

⑫ **EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG**

⑰ Anmeldenummer: **89123523.6**

⑤① Int. Cl.⁵ **C11D 3/39, C11D 17/00**

⑱ Anmeldetag: **20.12.89**

③① Priorität: **22.12.88 DE 3843195**

④③ Veröffentlichungstag der Anmeldung:
27.06.90 Patentblatt 90/26

⑨④ Benannte Vertragsstaaten:
DE FR GB NL

⑦① Anmelder: **HOECHST AKTIENGESELLSCHAFT**
Postfach 80 03 20
D-6230 Frankfurt am Main 80(DE)

⑦② Erfinder: **Cramer, Jürgen, Dr.**
Bergstrasse 27
D-6239 Eppstein/Taunus(DE)
Erfinder: **Kramer, Helmut**
Silvaner Strasse 39
D-6500 Mainz(DE)
Erfinder: **Nöltner, Gerhard**
Sossennheimer Weg 33a
D-6230 Frankfurt am Main 80(DE)
Erfinder: **Schuler, Wilfried**
Fahnenstrasse 24
D-6250 Limburg(DE)

⑤④ **Verfahren zur Herstellung eines lagerstabilen, leicht löslichen Bleichaktivator-Granulats.**

⑤⑦ Ein pulverförmiger, trockener Bleichaktivator, insbesondere Tetraacetylenhildiamin, wird zunächst mit Wasser befeuchtet und dann mit einem trockenen Hilfsmittel, insbesondere mit Na-Carboxymethylcellulose vermischt. Diese Mischung wird dann granuliert.

EP 0 374 867 A1

Verfahren zur Herstellung eines lagerstabilen, leicht löslichen Bleichaktivator-Granulats

Bleichaktivatoren reagieren bereits in der Waschpulvermischung, begünstigt durch die vorhandene Restfeuchte, mit dem Bleichmittel wie z.B. Natriumperborat, wenn beide Komponenten ungeschützt vorliegen. Um diese Reaktion zu unterbinden, wird eine der beiden Komponenten mit einem wasserlöslichen Mittel gecoatet, das sich während des Waschvorgangs im Waschwasser auflöst und die Wirksubstanz freisetzt. Bevorzugt wird dazu der Bleichaktivator gecoatet. Als wasserlösliche Mittel werden dabei z.B. bei Raumtemperatur feste Tenside, wie in EP 62523 beschrieben, oder Stärke- oder Cellulosederivate wie in EP 37026 beschrieben, verwendet. Da die Stärke- oder Cellulosederivate beim Lösevorgang aufquellen, entsteht ein zusätzlicher Sprengeneffekt, der die beim Coaten entstehenden Agglomerate schneller in die Einzelkristalle zerlegt und damit schneller die Aktivatorwirkung verfügbar macht. Bei dem Verfahren gemäß EP 37026 wird das Aktivator-Pulver zunächst mit dem Hilfsmittel ganz oder teilweise trocken vorgemischt. In einer zweiten Stufe wird dann dieses Gemisch mit Wasser oder mit einer wäßrigen Lösung der Restmenge des Hilfsmittel befeuchtet und granuliert. In EP 62523 erfolgt die Herstellung der Aktivator-Granulate durch Extrusion einer Mischung aus Aktivator und Tensid.

Wichtig für die Beständigkeit und damit auch für die Wirksamkeit der gecoateten Partikel ist mithin, daß der Überzug möglichst geschlossen ist, und das Coatingmittel möglichst gleichmäßig über die Aktivatorsubstanz verteilt ist. Dies aber wird mit dem in EP 37026 beschriebenen Verfahren nicht erreicht, da beim Eintragen des zum Anlösen der Stärke- oder Cellulosederivate erforderlichen Wassers in die Pulvermischung die Stärke- oder Cellulosederivate eine Gallerte bilden, deren Fließfähigkeit nicht ausreicht, die Aktivatorpartikel komplett zu umhüllen.

Es wurde nun gefunden, daß man eine gleichmäßige Umhüllung der Aktivatorpartikel mit den Stärke- oder Cellulosederivaten erzielt, wenn man zuerst den Aktivator mit der erforderlichen Wassermenge befeuchtet und dann die pulverförmigen Stärke- oder Cellulosederivate zudosiert.

Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist somit ein Verfahren zur Herstellung eines lagerstabilen, leicht löslichen Bleichaktivator-Granulats durch Coaten des Aktivators mit einem Hilfsmittel, wobei man den pulverförmigen Aktivator zunächst mit Wasser befeuchtet, anschließend das Hilfsmittel als Pulver mit dem feuchten Aktivator mischt und diese Mischung granuliert.

Als Bleichaktivator für das erfindungsgemäße Verfahren eignen sich die hierfür bekannten N-

acylierten Amine, Diamine, Amide und Glykolorile, vorzugsweise Tetraacetylethylendiamin und Tetraacetylglykoloril sowie Pentaacetylglucose und Isononanoyloxybenzolsulfonat-Natrium. Diese Aktivatoren fallen bei ihrer Herstellung als Pulver an. Um eine gute Auflösung des Aktivators in der Waschflotte zu gewährleisten, hat es sich als sinnvoll erwiesen, bevorzugt solche Aktivatoren zu nehmen, die einen durchschnittlichen Korndurchmesser von etwa 0,05 bis 0,5 mm, insbesondere von 0,07 bis 0,2 mm aufweisen. Der gewünschte durchschnittliche Korndurchmesser kann durch Aussieben mit kalibrierten Sieben erreicht werden. Das erfindungsgemäße Verfahren ist jedoch nicht auf die Verarbeitung von Partikeln der angegebenen Korngrößen beschränkt.

Die Menge an Wasser, die im ersten Schnitt auf den Aktivator nach üblichen Methoden, beispielsweise durch Sprühen, aufgetragen sind, ist so zu bemessen, daß ein feuchtes, noch nicht zum Zusammenbacken neigendes Granulat entsteht. Im allgemeinen wird das Aktivator-Pulver mit Wasser im Verhältnis 20:1 bis 4:1 vorzugsweise im Verhältnis 9:1 bis 5:1 mit Wasser befeuchtet.

Dem trockenen Aktivator oder dem Wasser kann, sofern gewünscht, ein Farbstoff oder ein Weißpigment zur Anfärbung oder zur Überdeckung der Eigenfarbe der Rohstoffe zugesetzt werden. Hierfür sind im allgemeinen 0,01 bis 0,1 Gewichtsprozent, bezogen auf das Fertigprodukt, an Farbstoff oder Farbpigment ausreichend.

Das so befeuchtete Aktivator-Pulver wird anschließend mit dem für das Coaten des Aktivators notwendigen Hilfsmittel vermischt. Als Hilfsmittel für diesen Zweck kommen in Frage wasserlösliche Celluloseether, wasserlösliche Stärke oder wasserlösliche Stärkeether. Beispiele für Celluloseether sind Methylcellulose, Ethylcellulose, Hydroxyethylcellulose, Methylhydroxyethylcellulose, Methylhydroxypropylcellulose, Carboxymethylcellulose (als Natriumsalz) und Methylcarboxymethylcellulose (Na-Salz). Als Stärke kommt beispielsweise depolymerisierte Stärke in Betracht. Geeignete Stärkeether sind beispielsweise Carboxymethylstärke, Hydroxyethylstärke und Methylstärke. Als besonders geeignet hat sich Natriumcarboxymethylcellulose erwiesen. All diese Produkte werden in trockener Form mit dem Aktivator gemischt. Das Mischen des feuchten Aktivators mit dem pulverförmigen, trockenen Hilfsmittel erfolgt in üblichen Mischvorrichtungen. In das feuchte Aktivator-Pulver werden ca. 2 bis 20 Gew.-% an Hilfsmittel, bezogen auf das trockene Aktivator-Pulver, eingemischt.

Zur Beschleunigung des Lösungsprozesses bei der späteren Anwendung können noch geringe

Mengen an bekannten, pulverförmigen, in der Tablettenindustrie gebräuchlichen Sprengmitteln zugesetzt werden, sofern die eingesetzten Cellulose- und Stärkeether nicht bereits von sich aus eine gewisse Sprengwirkung entfalten. Brauchbare Sprengmittel sind zum Beispiel teilweise abgebaute Stärke, Stärkeether, Polyvinylpyrrolidon, Formaldehydcasein und quellfähige Magnesiumalumosilikate. Der Anteil an derartigen Sprengmitteln kann 0 bis 2 Gewichtsprozent des fertigen Granulats betragen.

Das so erhaltene Gemisch wird dann in einer geeigneten Granuliertrommel, beispielsweise in einer Granuliertrommel, in einem schnell laufenden Mischer oder auf einem Granulierteller granuliert. Ferner sind Vorrichtungen für die Preßgranulation geeignet, wie beispielsweise Strangpressen oder Ringkollerpressen.

Der Wassergehalt des Gemisches wird anschließend auf weniger als 2, vorzugsweise weniger als 1 Gewichtsprozent erniedrigt. Das Entziehen des überschüssigen Wassers kann durch Trocknen unter Wärmezufuhr erfolgen, wobei die Temperatur des Granulats zweckmäßigerweise 100°C nicht übersteigt und unterhalb der Schmelztemperatur des Bleichaktivators liegt. Die getrockneten Granulate sollen weniger als 2, vorzugsweise weniger als 1 Gewichtsprozent Wasser enthalten.

Sofern das Granulat zum späteren Einsatz in Waschmitteln bestimmt ist bzw. zu Waschzwecken verwendet werden soll, bei denen ein gewisser Gehalt an solchen Salzen nicht stört, die üblicherweise in Waschmitteln oder bei Waschprozessen eingesetzt werden und die unter Aufnahme von Kristallwasser zu kristallisieren vermögen, kann der Entzug des überschüssigen Wassers auch durch Vermischen der feuchten Granulate mit derartigen wasserentziehenden, im wesentlichen wasserfreien oder wasserarmen Salzen erfolgen. Beispiele für derartige Salze sind Natriumtripolyphosphat, Natriumsulfat, Natriumcarbonat, Natriumsilikat und zum Ionenaustausch befähigte, wasserarme Natriumalumosilikate sowie deren Gemische. Die anzuwendende Menge richtet sich nach dem Wasserbindungsvermögen der betreffenden Salze sowie dem Wassergehalt des feuchten Granulats. Im Falle des bevorzugt angewendeten wasserfreien Natriumtripolyphosphats beträgt das Mischungsverhältnis von Tripolyphosphat zu feuchtem Granulat 1:3 bis 1:1,5, insbesondere 1:2 bis 1:1. Das Vermischen kann in üblichen Mischern oder Granuliertrommeln vorgenommen werden, wobei auch die zur Herstellung der feuchten Granulate verwendeten, mit Mischorganen ausgerüsteten Mischvorrichtungen unmittelbar weiterbenutzt werden können. Auf diese Weise ist eine vereinfachte, insbesondere energiesparende Verarbeitung möglich, da die notwendige Trockenstufe eingespart werden

kann.

Weiterhin ist es möglich, dem zum Einsatz in Waschmitteln beziehungsweise in Waschprozessen bestimmten Granulaten während des Granulierungsprozesses auch solche Stoffe zuzusetzen, die üblicherweise in sehr geringer Menge den Waschmitteln in einem besonderen Mischprozeß getrennt zugemischt werden. Es handelt sich bei diesen Zusatzstoffen um solche, die bei der üblichen Waschmittelaufbereitung, insbesondere bei der Heißsprühtrocknung, inaktiviert werden beziehungsweise verlorengehen, wie Schauminhibitoren und Duftstoffe. Als Schauminhibitoren kommen übliche bekannte Entschäumungsmittel, vorzugsweise Polysiloxane sowie deren Gemische mit mikrofeiner Kieselsäure in Frage. Beispiele hierfür sind Polydimethylsiloxan mit einem Gehalt von zirka 1-10 Gewichtsprozent an mikrofeiner Kieselsäure. Der Anteil an derartigen Polysiloxanentschäumern kann 1 bis 5 Gewichtsprozent vorzugsweise 2 bis 4 Gewichtsprozent, bezogen auf das fertige Granulat, betragen.

Die auf diesem Wege erhaltenen, mit einem Hilfsmittel überzogenen Bleichaktivatoren zeigen eine wesentliche bessere Stabilität beim Lagern im Vergleich zu den analog aufgebauten Aktivatoren, wie man sie nach dem Verfahren der EP-A 37026 erhält.

Beispiel 1

In einem Mischer mit schnell-laufendem Rührwerk wurden 11.8 g TAED (Tetraacetylenethyldiamin)-Pulver mit einem mittleren Korndurchmesser d von ca. 85 µ in 60 Sekunden mit 1.87 l Wasser befeuchtet, dann direkt anschließend in 90 Sekunden 800 g Carboxymethylcellulose-Pulver zudosiert. Die entstandene Mischung wurde durch ein Lochblech mit 1 mm Bohrungen passiert und bis zu einer Restfeuchte von 0.2 % getrocknet.

Das so erhaltene Granulat wurde zu 3 % in eine Natriumperborat enthaltende Standardwaschpulvermischung eingemischt und 30 Tage bei 38°C und 80 % relativer Feuchte im Klimaschrank aufbewahrt. Danach waren noch 83 % der Ausgangsaktivität titrimetrisch nachweisbar vorhanden.

Beispiel 2

In einem kontinuierlich laufenden Mischer werden 14 kg TAED Pulver pro Minute mit 2.8 l Wasser pro Minute gemischt, die feuchte Mischung kontinuierlich in einen zweiten Mischer mit schnell laufendem Rührwerkzeug eingetragen und dort gleichzeitig pro Minute 0.7 kg Carboxymethylzellu-

lose zudosiert.

Das dabei entstandene, feuchte Granulat wurde in einem Fließbett-Trockner bis zur Restfeuchte von ca. 1 % getrocknet. Das danach aus dem Trockner ausgetragene Granulat enthielt ca. 3.5 % Anteile über 1400 μ und ca. 26 % unter 500 μ . Das Gutkorn (Anteile zwischen 500 μ und 1400 μ) wurde abgesiebt und zu 3 % in eine Natriumperborat enthaltende Standardwaschpulvermischung eingemischt. Nach 30 Tagen Lagerung bei 38 °C und 80 % relativer Luftfeuchte waren noch 79 % der Ausgangsaktivität titrimetrisch nachweisbar.

Vergleichsbeispiel

In einem Mischer mit schnell-laufendem Rührwerk wurde die Pulvermischung aus 11.8 kg TAED und 800 g Carboxymethylcellulose in 60 Sekunden mit 1.87 l Wasser befeuchtet. Die entstandene Mischung wurde durch ein Lochblech mit 1 mm Bohrungen passiert und bis zu einer Restfeuchte von 0.2 % getrocknet. Das so erhaltene Granulat wurde zu 3 % in eine Perborat enthaltende Standardwaschpulvermischung eingemischt und 30 Tage bei 38 °C und 80 % relativer Feuchte im Klimaschrank aufbewahrt. Danach waren nur noch 66 % der Ausgangsaktivität titrimetrisch nachweisbar.

Ansprüche

1. Verfahren zur Herstellung eines lagerstabilen, leicht löslichen Aktivator-Granulats durch Coaten des Aktivators mit einem Hilfsmittel, dadurch gekennzeichnet, daß man den pulverförmigen Aktivator zunächst mit Wasser befeuchtet und anschließend das Hilfsmittel als Pulver mit dem feuchten Aktivator mischt und diese Mischung granuliert.
2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man das Aktivator-Pulver mit Wasser im Verhältnis 20:1 bis 4:1 befeuchtet.
3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß man in das feuchte Aktivator-Pulver 2 bis 20 Gew.-% des Hilfsmittels, bezogen auf das trockene Aktivator-Pulver, einmischt.
4. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß man Natrium-Carboxymethylcellulose als Hilfsmittel einsetzt.



EP 89 12 3523

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betrifft Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int. Cl.5)
X	FR-A-2109941 (HENKEL & CIE G.M.B.H.) * das ganze Dokument *	1-4	C11D3/39 C11D17/00
X	EP-A-0070474 (HENKEL KOMMANDITGESELLSCHAFT AUF AKTIEN) * Zusammenfassung; Ansprüche 1-2 *	1, 4	
A	---	2-3	
X, D	EP-A-0037026 (HENKEL KOMMANDITGESELLSCHAFT AUF AKTIEN) * Ansprüche 1-8 *	1-2, 4	
A	---	3	
A	EP-A-0075818 (BASF AKTIENGESELLSCHAFT) * Ansprüche 1-6 *	1-4	

			RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (Int. Cl.5)
			C11D
Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt			
Recherchenort DEN HAAG		Abschlußdatum der Recherche 05 MAERZ 1990	Prüfer TETAZ F. C. E.
KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTE			
X : von besonderer Bedeutung allein betrachtet Y : von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer anderen Veröffentlichung derselben Kategorie A : technologischer Hintergrund O : mündliche Offenbarung P : Zwischenliteratur		T : der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze E : älteres Patentedokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmeldedatum veröffentlicht worden ist D : in der Anmeldung angeführtes Dokument L : aus andern Gründen angeführtes Dokument & : Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument	