von
weniger als 50 Gewichtsprozent, brauchbar. Die Granulate
lassen sich daher nur auf solchen Gebieten einsetzen,
15 bei denen der hohe Anteil an Zuschlagstoffen nicht stört.

Bei den beschriebenen Verfahren zum Einhüllen von Bleich-
aktivatoren hat man sich ausdrücklich auf Granulations-
verfahren beschränkt. Bei üblichen Granulationsverfahren
20 fallen jedoch vielfach Produkte mit sehr uneinheitlicher
Korngröße an. Diese müssen nach beendeter Granulation und
Trocknung durch Absieben von Grobkorn und Staubanteilen
befreit werden. Würde man das Grobkorn lediglich auf die
gewünschte Korngröße vermahlen und dem fertigen Granulat
25 zumischen, so würde das Mahlgut nur eine verminderte La-
gerbeständigkeit aufweisen, da die Bleichaktivatorkörner
an den Bruchstellen nicht oder nicht ausreichend ge-
schützt sind. Das bedeutet, daß man außer dem Feingut
auch das gemahlene Grobkorn wieder in den Granulations-
30 prozeß zurückführen und damit erhebliche Produktmengen im
Kreislauf führen muß.

...



Aus der DE-PS 21 38 584 sowie der DE-OS 22 07 974 sind Verfahren zur Herstellung umhüllter Bleichaktivatoren bekannt, bei denen geschmolzene Gemische aus Polyglykol und Fettsäuren mit darin dispergierten Bleichaktivatoren mittels Düsen oder rotierenden Scheiben in einen Fallraum versprüht und die gebildeten Tröpfchen mittels kühler Luft zum Erstarren gebracht werden. In den so erhaltenen Prills ist der Bleichaktivator sehr wirksam gegen Zersetzung geschützt. Probleme können sich jedoch bei der Anwendung ergeben, da sich die Prills nur bei Temperaturen oberhalb des Schmelzpunktes vollständig lösen. Zusätze von Fettalkoholen bzw. deren Ethoxylaten und Sulfaten, wie sie in der DE-OS 23 38 412 und DE-OS 25 35 731 beschrieben sind, bringen nur eine graduelle Verbesserung. Bei niedrigen Temperaturen ungelöste Prills können sich während des Waschprozesses auf den Textilien festsetzen und während des späteren Heißtrocknens oder Bügelns zu kleinen Fettflecken ausbreiten. Schließlich wirkt auch das Herstellungsverfahren an heißen Sommertagen Probleme auf, wenn nicht ausreichend kalte Luft zum Abkühlen und Verfestigen der Prills zur Verfügung steht. Eine Vorkühlung der in den Sprühturm eingeführten Luft ist jedoch sehr aufwendig.

Den vorgenannten Granulations- und Sprühverfahren ist gemeinsam, daß sie bei verhältnismäßig niedrigen Temperaturen durchgeführt wurden. Wegen der hohen thermischen Empfindlichkeit der Bleichaktivatoren ging man bisher davon aus, daß sie nicht den Bedingungen der Heißsprühtrocknung ausgesetzt werden dürfen.

...

310 ORIGINAL

Der Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, ein Verfahren zur Herstellung gleichmäßig umhüllter und damit sehr stabiler Bleichaktivatorkörner von gleichförmiger Beschaffenheit und guter Löslichkeit in kaltem Wasser zu entwickeln, die einen hohen Gehalt von 90 und mehr Gew.-% an aktiver Wirksubstanz aufweisen.

Gegenstand der Erfindung ist ein Verfahren zur Herstellung umhüllter körniger Bleichaktivatoren, dadurch gekennzeichnet, daß man eine pumpfähige wäßrige Aufschlammung, enthaltend 1 bis 1,7 Gewichtsteile Wasser auf 1 Gewichtsteil eines Gemisches aus

- A) einem pulverförmigen Bleichaktivator aus der Klasse der N- bzw. O-Acylverbindungen und
- 15 B) mindestens einer Verbindung aus der Klasse der wasserlöslichen Celluloseether, Stärke und Stärkeether, wobei das Gewichtsverhältnis von (A) : (B) 99 : 1 bis 90 : 10 beträgt, in einem Trockenraum versprüht, in dem ein Trockengasstrom mit einer Eingangstemperatur von 100°
- 20 bis 200 °C und einer Austrittstemperatur von 40° bis 120 °C unterhalten wird und das Sprühprodukt auf einen Feuchtigkeitsgehalt von 3 Gew.-% oder weniger trocknet.

- 25 Die wäßrige Aufschlammung wird zweckmäßigerweise so hergestellt, daß man zunächst eine Lösung bzw. Anquellung des Celluloseethers bzw. der Stärke bzw. des Stärkeethers herstellt und den pulverigen Bleichaktivator anschließend einrührt. Beispiele für Celluloseether sind Methylcellu-
- 30 lose, Ethylcellulose, Hydroxyethylcellulose, Methylhy-

...

droxyethylcellulose, Methylhydroxypropylcellulose, Carboxymethylcellulose (als Natriumsalz) und Methylcarboxymethylcellulose (Na-Salz). Als Stärke kommt beispielsweise depolymerisierte Stärke in Betracht. Geeignete Stärke-
5 ether sind beispielsweise Carboxymethylstärke, Hydroxyethylstärke und Methylstärke. Als besonders geeignet hat sich Natriumcarboxymethylcellulose erwiesen.

Als Bleichaktivatoren eignen sich die bekannten N-acy-
10 lierten Amine, Diamine, Amide und Glykolurile, wie sie in den eingangs genannten Patentschriften offenbart sind. Es sind dies zum Beispiel Tetraacetylmethylendiamin, Tetraacetylethylendiamin, Diacetylanilin, Diacetyl-p-toluidin, 1,3-Diacetyl-5,5-dimethylhydantoin, Tetraacetylglykol-
15 uril, Tetrapropionylglykoluril, 1,4-Diacetyl-2,5-diketopiperazin und 1,4-Diacetyl-3,6-dimethyl-2,5-diketopiperazin. Bevorzugt wird Tetraacetylethylendiamin als Bleichaktivator eingesetzt.

20 Der Bleichaktivator weist vorzugsweise die folgende, mittels Siebanalyse bestimmte Korngrößenverteilung auf:

0 Gew.-%	über 1,5 mm
10 - 50,	vorzugsweise 15 - 40 Gew.-% mit 1,5 - 0,2 mm
15 - 60,	vorzugsweise 20 - 50 Gew.-% mit 0,2 - 0,09 mm
25 5 - 50,	vorzugsweise 10 - 40 Gew.-% mit 0,09 - 0,03 mm
bis 30 Gew.-%	unter 0,03 mm.

Die Siebzahlbestimmung wird zweckmäßigerweise mit einem Luftstrahlsieb vorgenommen, um Fehler, die durch Zusammenballen von Feinstanteilen aufgrund elektrostatischer
30 Aufladung entstehen, zu vermeiden.



Bleichaktivatoren, deren Korngrößenverteilung innerhalb des vorstehenden Schemas liegen, führen zu Produkten mit besonders günstigen Pulver- bzw. Lagereigenschaften und höherer Lösungsgeschwindigkeit in kaltem Wasser.

5

Das Gewichtsverhältnis von Bleichaktivator (Komponente A) zu den Cellulose- oder Stärkeethern bzw. Stärke (Komponente B) beträgt 99 : 1 bis 90 : 10, vorzugsweise 97 : 3 bis 93 : 7 bei einem Verhältnis von Wasser zur Summe der Feststoffe von 1,7 : 1 bis 1 : 1, vorzugsweise von 1,5 : 1 bis 1,3 : 1. In jedem Falle sollten die Mengenverhältnisse so gewählt werden, daß der wäßrige Ansatz ggf. im erwärmten Zustand noch pump- und sprühfähig ist. Das bedeutet, daß Ansätze mit höheren Anteilen an der Komponente (B) höheren Wassergehalt erfordern als solche mit geringeren Anteilen an (B).

Außer den beiden Komponenten (A) und (B) können dem wäßrigen Ansatz noch weitere Stoffe zugesetzt werden, die mit Bleichaktivatoren bzw. unter den Bedingungen der Sprühtrocknung beständig sind und bei der späteren Verwendung den Mitteln selbst bzw. einem damit vermischten Waschmittel vorteilhafte Eigenschaften verleihen. Hierzu zählen Polyglykole sowie nichtionische Tenside, insbesondere lineare, z.B. von gesättigten und ungesättigten Fettalkoholen oder methylverzweigte, d.h. von Oxoalkoholen abgeleitete Alkylpolyglykoether mit durchschnittlich 4 bis 25 Glykoethergruppen bzw. äquivalente Polyglykoetherderivate von Alkylphenolen, Alkylaminen, Thioalkoholen, Fettsäuren und Fettsäureamiden. Die Menge dieser Zusätze kann bis zu 10, z.B. 1 bis 5 Gew.-%, bezogen auf das trockene Sprühprodukt, betragen. Derartige Zusätze vermindern die Neigung zum Stäuben. Weiterhin können Farbstoffe und Pigmente zugesetzt werden, ferner pulver-



- förmige, insbesondere mikrofeine Kieselsäure oder feinteilige Zeolithe, Phosphate, wie Natriumtripolyphosphat und Neutralsalze, wie Natriumsulfat. Der Anteil dieser Stoffe sollte jedoch vorzugsweise gering sein, d.h. unter 5 10 Gew.-%, bezogen auf das Trockenprodukt, liegen, um einen der wesentlichen Vorteile des Verfahrens, nämlich die Bereitstellung eines Produktes mit hohem Aktivstoffgehalt, nicht in Frage zu stellen. In den Fällen, in denen die Verfahrensprodukte jedoch unmittelbar einem 10 Waschmittel zugemischt werden sollen, kann der Anteil derartiger, waschtechnisch wertvoller Stoffe auch wesentlich höher liegen und bis zu 50 Gew.-% des trockenen Sprühproduktes betragen.
- 15 Weiterhin ist es möglich, dem zum Einsatz in Waschmitteln bzw. in Waschprozessen bestimmten Granulaten vor der Sprühtrocknung auch solche Stoffe zuzusetzen, die üblicherweise in sehr geringer Menge den Waschmitteln in einem besonderen Mischprozeß getrennt zugemischt werden.
- 20 Es handelt sich bei diesen Zusatzstoffen um solche, die bei der üblichen Heißsprühtrocknung eines Waschmittelslurry inaktiviert werden, insbesondere Schauminhibitoren. Als Schauminhibitoren kommen übliche bekannte Entschäumungsmittel, vorzugsweise Organopolysiloxane sowie 25 deren Gemische mit mikrofeiner Kieselsäure in Frage. Beispiele hierfür sind Polydimethylsiloxan mit einem Gehalt von ca. 1 - 10 Gew.-% an mikrofeiner Kieselsäure. Der Anteil an derartigen Polysiloxanentschäumern kann 0,5 bis 5 Gew.-%, vorzugsweise 1 bis 4 Gew.-%, bezogen auf das fertige 30 Sprühprodukt betragen. Das Zumischen des Entschäumers zum wäßrigen Ansatz erfolgt zweckmäßigerweise nach dem Lösen bzw. Anquellen der Komponente (B), um ein Aufrahmen der Silikonflüssigkeit zu vermeiden. Bei Einsatz von Organopolysiloxanen unterbleibt zweckmäßigerweise ein

Zusatz von Tensiden zum wäßrigen Ansatz, um einen Wirkungsverlust hinsichtlich der schaumdämpfenden Eigenschaften zu vermeiden.

- 5 Das Sprühtrocknen erfolgt in üblichen, mit heißer Luft bzw. heißen Verbrennungsgasen beschichteten Trockenkammern. In der Regel bestehen sie aus zylindrischen Türmen, in welche die heißen Gase im Gleichstrom, vorzugsweise jedoch im Gegenstrom, d.h. vorzugsweise im unteren Teil
10 des Turms, tangential mit einer Temperatur von vorzugsweise 120 °C bis 150 °C eingeführt und am Turmkopf mit einer Austrittstemperatur von vorzugsweise 50 bis 85 °C abgeführt und zu den Entstaubungsanlagen geleitet werden. Die zu trocknenden wäßrigen Ansätze werden über Hochdruckleitungen dem Kopf des Trockenturms zugeführt und über
15 Sprühdüsen, von denen meist mehrere kreisförmig angeordnet sind, versprüht. Anstelle der Hochdrucksprühdüsen können auch rotierende Sprühteller verwendet werden. Ebenso ist es möglich, die Trockengase im Gleichstrom zu
20 führen, d.h. am Turmkopf einzuleiten und im Bereich des Turmbodens abzuführen. Das getrocknete Sprühgut kann am Boden des Turms, beispielsweise über Transportschnecken oder Zellradschleusen ausgetragen werden.
- 25 Die Trocknung wird im vorliegenden Fall so geleitet, daß das Sprühgut nach dem Verlassen des Turms einen Wassergehalt von nicht mehr als 3 Gew.-% vorzugsweise von 0,5 bis 2 Gew.-% aufweist. Das ggf. in mitversprühten Verbindungen gebundene Wasser bzw. Kristallwasser ist darin
30 nicht einbezogen.

...



Es war in hohem Maße überraschend, daß die gegen Hitze-
einwirkung normalerweise empfindlichen Bleichaktivatoren
unter den gewählten Sprühbedingungen weitgehend stabil
bleiben. Die besonderen Vorteile sind darin zu sehen, daß
die Bildung von Staubanteilen sowie an Überkorn ver-

5 gleichsweise gering sind und die Sprühprodukte ein weit-
gehend einheitliches Kornspektrum von 0,2 bis 2 mm auf-
weisen, wobei meistens 70 bis 90 Gew.-% innerhalb einer
erwünschten Korngröße von 0,4 bis 1,6 mm liegen. Produkte
10 mit diesem Kornspektrum eignen sich insbesondere zum Ein-
satz in sprühgetrockneten Waschmitteln, die im allgemei-
nen ein ähnliches Kornspektrum aufweisen, weshalb die Ge-
mische nicht beim Transport zum Entmischen neigen. In
derartigen, meist Perborat als zusätzliche Pulverkompo-
15 nente enthaltenden körnigen Waschpulvern zeichnen sich
die Bleichaktivatoren durch eine hohe Lagerstabilität
aus.



Beispiele

Die im folgenden verwendeten Abkürzungen bedeuten:

TAED = Tetraacetylethyldiamin

5 TAGU = Tetraacetylglykoluril

CMC = Carboxymethylcellulose, Na-Salz

EO = Ethylenglykolethergruppen.

Das verwendete Aktivator-Pulver wies folgendes, durch
10 Siebanalyse mittels eines Luftstrahlsiebes (Alpine)
bestimmtes Kornspektrum auf (in Gew.-%):

	Maschenweite	Beispiele		
		1,2	3,4	5
15	über 1,5 mm	0	0	0
	1,5 - 0,2 mm	20	30	26
	0,2 - 0,09 mm	33	36	42
	0,03 - 0,09 mm	35	16	24
	unter 0,03 mm	12	18	8

20

Beispiel 1

In einer Lösung von

5 Gewichtsteilen CMC in

140 Gewichtsteilen Wasser wurden

25 94,03 Gewichtsteile TAED-Pulver und

0,07 Gewichtsteile eines blauen Farbstoffes

zugemischt und 20 Minuten gerührt. Der stabile Slurry wurde in einer Menge von 1,5 t/h in einem im Gegenstrom mit tangentialer Trockenlufteinführung betriebenen Sprüh-

30 turm mittels Düsen zerstäubt. Die Lufteingangstemperatur betrug 150 °C, die Ausgangstemperatur 70 °C. Das Produkt verließ den Turmboden mit einer Temperatur von 70 °C und wies eine Restfeuchte von 1,0 Gew.-% auf. Die Feinanteile mit 0,4 mm und Grobanteile mit über 1,6 mm wurden abge-
35 siebt und in den folgenden Ansatz zurückgeführt. Der Anteil an Granulat mit einem Kornspektrum von 0,4 - 1,6 mm



14090792

0070474
HENKEL KGaA
ZR-FE/Patente

Patentanmeldung D 6270 EP

- 12 -

betrug 79,8 Gew.-%. Das Produkt war homogen, und gut rieselfähig. Eine Zersetzung des TAED war nicht eingetreten.

- 5 Im Gemisch mit einem sprühgetrockneten, 4 Gew.-% an TAED und 20 Gew.-% an Perborat als Zumischung enthaltenden Waschpulver erwies sich das Produkt bei einer Lagerzeit von 4 Wochen bei 20 °C und 80 % relative Luftfeuchte als stabil. In Wasser von 30 °C löste sich das Produkt bei Umrühren
10 innerhalb von weniger als 2 Minuten.

Beispiel 2

Wie in Beispiel 1 beschrieben, wurde ein Slurry hergestellt, enthaltend

- 15 96 Gewichtsteile TAED.

4 Gewichtsteile CMC

130 Gewichtsteile Wasser.

- Der Ansatz wurde mit einem stündlichen Durchsatz von 2 t im Trockenturm versprüht. Die Eintrittstemperatur der im
20 Gegenstrom geführten Luft betrug 160 °C, die Austrittstemperatur 80 °C, der Restwassergehalt des Sprühproduktes 0,5 Gew.-%. Der Anteil der Siebfraction von 0,4 bis 1,6 mm betrug 75 Gew.-%. Hinsichtlich der Pulver- und Lager-
eigenschaften entsprach das Produkt weitgehend dem des
25 Beispiels 1.

Beispiel 3

- Das Beispiel 2 wurde wiederholt, wobei 2 Gew.-% des TAED durch ein schaumdämpfend wirkendes Polydimethylsiloxan
30 (SiO_2 -Gehalt ca. 4 %) ersetzt wurde. Der Anteil der Siebfraction zwischen 0,4 und 1,6 mm stieg auf Kosten des Staubanteils auf 76 Gew.-% an. Hinsichtlich der Pulver-, Lager- und Löslichkeitseigenschaften war das Produkt dem des Beispiels 1 gleichwertig. Als 2,5-gewichtsprozentiger

...
BAD ORIGINAL

Mischungsbestandteil eines Haushaltswaschmittels konventioneller, jedoch von sonstigen Schaumdämpfungsmitteln freier Zusammensetzung (Silikongehalt der Aufmischung 0,05 Gew.-%), erwies es sich neben seiner Eigenschaft als Bleichkraftver-
5 stärker als ein das Übersäumen der Waschlauge wirksam verhinderndes Schaumdämpfungsmittel.

Beispiel 4

Durch Lösen bzw. Vermischen von

- 10 5,0 Gewichtsteilen CMC
 - 89,95 Gewichtsteilen TAED
 - 0,05 Gewichtsteilen Bläungsmittel
 - 5,0 Gewichtsteilen Talgfettalkohol + 5 EO in
 - 130 Gewichtsteilen Wasser
- 15 wurden bei einer Mischzeit von 15 Minuten ein Slurry hergestellt, der mit einem Durchsatz von 1,5 t/h über Düsen im Sprühturm im Gegenstromprinzip bei einer Lufteingangstemperatur von 135 °C und einer Luftausgangstemperatur von 68 °C auf einen Restfeuchtegehalt von 1,5 Gew.-% ge-
20 trocknet. Die Ausbeute an Siebfraktion zwischen 0,4 und 0,6 mm betrug 80,8 Gew.-%. Das Produkt erwies sich als gut rieselfähig, lagerstabil und leichtlöslich.

Beispiel 5

- 25 Beispiel 4 wurde wiederholt, wobei jedoch das TAED durch TAGU ersetzt wurde. Der Anteil der Siebfraktion zwischen 0,4 und 1,6 mm betrug 78,5 %. Im übrigen entsprach das Sprühprodukt hinsichtlich seiner Eigenschaften dem des Beispiels 4.

...



Patentansprüche:

1. Verfahren zur Herstellung umhüllter körniger Bleich-
aktivatoren, dadurch gekennzeichnet, daß man eine
5 pumpfähige wäßrige Aufschlämmung, enthaltend 1 bis 1,7
Gewichtsteile Wasser auf 1 Gewichtsteil eines Gemisches
aus
A) einem pulverförmigen Bleichaktivator aus der Klasse
der N- bzw. O-Acylverbindungen und
10 B) mindestens einer Verbindung aus der Klasse der was-
serlöslichen Celluloseether, Stärke und Stärke-
ether,
wobei das Gewichtsverhältnis von (A) : (B) 99 : 1 bis
90 : 10 beträgt, in einem Trockenraum versprüht, in
15 dem ein Trockengasstrom mit einer Eingangstemperatur
von 100° bis 200 °C und einer Austrittstemperatur von
40° bis 120 °C
unterhalten wird und das Sprühprodukt auf
einen Feuchtigkeitsgehalt von 3 Gew.-% oder weniger
20 trocknet.
2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß
man als Bleichaktivator (Komponente A) Tetraacetyl-
ethylendiamin einsetzt.
- 25 3. Verfahren nach den Ansprüchen 1 und 2, dadurch gekenn-
zeichnet, daß der Bleichaktivator die folgende, durch
Siebanalyse bestimmte Korngröße aufweist:
0 Gew.-% über 1,5 mm
30 10 - 50, vorzugsweise 15 - 40 Gew.-% mit 1,5 - 0,2 mm
15 - 60, vorzugsweise 20 - 50 Gew.-% mit 0,2 - 0,09 mm
5 - 50, vorzugsweise 10 - 40 Gew.-% mit 0,09 - 0,03 mm
bis 30 Gew.-% unter 0,03 mm.

4. Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß man als Komponente B Carboxymethylcellulose als Natriumsalz einsetzt.
- 5 5. Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß das Gewichtsverhältnis von A : B = 97 : 3 bis 93 : 7 beträgt.
- 10 6. Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß das Gewichtsverhältnis von Wasser zu Feststoffen 1,5 : 1 bis 1,3 : 1 beträgt.
- 15 7. Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß das Trockengas im Gegenstrom geleitet wird und eine Eintrittstemperatur von 120 bis 150 °C und eine Austrittstemperatur von 50 bis 85 °C aufweist.
- 20 8. Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, daß man dem wäßrigen Ansatz 0,5 bis 5, vorzugsweise 1 bis 4 Gew.-%, bezogen auf Feststoffe, an schaumdämpfend wirkenden Organopolysiloxanen zusetzt.
- 25 9. Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, daß man dem wäßrigen Ansatz bis zu 10 Gew.-% bezogen auf Feststoffe, an nichtionischen Tensiden zusetzt.



Europäisches
Patentamt

EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

0070474
Nummer der Anmeldung

EP 82 10 6147.0

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int. Cl.)
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	betrifft Anspruch	
P,Y	<u>EP - A1 - 0 037 026</u> (HENKEL KGaA) * Ansprüche 1 bis 5; 15 *	1,2,4	C 11 D 3/39 C 11 D 17/00 D 06 L 3/02
Y	<u>DE - B2 - 2 138 584</u> (HENKEL KGaA) * Ansprüche 1, 7; Spalte 3, Zeilen 55 bis 68; Spalte 11; Beispiel 1 *	1,2,4	
Y	<u>GB - A - 2 048 930</u> (UNILEVER LTD.) * Seite 8; Beispiel 13 *	1,2,4	
	& <u>DE - A - 3 012 922</u>		RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (Int. Cl.)
D,Y	<u>DE - B - 1 162 967</u> (KONINKLIJKE INDUSTRIEELLE MAATSCHAPPIJ VOORHEEN NOURY & VAN DER LANDE N.V.) * Ansprüche 1, 3, 5, 8; Spalte 3, Zeilen 12 bis 65; Spalte 6; Beispiel 3 *	1,2,4	C 11 D 3/00 C 11 D 17/00 D 06 L 3/00
D,A	<u>DE - A - 2 048 331</u> (HENKEL & CIE GMBH)		
D,A	<u>DE - A1 - 2 535 731</u> (HENKEL & CIE GMBH)		KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTE
A	<u>DE - A - 2 263 939</u> (HENKEL & CIE GMBH) * Ansprüche 1, 3, 4, 11 *		X: von besonderer Bedeutung allein betrachtet Y: von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer anderen Veröffentlichung derselben Kategorie A: technologischer Hintergrund O: nichtschriftliche Offenbarung P: Zwischenliteratur T: der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze E: älteres Patentdokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmeldedatum veröffentlicht worden ist D: in der Anmeldung angeführtes Dokument L: aus andern Gründen angeführtes Dokument
A	& <u>FR - A1 - 2 236 930</u>		
	<u>DE - A - 2 340 882</u> (LION FAT & OIL CO.)		
X	Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt.		& Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument
Recherchenort		Abschlußdatum der Recherche	Prüfer
Berlin		06-09-1982	SCHULTZE