



Europäisches Patentamt  
European Patent Office  
Office européen des brevets



Veröffentlichungsnummer: **0 453 970 A2**

(12)

## EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

(21) Anmeldenummer: **91106269.3**

(51) Int. Cl.<sup>5</sup>: **C11D 3/39, C11D 3/36**

(22) Anmeldetag: **18.04.91**

(30) Priorität: **21.04.90 DE 4012769**

(43) Veröffentlichungstag der Anmeldung:  
**30.10.91 Patentblatt 91/44**

(84) Benannte Vertragsstaaten:  
**BE DE ES FR GB IT NL**

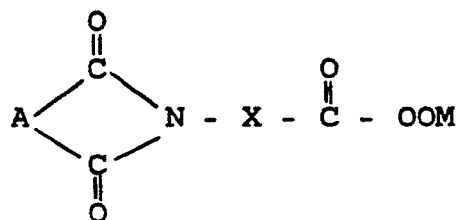
(71) Anmelder: **HOECHST AKTIENGESELLSCHAFT**  
**Postfach 80 03 20**  
**W-6230 Frankfurt am Main 80(DE)**

(72) Erfinder: **Gethöffer, Hanspeter, Dr. c/o**

**Hoechst Italia S.p.A**  
**Werk Turin Strada Pianezza, 313**  
**I-10151 Turin(IT)**  
Erfinder: **Reinhardt, Gerd, Dr.**  
**Freiherr-vom-Stein-Strasse 37**  
**W-6233 Kelkheim/Taunus(DE)**  
Erfinder: **Nöltner, Gerhard**  
**Sossenheimer Weg 33a**  
**W-6230 Frankfurt am Main(DE)**  
Erfinder: **Porz, Christoph, Dr.**  
**Oppelnerstrasse 23**  
**W-5309 Meckenheim(DE)**

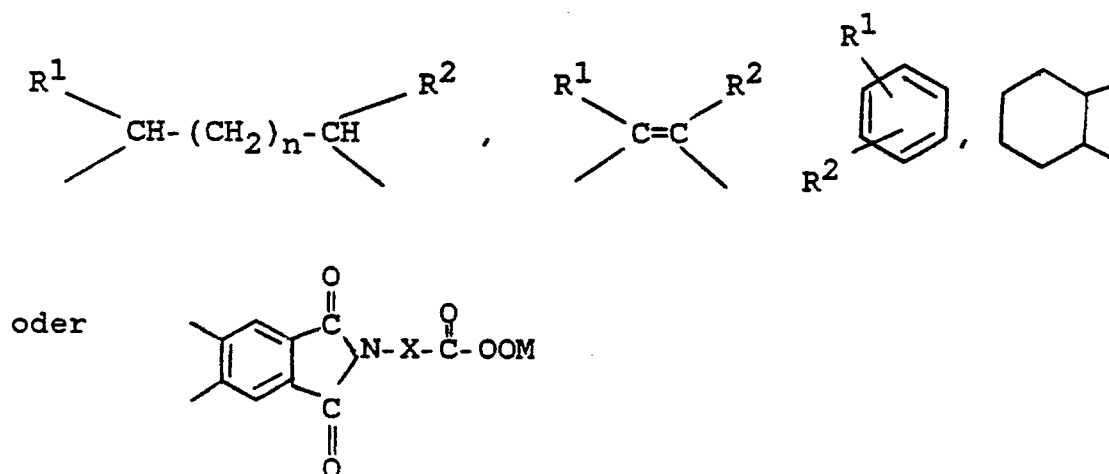
(54) **Stabile Peroxycarbonsäuregranulate.**

(57) Stabile Peroxycarbonsäuregranulate, bestehend im wesentlichen aus (1) einer Imidoperoxycarbonsäure oder deren Salze der Formel



worin A eine Gruppe der Formeln

EP 0 453 970 A2



n die Zahlen 0, 1 oder 2,

R<sup>1</sup> Wasserstoff, Chlor, Brom, C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>-Alkyl, C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>-Alkenyl, Aryl oder Alkylaryl,

R<sup>2</sup> Wasserstoff, Chlor, Brom oder eine Gruppe der Formel -SO<sub>3</sub>M, -CO<sub>2</sub>M oder -OSO<sub>3</sub>M,

M Wasserstoff, ein Alkali- oder Ammonium-Ion oder das Äquivalent eines Erdalkali-Ions, und

X C<sub>1</sub>-C<sub>19</sub>-Alkylen oder Arylen,

bedeuten,

(2) einem anorganischen Sulfat- und/oder Phosphat-Salz und/oder einem nicht oxidierbaren Tensid als Granulierhilfsmittel sowie einem Copolymer auf der Basis von Alkenylaminomethylenphosphonsäuren als filmbildende Hüllsubstanz.

Die vorliegende Erfindung betrifft lagerstabile, hochprozentige Bleichwirkstoffe in granulierter Form, die als Bleichkomponenten feste Imidoperoxycarbonsäuren enthalten. Die erfindungsgemäßen Granulate können als Bleichadditive oder Oxidationsmittel in Wasch-, Reinigungs- und Desinfektionsmitteln eingesetzt werden.

Anorganische Persalze wie Natriumperborat oder Percarbonate sind seit langem als Bleichmittelzusätze in Waschmitteln bekannt. Ihre optimale Bleichkraft entfalten sie jedoch erst bei Temperaturen oberhalb von 60 °C. Zu ihrer Aktivierung sind eine Reihe organischer Verbindungen beschrieben, die während des Waschprozesses mit Wasserstoffperoxid eine Peroxycarbonsäure freisetzen. Diese wirkt bereits bei Temperaturen unterhalb von 60 °C bleichend. Bekanntestes Beispiel dafür ist Tetraacetylenhydylendiamin (TAED).

Daneben werden jedoch in neuerer Zeit auch eine Reihe von Peroxycarbonsäuren für den direkten Einsatz in Waschmitteln beschrieben.

Problematisch ist jedoch sowohl bei den Aktivatoren als auch bei den vorgefertigten Peroxycarbonsäuren ihre geringe Lagerstabilität in alkalischen Waschmittelformulierungen. Eine ausreichende Lagerstabilität kann bei diesen Substanzen nur durch ein geeignetes Granulier- bzw. Coatingverfahren erreicht werden.

Als Granulierhilfsmittel für den am häufigsten benutzten Persalzaktivator Tetraacetylenhydylendiamin sind z.B. Carboxymethylcellulose oder Ethoxilate längerkettiger Alkohole bekannt.

Reaktivere Persalzaktivatoren wie Phthalsäureanhydrid hingegen benötigen einen effektiveren Schutz. So wird zur Herstellung lagerstabiler Granulate ein vorgefertigtes Aktivatorgranulat, bestehend aus Phthalsäureanhydrid und einem Trägermaterial, mit einem Umhüllungsmaterial aus polymeren organischen Verbindungen wie Polyacrylamid, Copolymeren von Acrylsäure, Methacrylsäure oder Maleinsäureanhydrid bzw. Stärke oder Celluloseethern umhüllt (US 4.009.113).

Die Stabilisierung anderer empfindlicher Waschmittelkomponenten (Enzyme oder Percarbonate) durch Umhüllen mit polymeren Materialien gehört inzwischen zum Stand der Technik.

Ein besonderes Problem ist jedoch auch heutzutage noch die Stabilisierung reaktiver Peroxycarbonsäuren. In Gegenwart basischer Waschmittelbestandteile, Parfüme und Enzyme kommt es leicht zu Redoxreaktionen unter Verlust von Aktivsauerstoff. Daneben kann es sehr leicht zu Oxidationsreaktionen kommen, bei denen wertvolle Waschmittelkomponenten wie Parfüme oder Enzyme oxidativ zerstört werden.

Zur Lösung des Problems sind eine Reihe von Vorschlägen gemacht worden.

So wird in der EP 200.163 ein einheitlich zusammengesetztes Granulat, bestehend aus 3-50 % einer aliphatischen Peroxycarbonsäure, 40-95 % eines hydratisierbaren anorganischen Salzes und 0,2 - 10 % einer organischen Polymerverbindung wie Polyacrylsäure, beschrieben.

Ein Granulat mit einer Partikelgröße von 0,5 bis 2 mm, bestehend aus 20 - 65 % einer Peroxycarbonsäure, 30 - 79,5 % eines anorganischen Salzes und 0,5 - 6,5 % einer polymeren Säure als Binder ist in EP 256.443 beschrieben. Das Produkt kann in einem zusätzlichen Reaktionsschritt mit einem Überzugsmaterial umhüllt und so vor Reaktionen mit oxidierbaren Waschmittelbestandteilen geschützt werden.

Ein analoges Granulat und seine Herstellung werden in EP 272.402 beschrieben. Dabei wird ein vorgefertigtes Peroxycarbonsäuregranulat unter Bewegung mit einer wäßrigen Lösung eines im alkalischen Milieu löslichen Homo- oder Copolymerisats einer ungesättigten, 3 - 6 Kohlenstoffatome enthaltenden organischen Carbonsäure besprüht und gleichzeitig oder anschließend getrocknet. Bevorzugte vorgefertigte Granulate bestehen aus 3 - 50, insbesondere 7 - 20 % einer Peroxycarbonsäure, wobei  $\alpha,\omega$ -Dodecandipersäure bevorzugt wird.

Weiterhin sind Granulate aus festen, bevorzugt aliphatischen Peroxycarbonsäurepartikeln, die mit oberflächenaktiven Substanzen überzogen sind, beschrieben. (DOS 2737864). Zur Steuerung einer exothermen Zersetzungsreaktion kann das überzogene Peroxycarbonsäureteilchen noch mit anorganischen Sulfaten vereinigt werden. Außerdem kann zum weiteren Schutz des Granulates eine zusätzliche Umhüllung des Granulatkernes mit Säure-, Ester, Ether oder Kohlenwasserstoff-haltigen Substanzen durchgeführt werden. Diese Materialien tragen dazu bei, daß Feuchtigkeit davon abgehalten wird, die Peroxycarbonsäure zu erreichen.

In den Patentanmeldungen EP 200.163 und EP 272.402 wird ausdrücklich darauf hingewiesen, daß sich die Erfahrungen, die mit einem Peroxycarbonsäuretyp gewonnen wurden, nur selten auf einen anderen Typ übertragen lassen. Optimale Granulate sind demnach nur durch Maßnahmen zu erreichen, die auf den jeweiligen Typ von Peroxycarbonsäure zugeschnitten sind. So ist z.B. aus US 3.639.285 bekannt, daß Tenside die Zersetzung von Peroxycarbonsäuren begünstigen, während sie in DOS 27 37 864 problemlos als Granulierhilfsmittel eingesetzt werden.

In den meisten bisher beschriebenen Granulaten wird als organische Persäure  $\alpha,\omega$ -Dodecandipersäure (DPDDA) eingesetzt. Aufgrund ihrer thermischen Instabilität kann sie nur in phlegmatisierter Form mit einem Gehalt bis zu 30 % in ein lagerstabiles Granulat überführt werden.

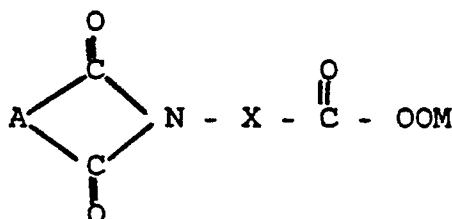
Lagerstabile Granulate reaktiverer Persäuren mit Aktivgehalten von über 60 % sind bisher kaum beschrieben worden und stellen hohe Ansprüche an die Granuliertchnik.

Mit den Imidoperoxycarbonsäuren (EP 325288 und 349940) wurde eine Gruppe von Peroxycarbonsäuren entwickelt, die eine deutlich höhere Oxidations- und Bleichkraft als  $\alpha,\omega$ -Dodecandipersäure aufweist. Wirtschaftlich und anwendungstechnisch von besonderem Interesse ist  $\epsilon$ -Phthalimidoperoxycapronsäure (PAP).

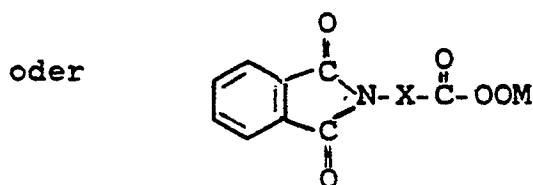
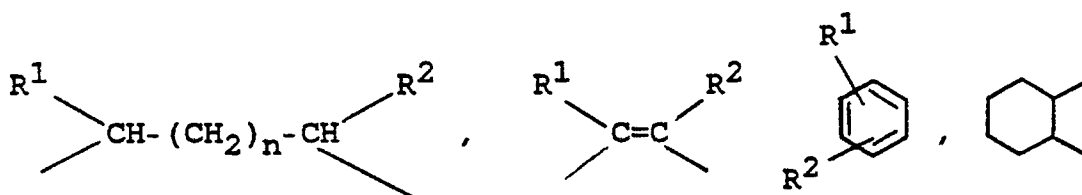
Ziel der vorliegenden Erfindung war es, diese Verbindungsklasse in ein geeignetes, lagerstables Granulat mit Aktivgehalten von mindestens 60 % zu überführen.

Die Aufgabe wird dadurch gelöst, daß die Imidoperoxycarbonsäure mit einem Granulierhilfsmittel in einem Mischer agglomeriert und das Agglomerat anschließend mit einem filmbildenden Mittel überzogen wird. Auf den Einsatz von Mitteln zur thermischen Stabilisierung der Persäure kann in diesem Fall verzichtet werden.

Gegenstand der Erfindung sind daher lagerstabile Peroxycarbonsäuregranulate, bestehend im wesentlichen aus einer Imidoperoxycarbonsäure oder deren Salze der Formel



worin A eine Gruppe der Formeln



n die Zahlen 0, 1 oder 2,

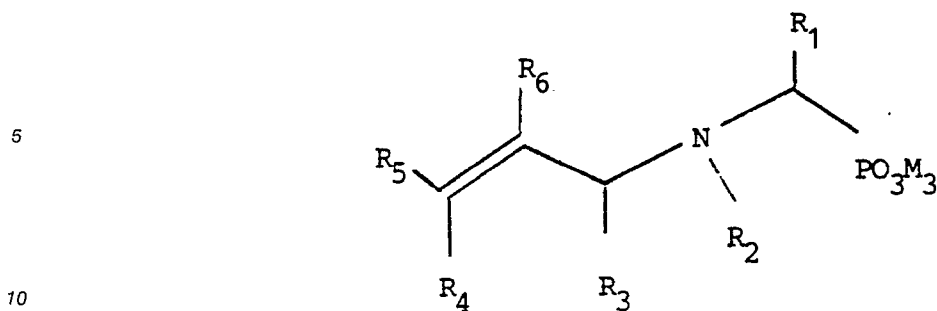
R<sup>1</sup> Wasserstoff, Chlor, Brom, C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>-Alkyl, C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>-Alkenyl, Aryl, bevorzugt Phenyl, oder Alkylaryl, bevorzugt C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkylphenyl,

R<sup>2</sup> Wasserstoff, Chlor, Brom oder eine Gruppe der Formel -SO<sub>3</sub>M, -CO<sub>2</sub>M oder -OSO<sub>3</sub>M,

M Wasserstoff, ein Alkali- oder Ammonium-Ion oder das Äquivalent eines Erdalkali-Ions, und

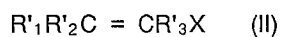
X C<sub>1</sub>-C<sub>19</sub>-, bevorzugt C<sub>3</sub>-C<sub>11</sub>-Alkylen, oder Arylen, bevorzugt Phenylen bedeuten,

einem anorganischen Sulfat- und/oder Phosphat-Salz und/oder einem nicht oxidierbaren Tensid als Granulierhilfsmittel sowie einem Copolymer als filmbildende Hüllsubstanz bestehend aus 0,1 - 99,9 Gew.-%, bevorzugt 0,1 - 50 Gew.-% eines oder mehrerer Monomere der Formel



worin

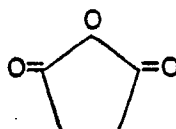
- 15
- R<sub>1</sub> Wasserstoff, C<sub>4</sub>-C<sub>10</sub>-Alkyl, Phenyl, Naphthyl, Methylphenyl, Hydroxyphenyl, Methoxyphenyl, Methylnaphthyl, Hydroxynaphthyl oder Methoxynaphthyl, bevorzugt Phenyl,
- R<sub>2</sub> Wasserstoff oder eine Gruppe der Formel -CH<sub>2</sub>PO<sub>3</sub>M<sub>2</sub>,
- R<sub>3</sub>, R<sub>4</sub>, R<sub>6</sub> Wasserstoff oder Methyl, bevorzugt Wasserstoff,
- R<sub>5</sub> Wasserstoff, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkyl oder Phenyl, bevorzugt Wasserstoff und
- 20 M Wasserstoff oder ein Kation, vorzugsweise Natrium, Kalium oder Ammonium bedeuten, und
- 99,9 - 0,1 Gew.-%, bevorzugt 99,9 - 50 Gew.-% eines oder mehrerer Monomere der Formel



25 wobei

- R<sub>1</sub>' Wasserstoff oder eine Gruppe der Formel -COOM,
- R<sub>2</sub>' Wasserstoff, Phenyl oder eine Gruppe der Formel -COOM,
- R<sub>3</sub>' Wasserstoff, Methyl oder eine Gruppe der Formel -COOM oder -CH<sub>2</sub>COOM,
- X eine Gruppe der Formel -COOM oder
- 30 R<sub>2</sub>' und R<sub>3</sub>' zusammen einen C<sub>4</sub>-Alkylrest oder
- R<sub>1</sub>' und X zusammen eine Gruppe der Formel

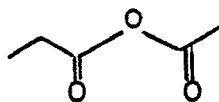
35



40

- oder
- R<sub>3</sub>' und X zusammen eine Gruppe der Formel

45



bedeuten.

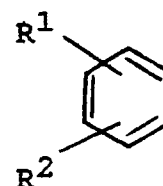
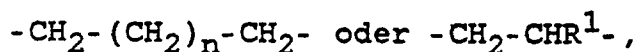
- 50 Die drei wesentlichen Komponenten des erfindungsgemäßen Bleichmittels sind daher eine Peroxycarbonsäure aus der Gruppe der Imidoperoxycarbonsäuren, ein Granulierhilfsmittel und das Überzugsmittel. Diese werden, zusammen mit wahlweise zu verwendenden Komponenten, im Folgenden beschrieben.

### Die Peroxycarbonsäure

55

Als Peroxycarbonsäuren kommen die Imidoperoxycarbonsäuren der oben angegebenen Formel in Frage. Bevorzugt sind solche Verbindungen dieser Formel, worin

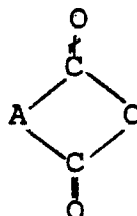
- A eine Gruppe der Formel



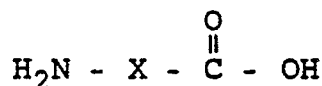
- n die Zahlen 0 oder 1,  
 10 R<sup>1</sup> Wasserstoff, C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>-Alkyl oder C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>-Alkenyl,  
 R<sup>2</sup> Wasserstoff oder CO<sub>2</sub>M  
 X C<sub>3</sub>-C<sub>11</sub>-Alkylen und  
 M Wasserstoff, ein Alkali- oder Ammonium-Ion oder das Äquivalent eines Erdalkali-Ions bedeuten.

Beispiele für derartige bevorzugte Verbindungen, die in den erfindungsgemäßen Granulaten eingesetzt werden, sind  $\epsilon$ -Phthalimidoperoxihexansäure (PAP),  $\epsilon$ -[Dodecylsuccinimido] peroxihexansäure,  $\gamma$ -Phthalimidoperoxibuttersäure und  $\epsilon$ -Trimellithimidoperoxihexansäure, deren Salze oder ihre Gemische.

Die Imidoperoxycarbonsäuren können z.B. gemäß EP-349940 hergestellt werden, beispielsweise durch Umsetzung eines Anhydrids der Formel



mit Aminosäuren der Formel



und Oxidation der dabei erhaltenen Imidocarbonsäure mit Wasserstoffperoxid in Gegenwart einer starken Säure. Gemäß einer Variante dieses Verfahrens kann man das Anhydrid auch mit einem Lactam in Gegenwart von Wasser unter Druck umsetzen.

Die Konzentration dieser Persäuren im Granulat beträgt mindestens 60, vorzugsweise 65 - 90 %.

Die zur Granulierung eingesetzten Imidoperoxycarbonsäuren sind normalerweise bei Raumtemperatur Feststoffe mit einem Schmelzpunkt von über 60 °C. Sie können in Pulverform, in trockenem oder feuchtem Zustand zur Granulierung eingesetzt werden.

#### Das Granulierhilfsmittel

Die Granulierhilfsmittel haben die Aufgabe, durch Agglomeration mit der Peroxycarbonsäure einen mechanisch stabilen Granulatkern und damit das Grundgerüst des eigentlichen Granulates zu bilden.

Die erfindungsgemäß zu verwendenden Granulierhilfsmittel lassen sich in zwei Gruppen einteilen: a) anorganische Sulfate und/oder Phosphate und b) organische Verbindungen mit oberflächenaktiven Eigenschaften (Tenside). Voraussetzung ist, daß diese Substanzen nicht durch die Persäure oxidiert werden können.

Als anorganische Sulfate/Phosphate eignen sich für die Granulate Sulfate/Phosphate von Alkali- oder Erdalkalimetallen, die gut wasserlöslich sind und nach dem Auflösen neutral oder sauer reagieren. Vorzugsweise verwendet werden Natriumsulfat, Natriumhydrogensulfat, Kaliumsulfat, Kaliumhydrogensulfat, Natriumdihydrogenphosphat oder Magnesiumsulfat. Des weiteren können Mischungen der Salze eingesetzt werden.

Als oberflächenaktive Substanzen werden bevorzugt wasserlösliche anionische Sulfate oder Sulfonate oder zwitterionische Tenside eingesetzt. Beispiele für derartige Verbindungen sind Alkali- oder Erdalkalimetallsalze von Alkylsulfaten oder -sulfonaten mit einer Alkylgruppe von 9 bis 22 Kohlenstoffatomen, welche aus natürlichen oder synthetisch hergestellten Fettalkoholen erhalten werden, oder aus Kohlenwasserstoffen wie z.B. Paraffin. Weitere brauchbare Tenside, die Verwendung finden können, sind Salze von Alkylbenzolsulfonaten, bei denen die Alkylgruppe 9 bis 22 Kohlenstoffe enthält und verzweigt oder unverzweigt sein kann. Alle genannten Verbindungen können ggf. ethoxilierte Gruppen im Molekül tragen. Bevorzugte Verbindungen sind sek. Alkansulfonate, (Hostapur®SAS), Alkylsulfate und Alkylbenzolsulfonate.

Die Substanzen können in fester oder pastöser Form oder als Lösung für die Granulierung eingesetzt werden. Bevorzugtes Lösemittel ist in diesem Falle Wasser.

Mischungen der Granulierhilfsmittel der Gruppe a) können in jedem Verhältnis mit denen der Gruppe b) für die Granulierung eingesetzt werden.

Der Anteil des Granulierhilfsmittels im fertigen Granulat beträgt 5 bis 39, vorzugsweise 15 bis 35 Gew.-%.

### Die filmbildende Hüllsubstanz

Als filmbildende Hüllsubstanz werden Copolymere einer ungesättigten, gegebenenfalls substituierten, Carbonsäure und einer gegebenenfalls substituierten Alkenylaminomethylenphosphonsäure der zuvor angegebenen Formeln, wie sie in DE 40 01 420 beschrieben sind, verwendet. Diese Verbindungen können auch in teilneutralisierter Form eingesetzt werden. Von Bedeutung ist jedoch, daß der pH-Wert der Verbindungen zwischen 2,5 und 7 liegt. Mögliche polymere Verbindungen sind Copolymere aus Acrylsäure oder Methacrylsäure mit Allylaminomethylenphosphonsäuren oder Copolymere aus Acrylsäure, Maleinsäure und, Allylaminomethylenphosphonsäure. Sie können analog der in DE 40 01 420 angegebenen Vorschrift hergestellt werden. Die Verbindungen haben ein durchschnittliches Molekulargewicht von 800 - 2.000.000, vorzugsweise 2.000 - 500.000.

Die polymeren Filmbildner werden bevorzugt in wäßriger Lösung auf den Granulatkern aufgebracht. Ihre Konzentration in der Lösung beträgt 5 - 50 %, bevorzugt 10 - 30 %.

Der Anteil der filmbildenden Substanz am Granulat beträgt 1 bis 15, vorzugsweise 3 - 12 %.

### Zusätzliche Komponenten

In manchen Fällen kann es erwünscht sein, daß das erfindungsgemäße Granulat bestimmte zusätzliche Komponenten enthält. Beispiele dafür sind Farbstoffe und Mittel zur Regulierung des pH-Wertes.

Mittel zur Einstellung des pH-Wertes werden zur Veränderung oder Aufrechterhaltung des pH-Wertes innerhalb des Granulates eingesetzt. Beispiele dafür sind Zitronensäure, Fettsäuren oder Bernsteinsäure oder Salze wie Silikate, Phosphate oder Natriumbisulfat.

### Die Herstellung

Die Imidoperoxycarbonsäure und die Granulierhilfsmittel des Typs a) und/oder b) werden in einem ersten Schritt so vermischt, daß durch Agglomeration geeignete Granulate entstehen. Dies kann in einem Knetter oder Mischer erfolgen. Die Verwendung eines Knetters ist überall dort angebracht, wo durch Zugabe eines pastösen Granulierhilfsmittels eine intensive mechanische Durchmischung notwendig ist. Wird das Vermischen in einem Knetter, z.B. einem Brabender-Knetter, vorgenommen, so hat es sich als günstig erwiesen, das erhaltene Material noch zusätzlich in einem Granulator, z.B. einem Eirich-Granulator, zu kompaktieren. Werden als Granulierhilfsmittel anorganische, hydratisierbare Salze verwendet, so ist es vorteilhaft, die Imidoperoxycarbonsäure mit einem Wassergehalt von 50 bis 5, vorzugsweise 35 - 20 % einzusetzen. In diesem Fall kann das Vermischen z.B. in einem Lödige Mischer vorgenommen werden. Die so erhaltenen Granulate bedürfen nach ihrer Trocknung keiner weiteren Kompaktierung. Üblicherweise werden Granulate mit einer Körngröße von 0,5 bis 2 mm angestrebt. Dies kann durch Sieben des Granulats erreicht werden. Der Anteil an Gutkorn liegt im allgemeinen bei 80 %. Die darüber- oder darunterliegenden Anteile können in den Granulierprozess zurückgeführt werden.

Auf die so hergestellte Imidoperoxycarbonsäuregranulate wird in einem zweiten Schritt die wäßrige Lösung der filmbildenden Hüllsubstanz aufgesprüht. Um einen möglichst vollständigen Überzug zu erhalten, müssen die Granulate während des Aufsprühens bewegt werden. Eine besonders bevorzugte Form ist deshalb das Aufsprühen in einem Wirbelbett. Dabei kann gleichzeitig durch Erwärmen der Wirbelluft das überzogene Granulat getrocknet werden. Das Aufsprühen erfolgt so, daß eine weitere Agglomeration

verhindert wird. Korngröße und Korngrößenverteilung werden deshalb durch den Umhüllungsprozeß nur unwesentlich beeinflusst. Zusätzlich können in der wäßrigen Polymerlösung noch Farbstoffe und Mittel zur Regulierung des pH-Wertes gelöst sein. Die umhüllten Granulate müssen je nach Ansprühprozess noch getrocknet werden.

- 5 Die erfindungsgemäßen Granulate sind weiße, freifließende Granulate mit einem Schüttgewicht zwischen 500 und 1200 kg/m<sup>3</sup>, vorzugsweise zwischen 550 und 1100 kg/m<sup>3</sup>.

Eine Nachbehandlung, z.B. Verpressung zu Tabletten oder größeren Agglomeraten ist möglich und für besondere Einsatzzwecke zweckmäßig.

## 10 Verwendung

- Die erfindungsgemäßen Granulate lassen sich generell überall dort verwenden, wo die Imidoperoxycarbonsäuren als Oxidations-, Bleich- und Desinfektionsmittel Verwendung finden. Insbesondere können diese Granulate in pulverförmigen Wasch-, Reinigungs- und Desinfektionsmitteln eingesetzt werden. Ein weiteres bevorzugtes Anwendungsgebiet findet sich im Hygienesektor, so beispielsweise als Zusatz zu Desinfektionsmitteln oder Reinigungsmitteln für harte Oberflächen, Sanitärreinigern, Zahnpflegemitteln, oder Flek-
- 15 kensalzen. Durch die Granulierung wird die Lösegeschwindigkeit der Peroxycarbonsäure nicht oder nur unwesentlich beeinflusst. Bei 20 °C stehen innerhalb von 5 min mehr als, 70 % des verfügbaren Aktivsauerstoffes zum Bleichen, Oxidieren oder Desinfizieren zur Verfügung. Daher wird eine effektive Wirkung der Persäure bereits bei Raumtemperatur erzielt.
- 20

Die Granulate können für diesen Zweck mit anderen festen Wirksubstanzen, die im entsprechenden Anwendungsgebiet benötigt werden, konfektioniert werden. Insbesondere sei darauf hingewiesen, daß auch Kombinationen mit anderen Bleichmitteln wie Persalzen, Persalz/Aktivatorsystemen oder anderen Peroxycarbonsäuren in manchen Fällen bevorzugt werden.

- 25 Als zusätzliche Komponenten für den Einsatz in Wasch- und Reinigungsmitteln sind anionische; nichtionische oder kationische Tenside, Buildersysteme auf Zeolith-, Schichtsilikat- oder Phosphatbasis, Co-Builder, optische Aufheller und Parfümstoffe zu nennen.

### Beispiel 1

- 30 In einem 2,5 l Lödlige Mischer werden 100 g feuchte  $\epsilon$ -Phthalimidoperoxihexansäure (Zusammensetzung: 70 %  $\epsilon$ -Phthalimidoperoxihexansäure, 30 % Wasser) und 300 g wasserfreies Natriumsulfat 3 Minuten mit 140 Umdrehungen pro Minute gemischt und anschließend in einem Vakuum-Trockenschrank bei 40 °C bis zur Gewichtskonstanz getrocknet. Nach Sieben werden 86 % Gutkorn zwischen 0,5 und 2,00 mm erhalten.
- 35

- 500 g Gutkorn werden in einer Wirbelschichtanlage vorgelegt und durch einen 28 °C warmen Luftstrom von ca. 50 m<sup>3</sup>/h aufgewirbelt. Gleichzeitig wird durch eine am Boden befindliche Düse eine wässrige 12,7 %ige Copolymerlösung, die gemäß DE 40 01 420 aus 90 g Acrylsäure und 10 g Allylaminobismethylenphosphonsäure hergestellt wird, aufgesprüht. Innerhalb von 18 Minuten werden 221 g Copolymerlösung auf das bewegte Granulat aufgesprüht. Nach Trocknen im Vakuumtrockenschrank bei 40 °C resultieren 523 g umhülltes Granulat mit folgender Zusammensetzung: 64,8 %  $\epsilon$ -Phthalimidoperoxihexansäure (entsprechend einem Aktivsauerstoffgehalt von 3,74 %), 28,4 % Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> [Sulfatbestimmung nach der Bariumchlorid Methode], 5,3 % Copolymer aus 90 g Acrylsäure und 10 g Allylaminobismethylenphosphonsäure. Das Schüttgewicht beträgt 530 g/l.
- 40

45

### Beispiel 2

- In einem 0,3 l Brabender-Knetter werden 140 g  $\epsilon$ -Phthalimidoperoxycapronsäure und 47 g Hostapur SAS 60 (Hoechst) 5 Minuten mit 120 Umdrehungen pro Minute geknetet. Das gesamte Material aus 11 Knetersätzen wird dann in einem 12 Liter Eirich-Mischgranulator 9 Minuten mit 900 Umdrehungen pro Minute granuliert und anschließend im Vakuumtrockenschrank bei 40 °C bis zur Gewichtskonstanz getrocknet. Nach Sieben werden 80 % Gutkorn zwischen 0,5 und 2,00 mm erhalten.
- 50

- 518 g Gutkorn werden in einer Wirbelschichtanlage vorgelegt und durch einen 20 °C warmen Luftstrom von ca. 50 m<sup>3</sup>/h aufgewirbelt. Gleichzeitig wird durch eine am Boden befindliche Düse eine wässrige 12,7 %ige Copolymerlösung, die gemäß DE 40 01 420 aus 90 g Acrylsäure und 10 g Allylaminobismethylenphosphonsäure hergestellt wird, aufgesprüht. Innerhalb von 24 Minuten werden 130 g Copolymerlösung auf das bewegte Granulat aufgesprüht. Nach Trocknen im Vakuumtrockenschrank bei 40 °C resultieren 526 g umhülltes Granulat mit folgender Zusammensetzung: 73,3 %  $\epsilon$ -Phthalimidoperoxihexansäure (entsprechend
- 55

einem Aktivsauerstoffgehalt von 4,23 %), 19,7 % Hostapur® SAS (sek. Alkansulfonat) (100 %ig) [bestimmt durch Zweiphasentitration nach Epton), 3,1 % Copolymer aus 90 g Acrylsäure und 10 g Allylaminobismethylenphosphonsäure. Das Schüttgewicht beträgt 558 g/l.

### 5 Beispiel 3

#### Waschversuche

Für die Waschversuche wurden PAP-Pulver (Gehalt: 96 %) und die erfindungsgemäßen Granulate A und B, sowie ein Granulat auf Basis von Laurinsäure eingesetzt:

Granulat A: 64,8 % PAP, 28,4 % Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, 5,3 % eines Copolymeren aus Acrylsäure und Allylaminobismethylenphosphonsäure (hergestellt nach DE 40 01 420)

Granulat B: 73,3 % PAP, 19,7 % SAS, 3,1 % eines Copolymeren aus Acrylsäure und Allylaminobismethylenphosphonsäure (hergestellt nach DE 40 01 420)

15 Granulat C: nicht erfindungsgemäßes PAP-Granulat auf Basis von Laurinsäure

Die Waschversuche wurden im Launder-O-Meter unter Verwendung der Testanschmutzungen Tee auf Baumwolle (WFK) und Rotwein auf Baumwolle (EMPA, St. Gallen, CH) durchgeführt, die Wasserhärte betrug 15° dH Als Waschmittel wurden 1,5 g/l phosphatfreies Standard-Waschmittel (WFK) eingesetzt. Die Menge an Bleichsystemen wurde so gewählt, daß theoretisch jeweils 25 mg Aktivsauerstoff pro Liter 20 Waschflotte zur Verfügung standen. Die Washtemperatur betrug 20 °C, die Waschzeit 30 min.

Die Bleichleistung wurde als Remissionszunahme an den verschiedenen Testgeweben bestimmt. Die Auswertung erfolgte in gewohnter Weise.

|  | Remission [%] |         |
|--|---------------|---------|
|  | Bleichsystem  |         |
|  |               | Tee     |
|  | PAP-Pulver    | 65,5    |
|  | Granulat A    | 65,2    |
|  | Granulat B    | 65,6    |
|  | Granulat C    | 60,4    |
|  |               | Rotwein |
|  | PAP-Pulver    | 55,6    |
|  | Granulat A    | 55,3    |
|  | Granulat B    | 56,3    |
|  | Granulat C    | 51,8    |

35 Die Waschergebnisse zeigen, daß durch die erfindungsgemäße Granulierung das Aktivsauerstoff-Freisetzungsvermögen der Persäure bei niedrigerer Temperatur nicht beeinflußt wird. Das nicht erfindungsgemäße Granulat C hingegen führt wegen verminderter Kaltwasserlöslichkeit zu deutlich schlechteren Bleichergebnissen.

### 40 Beispiel 4

#### Lagerversuche

#### 45 Bestimmung der Lagerstabilität

Je 100 mg des Granulates wird mit 900 mg phosphatfreiem Standard-Waschmittel vermischt und in offenen Glasfläschchen bei 20 °C/60 % Luftfeuchte, 38 °C/30 % Luftfeuchte und 38 °C/80 % Luftfeuchte gelagert. Nach jeweils einer Woche wird der Aktivsauerstoffgehalt einer gesamten Probe bestimmt und das 50 Ergebnis in Bezug zum Ausgangswert gesetzt.

#### Lagerstabilität

Erhaltungsgrad des Aktivsauerstoffs in Prozent des, ursprünglichen Gehaltes.

55

**Granulat A**

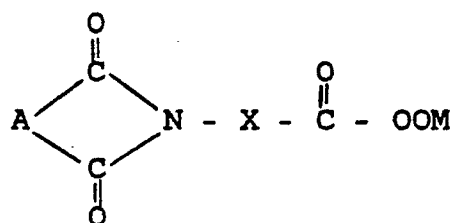
| Bedingung      | Lagerzeit/Wochen |    |    |    |
|----------------|------------------|----|----|----|
|                | 1                | 2  | 3  | 6  |
| 20 °C/ 60 % LF | 95               | 92 | 95 | 92 |
| 38 °C/ 30 % LF | 100              | 97 | 95 | 95 |

**Granulat B**

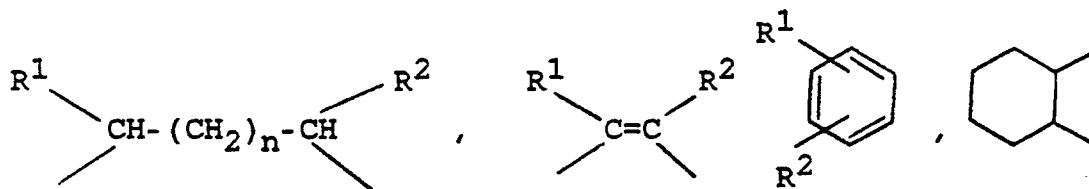
| Bedingung     | Lagerzeit/Wochen |    |    |    |
|---------------|------------------|----|----|----|
|               | 1                | 2  | 3  | 6  |
| 20 °C/60 % LF | 100              | 99 | 97 | 99 |
| 38 °C/30 % LF | 99               | 97 | 96 | 93 |

**Patentansprüche**

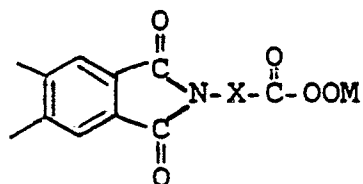
1. Stabile Peroxycarbonsäuregranulate, bestehend im wesentlichen aus einer Imidoperoxycarbonsäure oder deren Salze der Formel



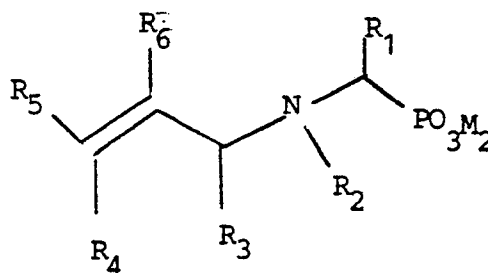
worin A eine Gruppe der Formeln



oder



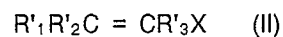
- n die Zahlen 0, 1 oder 2,  
 R<sup>1</sup> Wasserstoff, Chlor, Brom, C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>-Alkyl, C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>-Alkenyl, Aryl, bevorzugt Phenyl, oder Alkylaryl, bevorzugt C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkylphenyl,  
 R<sup>2</sup> Wasserstoff, Chlor, Brom oder eine Gruppe der Formel -SO<sub>3</sub>M, -CO<sub>2</sub>M oder -OSO<sub>3</sub>M,  
 5 M Wasserstoff, ein Alkali- oder Ammonium-Ion oder das Äquivalent eines Erdalkali-Ions, und  
 X C<sub>1</sub>-C<sub>19</sub>-Alkylen, bevorzugt C<sub>3</sub>-C<sub>11</sub>-Alkylen oder Arylen, bevorzugt Phenylen bedeuten, einem anorganischen Sulfat- und/oder Phosphatsalz und/oder einem nicht oxidierbaren Tensid als Granulierhilfsmittel sowie einem Copolymer als filmbildende Hüllsubstanz bestehend aus 0,1 - 99,9 Gew.-%, bevorzugt 0,1 - 50 Gew.-% eines oder mehrerer Monomere der Formel



worin

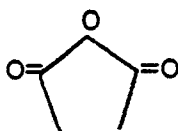
- R<sub>1</sub> Wasserstoff, C<sub>4</sub>-C<sub>10</sub>-Alkyl, Phenyl, Naphthyl, Methylphenyl, Hydroxyphenyl, Methoxyphenyl, Methylnaphthyl, Hydroxynaphthyl oder Methoxynaphthyl, bevorzugt Phenyl,  
 25 R<sub>2</sub> Wasserstoff oder eine Gruppe der Formel -CH<sub>2</sub>PO<sub>3</sub>M<sub>2</sub>,  
 R<sub>3</sub>, R<sub>4</sub>, R<sub>6</sub> Wasserstoff oder Methyl, bevorzugt Wasserstoff,  
 R<sub>5</sub> Wasserstoff, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkyl oder Phenyl, bevorzugt Wasserstoff und  
 M Wasserstoff oder ein Kation, vorzugsweise Natrium, Kalium oder Ammonium bedeuten, und

99,9 - 0,1 Gew.-%, bevorzugt 99,9 - 50 Gew.-% eines oder mehrerer Monomere der Formel

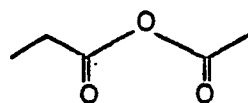


wobei

- 35 R<sub>1</sub>' Wasserstoff oder eine Gruppe der Formel -COOM,  
 R<sub>2</sub>' Wasserstoff, Phenyl oder eine Gruppe der Formel -COOM,  
 R<sub>3</sub>' Wasserstoff, Methyl oder eine Gruppe der Formel -COOM oder -CH<sub>2</sub>COOM,  
 X eine Gruppe der Formel -COOM oder  
 R<sub>2</sub>' und R<sub>3</sub>' zusammen einen C<sub>4</sub>-Alkylenrest oder  
 40 R<sub>1</sub>' und X zusammen eine Gruppe der Formel

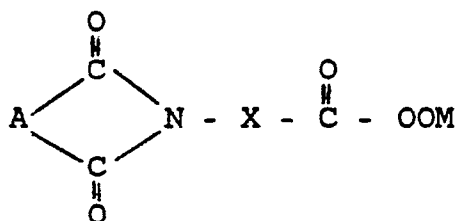


- oder  
 R<sub>3</sub>' und X zusammen eine Gruppe der Formel

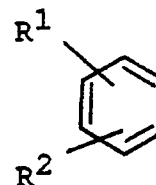
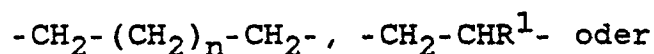


bedeuten.

2. Stabile Peroxycarbonsäuregranulate nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß als Peroxycarbonsäure eine Verbindung der Formel



oder deren Salze eingesetzt wird, wobei  
A eine Gruppe der Formel



- n die Zahlen 0 oder 1,  
R<sup>1</sup> Wasserstoff, C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>-Alkyl oder C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>-Alkenyl,  
R<sup>2</sup> Wasserstoff oder CO<sub>2</sub>M  
X C<sub>3</sub>-C<sub>11</sub>-Alkylen und  
M Wasserstoff, ein Alkali- oder Ammonium-Ion oder das Äquivalent eines Erdalkali-Ions bedeuten.
3. Stabile Peroxycarbonsäuregranulate nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß als Granulierhilfsmittel Natriumsulfat und/oder Alkylbenzolsulfonat, Alkansulfonat oder Alkylsulfat verwendet werden.
4. Stabile Peroxycarbonsäuregranulate nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß als polymere Hüllsubstanz Polyacrylsäure oder Copolymere aus Acrylsäure oder Methacrylsäure mit Maleinsäure, Fumarsäure oder Itakonsäure eingesetzt werden.
5. Stabile Peroxycarbonsäuregranulate nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß der Anteil der Imidoperoxycarbonsäure mindestens 60 % beträgt.
6. Stabile Peroxycarbonsäuregranulate nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß der Anteil des Granulierhilfsmittels im fertigen Granulat 5 bis 39, vorzugsweise 15 bis 35 % beträgt.
7. Stabile Peroxycarbonsäuregranulate nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß der Anteil an polymerer Hüllsubstanz 1 bis 15 %, vorzugsweise 3 bis 12 % beträgt.
8. Verwendung, von Granulaten gemäß Anspruch 1 als Bleich-, Oxidations- und Desinfektionsmittel.
9. Verwendung von Granulaten gemäß Anspruch 1 in Wasch-, Reinigungs- und Desinfektionsmitteln.