

19



Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets



11 Veröffentlichungsnummer: **0 570 881 A2**

12

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

21 Anmeldenummer: **93108002.2**

51 Int. Cl.⁵: **C11D 11/00**

22 Anmeldetag: **17.05.93**

30 Priorität: **19.05.92 DE 4216517**

43 Veröffentlichungstag der Anmeldung:
24.11.93 Patentblatt 93/47

84 Benannte Vertragsstaaten:
AT BE CH DE DK ES FR GB IT LI NL

71 Anmelder: **HOECHST AKTIENGESELLSCHAFT**

D-65926 Frankfurt(DE)

72 Erfinder: **Jaekel, Frank, Dr.**
Am Carlusbaum 24
W-6232 Bad Soden/Ts.(DE)
Erfinder: **Reinhardt, Gerd, Dr.**
Freiherr-von-Stein-Strasse 37
W-6233 Kelkheim/Ts.(DE)
Erfinder: **Nöltner, Gerhard**
Sossenheimer Strasse 33a
W-6230 Frankfurt/Main(DE)

54 **Verfahren zur Herstellung staubarmer Granulate.**

57 Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung staubarmer Granulate, das dadurch gekennzeichnet ist, daß auf einen teilchenförmigen Ausgangsstoff einen wäßrige Lösung oder Suspension einer hydratbildenden Verbindung aufgebracht wird, wobei der teilchenförmige Ausgangsstoff während des Aufbringens der wäßrigen Lösung oder Suspension eine Temperatur unterhalb der Umwandlungstemperatur der hydratbildenden Verbindung besitzt und die wäßrige Lösung eine Temperatur oberhalb der Umwandlungstemperatur besitzt, anschließend oder gleichzeitig granuliert wird und das erhaltene Granulat gegebenenfalls getrocknet wird.

EP 0 570 881 A2

Granulierte und damit gut rieselfähige Schüttgüter werden in zahlreichen Produktionsbereichen, z.B. im Bereich der Waschmittelindustrie in zunehmendem Maße eingesetzt und lösen die pulverförmigen, schlechtfließenden Produkte ab.

Gerade im Hinblick auf den Umgang mit gesundheitsgefährdenden Stoffen und den steigenden Anforderungen an geringe gesundheitliche Belastungen am Arbeitsplatz ist es wünschenswert, Granulate zu besitzen, die sich durch eine geringe Neigung zur Staubbildung auszeichnen.

Aus EP-A-376 360 ist ein Verfahren zur Herstellung fester, rieselfähiger, bleichaktiver Granulate, die mindestens eine wasserunlösliche Peroxysäure und ein hydratbildendes anorganisches Material enthalten, bekannt, wobei sich die hergestellten Granulate durch geringe Neigung zur Staubbildung ("dust-free") auszeichnen sollen. Die Herstellung der bleichaktiven Granulate soll durch Mischen der festen Persäure, wie Diperoxidodecansäure (DPDA), mit dem wasserfreien, hydratbildenden anorganischen Material, wie Natriumsulfat, erfolgen, wobei der Wassergehalt der Mischung unterhalb des maximalen Hydratwassergehaltes des hydratbildenden anorganischen Materials liegen muß und die Temperatur während des Mischvorganges geringer als die Hydratisierungstemperatur des hydratbildenden anorganischen Materials sein muß.

Aufgabe der vorliegenden Erfindung ist es, ein kostengünstiges und energiesparendes Verfahren zur Herstellung von staubarmen Granulaten, insbesondere solchen, die temperaturempfindliche Stoffe enthalten, zur Verfügung zu stellen.

Gegenstand der Erfindung ist ein Verfahren zur Herstellung von staubarmen Granulaten, dadurch gekennzeichnet, daß auf einen teilchenförmigen Ausgangsstoff eine wäßrige Lösung oder Suspension einer hydratbildenden Verbindung aufgebracht wird, wobei der teilchenförmige Ausgangsstoff während des Aufbringens der wäßrigen Lösung oder Suspension eine Temperatur unterhalb der Umwandlungstemperatur der hydratbildenden Verbindung besitzt und die wäßrige Lösung oder Suspension eine Temperatur oberhalb der Umwandlungstemperatur besitzt, anschließend oder gleichzeitig granuliert wird und das erhaltene Granulat gegebenenfalls getrocknet wird.

Als teilchenförmige Ausgangsstoffe für das erfindungsgemäße Verfahren finden Granulatbestandteile, die zur Herstellung von Granulaten geeignet sind, oder die Granulate selbst Verwendung.

Die Begriffe Granulatbestandteile und Granulate sind weit zu fassen. Es hat sich gezeigt, daß das erfindungsgemäße Verfahren nicht auf bestimmte Granulatbestandteile oder Granulate beschränkt ist, sondern, daß vielmehr alle Granulatbestandteile und Granulate als teilchenförmige Ausgangsstoffe eingesetzt werden können, auf die eine wäßrige Lösung einer hydratbildenden Verbindung aufgebracht werden kann.

Bevorzugt werden Granulate oder Granulatbestandteile, wie sie aus der Waschmittel-, Farben- oder Pharmazeutischen Industrie bekannt sind, eingesetzt.

Nachfolgend wird das erfindungsgemäße Verfahren mit den besonders bevorzugt eingesetzten Granulaten und Granulatbestandteilen beschrieben.

Zu den bevorzugten Granulatbestandteilen zählen die Bestandteile, wie sie üblicherweise zur Herstellung bleichaktiver Granulate verwendet werden. Insbesondere sind hierbei zu nennen:

- Wirksubstanzen
- Granulierhilfsmittel
- filmbildende Hüllsubstanzen
- zusätzliche Komponenten

Als Wirksubstanzen können verwendet werden:

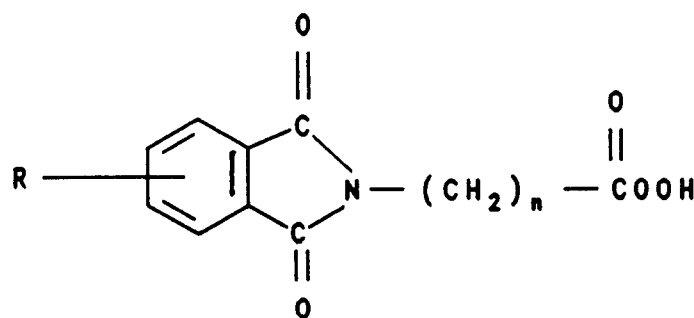
- temperaturempfindliche Stoffe
- Bleichmittel und Bleichaktivatoren

Beispiele für temperaturempfindliche Stoffe sind Enzyme, wie Lipasen und Amylasen

Geeignete Bleichmittel und Bleichaktivatoren werden in EP-A-376 360 genannt.

Bevorzugte Bleichmittel sind:

- a) Diperoxycarbonsäuren, wie 1,12-Dodecandiperoxycarbonsäure und 1,9-Nonandiperoxycarbonsäure,
- b) Peroxycarbonsäuren mit einer Amidbindung in der Kohlenwasserstoffkette, wie N-Decanoyl-6-aminoperoxycapronsäure, 5-(N-Nonylcarbamoyl)-peroxivaleriansäure und 3-(N-Nonylcarbamoyl)-peroxipropionsäure
- c) Sulfonylperoxycarbonsäuren, wie 4,4'-Sulfonyldiperoxipropionsäure, 3,3'-Sulfonyldiperoxibenzoesäure, 4-Methylsulfonylperoxibenzoesäure und 3-Decylsulfonylperoxipropionsäure,
- d) gegebenenfalls ein- oder mehrfach substituierte Phthalimidperoxycarbonsäuren der Formel



worin R Wasserstoff, Chlor, Brom, C₁-C₂₀-Alkyl, C₁-C₂₀-Alkenyl, Aryl, bevorzugt Phenyl oder Alkaryl, bevorzugt C₁-C₄-Alkylphenyl und n gleich 1 bis 20, wie ε-Phthalimidoperoxycapronsäure, ω-Phthalimidoperoxilaurinsäure und ω-Phthalimidoperoxidekansäure.

Da reine Persäureverbindungen schwer zu handhaben sind, ist es empfehlenswert, sie in Form von Agglomeraten einzusetzen. Geeignete Agglomerate werden in EP-A-376 360 genannt, wobei bevorzugt Agglomerate, bestehend aus einer Persäure und einer organischen, wasserunlöslichen Verbindung, wie Laurinsäure, Verwendung finden.

Als Bleichaktivatoren eignen sich bevorzugt Tetraacetylenhydriamin (TAED), Tetraacetylmethylendi-amin, Tetraacetylglukonil (TAGU), Diacetyldioxohexahydrotriazin (DADHT) Pentaacetylglucose (PAG), Acetoxibenzolsulfonat-Natrium, Nonanoyloxibenzolsulfonat-Natrium (NOBS) und Benzoyloxibenzolsulfonat-Natrium (BOBS).

Die verwendeten Granulierhilfsmittel lassen sich in zwei Gruppen einteilen:

a) anorganische Sulfate und/oder Phosphate

b) organische Verbindungen mit oberflächenaktiven Eigenschaften (Tenside).

a) Als anorganische Sulfate/Phosphate eignen sich 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, Natriumdihydrogensulfat oder Magnesiumsulfat. Des weiteren können Mischungen der Salze eingesetzt werden.

b) 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 9-22 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 9-22 Kohlenstoffatome enthält und verzweigt oder unverzweigt sein kann. Alle genannten Verbindungen können gegebenenfalls ethoxylierte Gruppen im Molekül tragen. Bevorzugte Verbindungen sind sekundäre Alkylsulfonate (Hostapur® SAS), Alkylsulfate und Alkylbenzolsulfonate.

Die Substanzen können in fester oder pastöser Form oder als Lösung für die Granulierung eingesetzt werden. Bevorzugtes Lösungsmittel 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 60, vorzugsweise 20 bis 50 Gew.-%, besonders bevorzugt 30 bis 45 Gew.-%.

Als filmbildende Hüllsubstanz werden Polymere der (Meth-) Acrylsäure oder Copolymere dieser Säuren mit anderen ungesättigten organischen Carbonsäuren verwendet. Diese Verbindungen können auch in teilneutralisierter Form eingesetzt werden. Mögliche Polymere sind beispielsweise Polyacrylsäure, Polymethacrylsäure sowie Copolymere aus Acrylsäure oder Methacrylsäure mit Maleinsäure, Fumarsäure oder Itaconsäure. Diese Verbindungen haben ein durchschnittliches Molekulargewicht von 800-2.000.000, vorzugsweise 2.000-500.000. Die polymeren Filmbildner werden bevorzugt in wäßriger Lösung auf die teilchenförmigen Ausgangsstoffe aufgebracht. Ihre Konzentration in der Lösung beträgt 5 bis 50 Gew.-%, bevorzugt 10 bis 30 Gew.-%. Der Anteil der filmbildenden Substanz am Granulat beträgt 1 bis 15, vorzugsweise 3 bis 12 Gew.-%.

In manchen Fällen kann es erwünscht sein, daß das Granulat bestimmte zusätzliche Komponenten enthält. Beispiele dafür sind chelatbildende Systeme, Farbstoffe und Mittel zur Regulierung des pH-Wertes. Es ist bekannt, daß Metalle fähig sind, organische oder anorganische Perverbindungen katalytisch zu zersetzen. Zur Überwindung dieses Problems können dem Granulat bis zu 3 Gew.-% eines Chelatbildners zugesetzt werden. Bevorzugte Verbindungen sind anorganische oder organische Phosphate oder Phospho-

nate oder Aminomethylencarbonsäuren. Beispiele dafür sind Ethylendiamintetramethylenphosphon- oder -carbonsäuren oder Diethylentriaminpentamethylenphosphonsäure oder deren Salze. Mittel zur Einstellung des pH-Wertes werden zur Veränderung oder Aufrechterhaltung des pH-Wertes innerhalb des Granulats eingesetzt. Beispiel dafür sind Zitronensäure, Fettsäure oder Bernsteinsäure oder Salze wie Silikate, Phosphate oder Natriumbisulfat.

Es ist auch denkbar, daß als Ausgangsstoffe Granulate eingesetzt werden und diese Granulate mit Hilfe des erfindungsgemäßen Verfahrens zu staubarmen Granulaten weiterverarbeitet werden. Die eingesetzten fertigen Granulate besitzen im allgemeinen den typischen Granulataufbau, wie er vorstehend beschrieben wurde.

Als hydratbildende Verbindungen eignen sich im Prinzip alle Verbindungen, die sich durch eine Umwandlungstemperatur auszeichnen.

Unter der Umwandlungstemperatur ist die Temperatur zu verstehen, bei der die hydratbildende Verbindung das gebundene Kristallwasser abgibt bzw. aufnimmt. Wird als hydratbildende Verbindung Natriumsulfat verwendet, so liegt die Umwandlungstemperatur bei 32,5 °C. Unterhalb dieser Umwandlungstemperatur bildet das Natriumsulfat mit dem Kristallwasser ein Dekahydrat. Oberhalb dieser Temperatur wird der größte Teil des Kristallwassers wieder abgegeben. Bevorzugt verwendet werden Natriumacetat, Natriumcarbonat, Zinknitrat, Natriumsulfat, Magnesiumsulfat, Magnesiumnitrat, Lithiumbromid, Natriumphosphat, Natriumhydrogenphosphat oder Mischungen daraus.

Geeignete apparative Vorrichtungen zur Herstellung der staubarmen Granulate sind z.B. Mischer, Extruder oder Pelletiermaschinen.

Als Mischer kommen solche in Frage, die chargenweise oder kontinuierlich betrieben werden können und ein Mischen unter hohen Scherkräften ermöglichen. Beispiele für derartige Chargenmischer sind "Dry Dispenser"® (Baker, Perkins, Peterborough, GB)

"Diosna-Pharmamix"® (Diercks, Osnabrück, DE)

"Matrix"® (Fielder Ltd., Eastlake, GB)

"Baumeister"® (Fa. Ruberg, Paderborn, DE)

"Ruberg Hochleistungsmischer"® (Fa. Ruberg, Paderborn, DE)

"MTI, Typ EM"® (MTL Detmold, DE) und

"Eirich Mixers"® (Eirich Hardheim, DE).

"Lödige Pflugscharmischer"® (Fa. Lödige Maschinenfabrik, Paderborn)

"Lödige Recycler CB"® (Fa. Lödige Maschinenfabrik, Paderborn).

Beispielhaft für einen kontinuierlich betriebenen Mischer sei der "Konax Durchlaufmischer"® (Fa. Ruberg, Paderborn, DE) erwähnt.

Beispiele für Extruder sind "Alma"®, "Unica"®, "Xtruder"®, und "Werner Pfleiderer"®. Beispiele für gebräuchliche Pelletiermaschinen sind die Fabrikate der Fa. Simon Heesen oder auch der Maromarizer der Firma Russel Finings Ltd., London, GB. Weitere Apparate, die zur Herstellung der staubarmen Granulate nach dem erfindungsgemäßen Verfahren eingesetzt werden können, sind Fließbettmischer, in denen verschiedene Temperaturstufen eingestellt werden können.

Die Herstellung der staubarmen Granulate wird nachfolgend beschrieben.

Der teilchenförmige Ausgangsstoff wird in eine geeignete apparative Vorrichtung, bevorzugt einen Wirbelschichtgranulierer gegeben.

Besteht der teilchenförmige Ausgangsstoff aus den einzelnen Granulatbestandteilen, so werden vorteilhafterweise die wasserunlöslichen Bestandteile, wie Wirksubstanz, gegebenenfalls unter Beimischung eines Teiles der hydratbildenden Verbindung, in der apparativen Vorrichtung vorgelegt und die restlichen wasserlöslichen Bestandteile mit der Lösung der hydratbildenden Verbindung aufgebracht.

In einer bevorzugten Ausführungsform werden Wirksubstanz, wie Persäure, und hydratbildende Verbindung in einem Wirbelschichtgranulierer in einem Gewichtsverhältnis von 3 bis 8, bevorzugt 4 bis 7 zu eins vorgelegt. Fertige Granulate werden üblicherweise ohne weitere Zusätze und ohne vorbehandelnde Arbeitsschritte in die apparative Vorrichtung eingebracht.

Nach dem Einbringen wird die Temperatur der Granulate oder Granulatbestandteile so eingestellt, daß sie unterhalb der Umwandlungstemperatur der verwendeten hydratbildenden Verbindung liegt.

Die nachfolgenden Temperaturangaben beziehen sich auf die Verwendung von Natriumsulfat als hydratbildende Verbindung mit einer Umwandlungstemperatur bei 32,5 °C. Die im Hinblick auf diese bestimmte Umwandlungstemperatur angegebenen Temperaturbereiche können beim Einsatz anderer hydratbildender Verbindungen analog übertragen werden.

Bei dem Einsatz eines Wirbelschichtgranulierers durchströmt ein mäßiger Luftstrom mit einer Temperatur bis 37 °C, bevorzugt 22 bis 35 °C, die Granulatbestandteile oder Granulate. Die Lufttemperatur ist so zu wählen, daß eine starke thermische Belastung der Beschickung des Wirbelschichtgranulierers vermieden

wird und kann auch oberhalb 37 °C liegen. Wesentlich ist, daß die teilchenförmigen Ausgangsstoffe eine Temperatur unterhalb 32,5 °C, bevorzugt bis 20 °C, besitzen.

Auf die Granulate oder Granulatsbestandteile wird eine wäßrige, bevorzugt gesättigte wäßrige Natriumsulfatlösung aufgebracht, wobei die Temperatur der Lösung oberhalb 32,5 °C, bevorzugt bis 40 °C, liegt. Das Aufbringen erfolgt üblicherweise durch Aufsprühen, kann aber je nach apparativer Vorrichtung auch durch Eintropfen, Einstrahlen, Zugabe über eine Verteilerrechen, Zugabe über ein Verteilerwehr oder andere dem Fachmann bekannte Maßnahmen erfolgen. Die wäßrige Lösung kann zusätzliche Bestandteile, wie wasserlösliche Tenside und/oder filmbildende Hüllsubstanzen enthalten. Die Zusammensetzung der wäßrigen Lösung beträgt bevorzugt

- 90 - 98 Gew.-% hydratbildende Verbindung, z.B. wasserfreies Natriumsulfat,
- 2 - 10 Gew.-% Hüllsubstanz, wie Polyacrylsäure und
- 0 - 10 Gew.-% Tensid, wie Hostapur SAS.

Die Konzentration der wäßrigen Lösung liegt üblicherweise zwischen 30 - 70 Gew.-%, bevorzugt 50 - 60 Gew.-%. Es hat sich gezeigt, daß es vorteilhaft ist, die Konzentration der Lösung so zu wählen, daß das Gewichtsverhältnis teilchenförmige Ausgangsstoffe zu Lösung ungefähr gleich ist.

Es können auch übersättigte Lösungen zum Einsatz kommen, bei denen die Feststoffe feindispersiert enthalten sind oder Suspensionen von schwerlöslichen oder unlöslichen Feststoffen.

Die wäßrige Lösung oder Suspension kann auch wassermischbare, organische Lösungsmittel, wie Alkohole, Ether oder Ester enthalten, wobei diese organischen Lösungsmittel nicht mit den eingesetzten Ausgangsstoffen reagieren dürfen.

Während des Aufsprühens der Lösung liegt die Temperatur der teilchenförmigen Ausgangsstoffe unterhalb der Umwandlungstemperatur der hydratbildenden Verbindung und die Temperatur der Lösung oberhalb der Umwandlungstemperatur, wobei darauf zu achten ist, daß auch die Temperatur der besprühten teilchenförmigen Ausgangsstoffe immer unterhalb der Umwandlungstemperatur liegt. Werden einzelne Granulatbestandteile als Ausgangsstoffe eingesetzt, so empfiehlt es sich, während des Aufsprühens zu granulieren. Es ist aber auch denkbar, daß die Lösung teilweise oder vollständig aufgesprüht wird und anschließend die Granulierung erfolgt. Es hat sich gezeigt, daß der Vorgang der Granulierung mit zu verbesserten Eigenschaften der eingesetzten Granulate hinsichtlich mechanischer Festigkeit und damit zu staubarmen Granulaten führt.

Die Lösungsmenge wird vorzugsweise so gewählt, daß dieses primär entstehende Feuchtgranulat zwischen 8 und 20 Gew.-% Wasser aufweist.

An die Vorgänge des Aufsprühens und des Granulierens können sich geeignete Trocknungsschritte anschließen, die gegebenenfalls in derselben Apparatur, aber auch mit Hilfe anderer schonender Verfahren durchgeführt werden können. Die zusätzliche Trocknung ist aber nur dann erforderlich, wenn ein besonders niedriger Wassergehalt der erfindungsgemäßen Granulate erwünscht ist. Bei dem erfindungsgemäßen Verfahren hat sich gezeigt, daß durch das gewählte Temperaturverhältnis zwischen den teilchenförmigen Ausgangsstoffen und der Lösung, nach dem Ausprühen ein Teil der hydratbildenden Verbindung auskristallisiert und über diese freiwerdende Kristallisationswärme ein Trocknungseffekt der Granulate erreicht wird.

Die derart hergestellten staubarmen Granulate besitzen eine Granulatgrößenverteilung im Bereich von 0,1 bis 5 mm, bevorzugt 0,4 bis 3 mm.

Selbstverständlich ist es ohne weiteres möglich, auf die erfindungsgemäß hergestellten Granulate nachträglich noch inerte Umhüllungen der verschiedensten Art, sei es in Form geschlossener Filme oder in Form abgelagerter Pulver, aufzubringen, doch ist es gerade ein Vorzug der vorliegenden Erfindung, ohne eine solche Maßnahme auszukommen.

Besonders bevorzugtes Einsatzgebiet der Granulate ist die Bleiche von Textilien im Zusammenhang mit einer Waschbehandlung. Die Granulate können für diesen Zweck in einheitlicher Form, d.h. ohne weitere Zumischungen eingesetzt werden, doch werden sie vorzugsweise als streufähige Gemische mit anderen Wirksubstanzen, die für die Textilbehandlung nötig sind, konfektioniert.

Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung von staubarmen Granulaten, dadurch gekennzeichnet, daß auf einen teilchenförmigen Ausgangsstoff eine wäßrige Lösung oder Suspension einer hydratbildenden Verbindung aufgebracht wird, wobei der teilchenförmige Ausgangsstoff während des Aufbringens der wäßrigen Lösung oder Suspension eine Temperatur unterhalb der Umwandlungstemperatur der hydratbildenden Verbindung besitzt und die wäßrige Lösung eine Temperatur oberhalb der Umwandlungstemperatur besitzt, anschließend oder gleichzeitig granuliert wird und das erhaltene Granulat gegebenenfalls getrocknet wird.

2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß als teilchenförmige Ausgangsstoffe Granulate oder deren Bestandteile eingesetzt werden.

5 3. Verfahren nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, daß bleichaktive Granulate oder deren Bestandteile eingesetzt werden.

10 4. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß als hydratbildende Verbindungen Lithiumbromid, Natriumacetat, Natriumcarbonat, Natriumphosphat, Natriumhydrogenphosphat, Magnesiumsulfat, Magnesiumnitrat, Zinknitrat, bevorzugt Natriumsulfat oder Mischungen daraus eingesetzt werden.

15 5. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die wäßrige Lösung oder Suspension wasserlösliche Hüllsubstanzen und gegebenenfalls Tenside enthält.

20 6. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die wäßrige Lösung oder Suspension wassermischbare, organische Lösungsmittel, bevorzugt Alkohole, Ether und/oder Ester, enthält.

7. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die wäßrige Lösung oder Suspension eine Konzentration von 30 - 70 Gew.-%, bevorzugt 50 - 60 Gew.-%, besitzt.

25 8. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, daß das Aufbringen der wäßrigen Lösung durch Eintropfen, Einstrahlen, Zugabe über einen Verteilerrechen, Zugabe über ein Verteilerwehr oder bevorzugt Aufsprühen erfolgt.

30

35

40

45

50

55