

(19)



Europäisches Patentamt

European Patent Office

Office européen des brevets



(11)

EP 0 710 716 A2

(12)

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

(43) Veröffentlichungstag:
08.05.1996 Patentblatt 1996/19

(51) Int. Cl.⁶: **C11D 11/00**, C11D 3/39,
C11D 3/12

(21) Anmeldenummer: **95116730.3**

(22) Anmeldetag: **24.10.1995**

(84) Benannte Vertragsstaaten:
AT BE CH DE ES FR GB IT LI NL SE

(30) Priorität: **02.11.1994 DE 4439039**

(71) Anmelder: **HOECHST AKTIENGESellschaft**
D-65929 Frankfurt am Main (DE)

(72) Erfinder:
• **Berenbold, Helmut, Dr.**
D-65187 Wiesbaden (DE)

- **Borchers, Georg**
D-61231 Bad Nauheim (DE)
- **Cramer, Jürgen, Dr.**
D-65817 Eppstein (DE)
- **Nöltner, Gerhard**
D-65929 Frankfurt am Main (DE)
- **Reinhardt, Gerd, Dr.**
D-65779 Kelkheim (DE)
- **Schuler, Wilfried**
D-65551 Limburg (DE)

(54) **Granulierte Bleichaktivatoren und ihre Herstellung**

(57) Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist ein Verfahren zur Herstellung eines lagerstabilen Granulates bestehend im wesentlichen aus einem Bleichaktivator und einem anorganischen Bindematerial, gekennzeichnet durch die Verfahrensschritte:

- a) Vermischen eines trockenen Bleichaktivators mit einem trockenen anorganischen Bindematerial,
- b) Verpressen dieser Mischung zu größeren Agglomeraten und
- c) Zerkleinern dieser Agglomerate auf die gewünschte Korngröße.

Weiterer Gegenstand der Erfindung ist die Verwendung, der nach diesen Verfahren hergestellten Granulate in Wasch-, Reinigungs-, Bleich- und Desinfektionsmitteln.

EP 0 710 716 A2

Beschreibung

Bleichaktivatoren sind wichtige Bestandteile in Kompaktwaschmitteln, Fleckensalzen und Maschinengeschirrspülmitteln. Sie ermöglichen bereits bei 40-60°C ein der Kochwäsche vergleichbares Bleichergebnis, indem sie mit Wasserstoffperoxidspendern (meist Perborate oder Percarbonate) unter Freisetzung einer organischen Peroxycarbonsäure reagieren.

Das erzielbare Bleichergebnis wird bestimmt durch Art und Reaktivität der gebildeten Peroxycarbonsäure, die Struktur der zu perhydrolysierenden Bindung sowie die Wasserlöslichkeit des Bleichaktivators. Da es sich meist um einen reaktiven Ester oder ein Amid handelt, ist es in vielen Fällen notwendig, ihn für das vorgesehene Einsatzgebiet in granulierter oder gecoateter Form einzusetzen, um eine Hydrolyse in Gegenwart alkalischer Waschmittelbestandteile zu verhindern und eine ausreichende Lagerstabilität zu gewährleisten.

Zur Granulierung dieser Substanzen sind in der Vergangenheit zahlreiche Hilfsstoffe und Verfahren beschrieben worden. In EP-A-0 037 026 wird ein Verfahren zur Herstellung eines leicht löslichen Aktivatorgranulates mit Aktivgehalten zwischen 90-98 Gew.-% beschrieben. Dazu wird der pulverförmige Bleichaktivator mit ebenfalls pulverförmigen Cellulose- oder Stärkeethern homogen vermischt und anschließend mit Wasser oder einer wäßrigen Lösung des Celluloseethers besprüht, gleichzeitig granuliert und anschließend getrocknet.

Nach EP-A-0 070 474 können ähnliche Granulate hergestellt werden, indem wäßrige Aufschlämmungen, enthaltend den Aktivator und den Celluloseether, sprühtrocknet werden. Granulate bestehend aus Bleichaktivator, Celluloseethern und Zusätzen einer organischen C₃-C₆-Carbon- oder -Hydroxycarbonsäure werden in WO 90/01535 und WO 92/13798 beschrieben. Während in WO 90/01535 die organische Carbonsäure in den Granulatkern eingearbeitet wird, um seine Löslichkeit zu beschleunigen, wird in WO 92/13798 die Carbonsäure in einer zusätzlichen Coatingstufe auf das fertige Granulat aufgebracht. Der saure Schutzmantel soll ein Spotting des Bleichmittels verhindern und zur Farbschonung des Gewebes beitragen. In WO 94/03395 wird zum gleichen Zweck die Verwendung saurer Polymerverbindungen mit einer Wasserlöslichkeit >5 g/L (bei 20°C) und Molekulargewichten von 1 000 bis 250 000 beansprucht.

Ebenfalls Stand der Technik (GB-A 1 507 312) sind Granulate von Bleichaktivatoren, in denen Gemische von Seifen und freien Fettsäuren als Granulierhilfsmittel zum Einsatz kommen.

Ein wasserfreies Herstellverfahren ist aus EP-A-0 075 818 bekannt. Dazu wird der Bleichaktivator zusammen mit einem organischen Bindemittel, z.B. einem Fettalkoholethoxylat, durch Kompaktierung unter Druck zu Teilchen mit Durchmessern von 0.5 - 3 mm verpreßt.

Für die meisten der genannten Granulierverfahren ist Voraussetzung, daß der zu granulierende Bleichaktivator ein Feststoff ist und einen hohen Schmelzpunkt

aufweist. Dies ist notwendig, damit er bei der Herstellung nicht mit dem Binder oder vorhandenem Wasser abreaktiert und zersetzt wird. So werden z.B. in DE-OS-2 048 331 solche Aktivatoren bevorzugt, die einen Schmelzpunkt von vorzugsweise mindestens 100°C, insbesondere wenigstens 150°C aufweisen.

Als Bindemittel wurden bisher überwiegend organische Verbindungen verwendet. Hieraus können sich jedoch Probleme ergeben, die die Verwendung der Granulate einschränken.

Werden oberflächenaktive Verbindungen eingesetzt, wie Seifen, Fettsäuren, anionische Tenside oder Fettalkoholethoxylate, so sind die damit hergestellten Granulate zum Einsatz in Maschinengeschirrspülmitteln ungeeignet, da unter Waschbedingungen Schaumprobleme auftreten. Dies ist selbst bei Verwendung normalerweise schwach schäumender hochethoxylierter Fettalkohole der Fall. Zum Einsatz in Maschinengeschirrspülmitteln werden daher überwiegend Aktivatorgranulate verwendet, deren Bindemittel aus Celluloseethern besteht. Die biologische Abbaubarkeit dieser Produktgruppe ist jedoch mäßig.

Ein weiteres Problem stellen geeignete Granulate zum Einsatz in Fleckensalzen dar. Moderne Formulierungen bestehen aus Mischungen von Percarbonat und TAED-Granulaten. Um eine exotherme Zersetzung dieser Mischungen (Percarbonat als brandfördernder Stoff in Kombination mit organischem Material) bei Herstellung und Lagerung zu unterbinden, werden häufig Inertmaterialien, wie Natriumcarbonat, -hydrogencarbonat oder -sulfat zugegeben. Für diesen Anwendungsbereich wären inerte Binde- oder Coatingmittel von großem Interesse.

Es besteht daher weiterhin Bedarf an geeigneten Aktivator-Granulaten, die aus ökologischer Sicht unproblematisch, universell einsetzbar und kostengünstig herzustellen sind.

Anorganische Materialien als Träger für Bleichaktivatoren sind an sich bekannt. So wird in DE-OS-2 733 849 die Adsorption flüssiger Aktivatoren, wie Diacetylmethylamin, Diacetylbutylamin oder Acetylcaprolactam, an anorganische Adsorbentien, wie Kieselgur, Magnesium-Aluminium-, Natrium- oder Calciumaluminiumsilikate, aktivierte Kieselsäure oder Aluminiumoxid, vorgeschlagen. Es wird jedoch nicht gelehrt, wie diese Teilchen in geeignete, lagerstabile Granulate überführt werden können.

Weiterhin können nach GB-A-2 249 104 Partikel hergestellt werden, in denen ein an sich fester Bleichaktivator in fein verteilter Form auf anorganischem Trägermaterial abgelagert ist. Hierzu werden Aktivator und Trägermaterial zunächst innig gemischt und ein organisches Lösemittel (Ethanol oder Toluol) hinzugefügt, wobei der Aktivator in Lösung geht. Durch anschließende Abdestillation des Lösemittels wird der Aktivator in feinst verteilter Form auf dem Träger abgelagert. Die bevorzugte Korngrößenverteilung der erfindungsgemäßen Partikel liegt zwischen 60 und 250 µm. Diese Schrift

lehrt nicht, wie aus den Aktivator-beladenen Partikeln lagerstabile Granulate hergestellt werden können.

Daneben sind aus EP-A-0 240 057 Bleichaktivator-Granulate bekannt, die durch Vermischen eines Aktivators mit anorganischen oder organischen Salzen, filmbildenden Polymeren und geringen Mengen Smectite oder Aluminiumsilikate und anschließender Granulierung in Gegenwart von Wasser hergestellt werden. Nach erfolgreicher Granulierung ist eine kostenintensive Trockenstufe notwendig, um lagerstabile Granulate zu erhalten.

Überraschenderweise wurde nun gefunden, daß sich lagerstabile Aktivatorgranulate, die die o.g. Eigenschaften aufweisen, auf einfache Weise herstellen lassen, wenn als Bindemittel Bentonite verwendet werden und der Granulierprozeß wasserfrei und ohne Verwendung organischer Lösemittel oder filmbildender Stoffe durchgeführt wird.

Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist ein Verfahren zur Herstellung eines lagerstabilen Granulates bestehend im wesentlichen aus Bleichaktivator und anorganischem Bindematerial, das durch folgende Verfahrensschritte gekennzeichnet ist:

- Vermischen eines trockenen Bleichaktivators mit einem trockenen anorganischen Bindematerial,
- Verpressung dieser Mischung zu größeren Agglomeraten und
- Zerkleinern dieser Agglomerate auf die gewünschte Korngröße.

Gemäß der Erfindung können als Bleichaktivatoren solche mit Schmelzpunkten $>60^{\circ}\text{C}$ verwendet werden. Beispiele hierfür sind Tetraacetylethylendiamin (TAED), Tetraacetylglukoluril (TAGU), Diacetyldioxohexahydrotriazin (DADHT), Acyloxibenzolsulfonate, wie Nonaoyloxibenzolsulfonat-Natrium (NOBS) oder Benzoyloxibenzolsulfonat (BOBS) und acylierte Zucker, wie Pentaacetylglucose (PAG) oder Verbindungen beschrieben in EP-A-0 325 100, EP-A-0 492 000 und WO 91/10719.

Weitere geeignete Bleichmittelaktivatoren sind dem Stand der Technik entsprechend aktivierte Carbonsäureester, Carbonsäureanhydride, Lactone, Acylale, Carbonsäureamide, Acyllactame, acylierte Harnstoffe und Oxamide, daneben insbesondere aber auch Nitrile. Mischungen verschiedener Bleichaktivatoren können ebenfalls zum Einsatz kommen.

Als anorganisches Bindematerial kommen in Frage natürliche und/oder künstliche Bentonite, bevorzugt smektitische Tone aus der Gruppe der Alkali- oder Erdalkali-Montmorillonite, Saponite oder Hectorite mit Ionenaustauschkapazitäten von bevorzugt 50-100 meq/100 g, daneben Illite, Attapulgit und Kaolinite. Besonders bevorzugt werden ®Laundrosil DGA und ®Laundrosil EX 0242 der Firma Süd-Chemie, München (DE).

Des weiteren kommen in Frage amorphe und/oder kristalline Schichtsilikate, bevorzugt kristalline, schichtförmige Natriumsilikate der Formel

$\text{NaMSi}_x\text{O}_{2x+1} \cdot y\text{H}_2\text{O}$, wobei M Natrium oder Wasserstoff bedeutet, x eine Zahl von 1,9 bis 4 und y eine Zahl von 0 bis 20 ist und bevorzugte Werte für x 2, 3 oder 4 sind. Derartige kristalline Schichtsilikate werden beispielsweise in der europäischen Patentanmeldung EP-A-0 164 514 beschrieben. Besonders bevorzugte kristalline Schichtsilikate sind solche, in denen M für Natrium steht und x die Werte 2 oder 3 annimmt. Insbesondere sind sowohl β - als auch δ -Natriumdisilikate der Formel $\text{Na}_2\text{Si}_2\text{O}_5 \cdot y\text{H}_2\text{O}$ bevorzugt, wobei β -Natriumdisilikat beispielsweise nach dem Verfahren erhalten werden kann, das in der internationalen Patentanmeldung WO-A-91/08171 beschrieben ist. β -Natriumdisilikat ist unter der Bezeichnung SKS7, δ -Natriumdisilikat ist unter der Bezeichnung SKS6 im Handel erhältlich (Handelsprodukte der Hoechst AG, DE). Diese Pulver weisen im allgemeinen ein Schüttgewicht unter 600 g/l auf und besitzen hohe Feinkornanteile, üblicherweise mehr als 30 Gew.-%, mit einer Teilchengröße unterhalb 0,1 mm.

Je nach Bedarf können die vorgenannten anorganischen Bindematerialien als Einzelstoffe oder als Gemische eingesetzt werden.

Geeignete Zusätze sind Stoffe, die den pH-Wert während Lagerung und Anwendungen beeinflussen. Dazu zählen organische Carbonsäuren oder deren Salze, wie Zitronensäure in wasserfreier oder hydratisierter Form, Glycolsäure, Bernsteinsäure, Maleinsäure oder Milchsäure. Daneben sind Zusätze möglich, die das Bleichvermögen beeinflussen, wie Komplexbildner, Polycarboxylate und Eisen- bzw. Mangan-haltige Metallkomplexe, wie in EP-A-0 458 397 und EP-A-0 458 398 beschrieben.

Ebenfalls geeignete Zusätze sind anionische und nichtionische Tenside, die zu einer schnelleren Auflösung der erfindungsgemäßen Granulate beitragen.

Bevorzugt anionische Tenside sind wasserlösliche Alkalisalze von organischen Sulfaten, Sulfonaten und Ethersulfonaten mit C_8 - C_{31} -Kohlenwasserstoffresten, bevorzugt C_8 - C_{22} -Kohlenwasserstoffresten. Beispielhaft für anionische Tenside seien genannt: Paraffinsulfonate, Alkylbenzolsulfonate, wie Natrium- und Kalium- C_9 - C_{18} -Alkylbenzolsulfonate, bevorzugt Dodecylbenzolsulfonat, C_{10} - C_{20} -alpha-Olefinsulfonate, C_8 - C_{18} -Alkylsulfate und C_8 - C_{18} -Alkylethersulfate.

Als nichtionische Tenside werden Fettalkoholpolyalkoxyate bevorzugt, d.h. C_8 - C_{31} -Alkohole, bevorzugt C_8 - C_{22} -Alkohole mit 1 - 15 Ethylenoxid- und/oder Propylenoxideinheiten.

Weitere Zusätze sind Stoffe, die in der Waschlauge mit der aus dem Aktivator freigesetzten Peroxycarbonsäure unter Bildung reaktiver Zwischenstufen, wie Dioxiranen oder Oxaziridinen, reagieren und auf diese Weise die Reaktivität erhöhen können. Entsprechende Verbindungen sind Ketone und Sulfonimine entsprechend US-A-3 822 114 und EP-A-0 446 982.

Das Verhältnis von Bleichaktivator zu anorganischem Bindematerial beträgt üblicherweise 50:50 bis 98:2, vorzugsweise 70:30 bis 96:4 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht des Granulats. Die Menge des

Zusatzstoffes richtet sich insbesondere nach seiner Art. So werden acidifizierende Zusätze und organische Katalysatoren zur Leistungssteigerung der Persäure in Mengen von 0-20 Gew.-%, insbesondere in Mengen von 1-10 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht, zugesetzt, Metallkomplexe hingegen in Konzentrationen im ppm Bereich.

Zur Herstellung der Granulate wird zunächst in einem Mischaggregat (z.B. Pflugscharmischer) die Mischung aus Bleichaktivator und Bindemittel innig vermischt (Schritt a). In einem zweiten Schritt wird das Gemisch zu größeren Partikeln verpreßt (Schritt b). Geeignet hierfür sind u.a. Walzenkompaktoren. Die Preßlinge werden anschließend der Zerkleinerung (Mahlung) unterworfen und auf die gewünschte Korngröße zerkleinert (Schritt c). Zu diesem Zweck eignen sich Zahnscheibenwalzen und/oder Passiersiebe.

Feinanteil und Grobgut werden abgesiebt und in den Prozeß zurückgeführt. Während der Grobanteil direkt einer erneuten Zerkleinerung zugeführt wird, wird der Feinanteil der Kompaktierstufe zugesetzt. Die Korngröße des Produktes liegt im allgemeinen im Bereich von 100-2000 µm, vorzugsweise 300-1800 µm. Das Schüttgewicht der erfindungsgemäßen Granulate liegt damit oberhalb 500 kg/m³, vorzugsweise oberhalb 600 kg/m³.

Die auf diese Weise erhaltenen Granulate sind direkt zum Einsatz in Wasch- und Reinigungsmitteln geeignet. In einer besonderen Verwendungsform können sie jedoch mit einer Coatinghülle versehen werden.

Hierzu wird das erfindungsgemäße Granulat in einem zusätzlichen Schritt d) mit einer filmbildenden Substanz umhüllt, wodurch die Produkteigenschaften erheblich beeinflußt werden können.

Als Coatingmaterial geeignet sind alle filmbildenden Substanzen, wie Wachse, Silikone, Fettsäuren, Seifen, anionische Tenside, nichtionische Tenside, kationische Tenside, sowie anionische und kationische Polymere, z.B. Polyacrylsäuren.

Bevorzugt werden die zuvor genannten anionischen und nichtionischen Tenside verwendet. Zu den bevorzugten kationischen Tensiden zählen quaternäre Alkyl- und/oder Hydroxyalkylammoniumverbindungen.

Durch Verwendung dieser Coatingmaterialien kann u.a. das Auflösungsverhalten verzögert werden, um auf diese Weise Wechselwirkungen zwischen dem Bleichaktivator und dem Enzymsystem zu Beginn des Waschprozesses zu unterbinden.

Soll das erfindungsgemäße Granulat in Maschinengeschirrspülmitteln Verwendung finden, eignen sich hierzu vor allem Wachse mit Schmelzpunkten von 40 bis 50°C.

Saure Coatingmaterialien erhöhen die Lagerstabilität der Granulate in percarbonathaltigen, hochalkalischen Formulierungen und unterdrücken Farbschäden durch Spotting. Zusätze eines Farbstoffes sind ebenfalls möglich.

Das Aufbringen der Coatingmaterialien erfolgt in der Regel durch Aufsprühen der geschmolzenen oder in einem Lösemittel gelösten Coatingmaterialien. Gemäß

der Erfindung kann das Coatingmaterial in Mengen von 0-20, vorzugsweise von 1-10 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht, auf den erfindungsgemäßen Granulatkern aufgebracht werden.

Die erfindungsgemäßen Produkte zeichnen sich durch eine gute Lagerstabilität in pulverförmigen Wasch-, Reinigungs- und Desinfektionsmittelformulierungen aus.

Sie sind ideal zum Einsatz in Vollwaschmitteln, Flekkenalzen, Maschinengeschirrspülmitteln, pulverförmigen Allzweckreinigern und Gebißreinigern.

In diesen Formulierungen werden die erfindungsgemäßen Granulate meist in Kombination mit einer Wasserstoffperoxidquelle eingesetzt. Beispiele dafür sind Perborat-Monohydrat, Perborat-Tetrahydrat, Percarbonate sowie Wasserstoffperoxid-Addukte an Harnstoff oder Aminoxiden.

Daneben kann die Formulierung dem Stand der Technik entsprechend weitere Waschmittelbestandteile aufweisen, wie organische oder anorganische Builder und Co-Builder, Tenside, Enzyme, optische Aufheller und Parfüm.

Herstellungs- und Anwendungsbeispiele:

Beispiel 1:

In einem 50-l-Lödlige-Mischer werden 12,5 kg einer Mischung aus 92 Gew.-% Tetraacetylenhildiamin (TAED) und 8 Gew.-% ®Laundrosil DGA (eingetragenes Warenzeichen der Süd-Chemie) mit einer Drehzahl von 52/min 20 min vermischt. Diese Mischung wird bei 38°C auf einem Walzenkompaktor mit einer Preßkraft von 40-50 kN zu zigarrenförmigen Kissen verpreßt und anschließend der zweistufigen Mahlung zugeführt. Nach einer Vormahlung mit Zahnscheibenwalzen (Alexanderwerk) wird das Produkt in einem Passiersieb (Frewitt) bei einer Maschenweite von 2000 µm zerkleinert. Man erhält 6,3 kg Granulat mit einer Korngrößenverteilung von 350-1800 µm (Ausbeute 50,2%), sowie 3,6 kg Feinanteil (<350 µm), die der erneuten Kompaktierung zugeführt werden und 2,6 kg Grobanteil (>1800 µm), die der erneuten Mahlung zugeführt werden.

Beispiel 2:

Es wird analog Beispiel 1 verfahren. Eingesetzt werden 12,5 kg einer Mischung aus 82 Gew.-% TAED, 8 Gew.-% ®Laundrosil DGA und 10 Gew.-% Zitronensäure. Nach Kompaktierung (Preßdruck 50-60 kN, maximale Temperatur 57°C) und Mahlung werden erhalten: 6,5 kg Granulat mit einer Korngröße zwischen 350-1800 µm, 4 kg Feinanteil und 2 kg Grobgut.

Beispiel 3:

Es wird analog Beispiel 1 verfahren, jedoch an Stelle des ®Laundrosil DGA wird ®Laundrosil EX 0242 (Süd-Chemie) verwendet.

Ausbeuten: 6,5 kg Granulat, 3,8 kg Feinanteil und 2,2 kg Grobgut.

Beispiel 4:

Es wird analog Beispiel 2 verfahren, jedoch an Stelle des ®Laundrosil DGA wird ®Laundrosil EX 0242 (Süd-Chemie) verwendet. Ausbeuten: 6,4 kg Granulat, 3,8 kg Feinanteil und 2,1 kg Grobanteil.

Beispiel 5:

In einem auf 20°C temperierten Becherglas werden 6,75 g Standardwaschmittel ohne Bleichsystem (WMP-Waschmittel, Wäschereiforschung Krefeld (DE)) und 0,75 g Perborat-Monohydrat in 1 l destilliertem Wasser gelöst und anschließend werden 0,3 g des Aktivators hinzugegeben. Als Aktivatoren werden verwendet: Granulat 1: erfindungsgemäßes Granulat nach Beispiel 1 Granulat 2: Vergleichsbeispiel, gemäß EP-A-0 062 523.

In Zeitabständen von einer Minute werden Proben entnommen und der Gehalt an gebildeter Peressigsäure jodometrisch bestimmt.

Zeit [min]	Persäure freigesetzt [%] aus	
	Granulat 1	Granulat 2
1	29	6
3	68	17
5	84	33
7	93	50
8	100	77

Das Beispiel macht deutlich, daß sich das erfindungsgemäße Granulat besser löst als das Vergleichsgranulat, hergestellt nach EP-A-0 062 523.

Beispiel 6:

Die Bleichaktivität der erfindungsgemäßen Granulate wird unter praxisnahen Bedingungen in einer Mehrkomponenten-Waschmaschine Öko-Lavamat 6753 (AEG, Nürnberg) an Bleichtestgeweben in Gegenwart sauberer Testwäsche geprüft. Entsprechend der Dosiervorschrift für Wasserhärtebereich 3 werden 14 g Enthärter (®Skip, Lever Europe) und 70 g Grundwaschmittel ohne Bleiche (®Skip, Lever Europe) in die dafür vorgesehenen Einspülkammern der Waschmaschine gegeben. Als Bleichkomponente werden in die dafür vorgesehene Einspülkammer gegeben 9,6 g NaHCO₃ und 8,0 g Percarbonat sowie

a) 2,61 g Bleichaktivatorgranulat (92 %ig) gemäß Beispiel 1

b) 2,93 g Bleichaktivatorgranulat (92 %ig) gemäß Beispiel 3

c) 2,65 g Bleichaktivatorgranulat (90,5 %ig) gemäß EP 062 523.

Als Ballaststoff werden 2 kg Frotteegewebe verwendet, als Testanschmutzungen 10 bleichbare Anschmutzungen (Tee, Rotwein, Curry, Gras usw. der Wäschereiforschung Krefeld). Die Wäsche wird im Hauptwaschgang bei 40°C gewaschen. Die Auswertung erfolgt durch Bestimmung des Weißgrades nach der Wäsche durch Addition der Remissionsdifferenzen.

Ergebnis:

Summe Weißgrad nach der Wäsche:

Beispiel 6a: 194 Remissionseinheiten

Beispiel 6b: 192 Remissionseinheiten

Beispiel 6c: 167 Remissionseinheiten.

Das Beispiel belegt, daß mit den erfindungsgemäßen Granulaten deutlich bessere Bleichergebnisse erzielt werden als mit dem Vergleichsgranulat.

Beispiel 7:

Zur Bestimmung der Lagerstabilität werden 0,5 g der TAED-Granulate zusammen mit 1,5 g Perborat-Monohydrat und 8 g Basis-Waschmittel (WMP, Wäschereiforschung Krefeld) in Faltschachteln bei 38°C und 80 % Luftfeuchte im Klimaschrank gelagert (Schnelltest). In bestimmten Zeitabständen wird der verbleibende TAED-Gehalt jodometrisch bestimmt.

Eingesetzte Granulate:

B1: erfindungsgemäßes Granulat gemäß Beispiel 1

B2: erfindungsgemäßes Granulat gemäß Beispiel 2

B3: Vergleichsbeispiel Granulat gemäß EP-A-0 037 026.

TAGE	Restgehalt TAED [%]		
	B1	B2	B3
2	97	98	98
10	37	79	38
14	27	47	25

Das Beispiel zeigt, daß das erfindungsgemäße Granulat B1 eine dem Stand der Technik vergleichbare Lagerstabilität aufweist, und das erfindungsgemäße

Granulat B2 (mit Zusatz von Zitronensäure) ein noch bessere Stabilität zeigt.

Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung eines lagerstabilen Granulates bestehend im wesentlichen aus einem Bleichaktivator und einem anorganischen Bindematerial, gekennzeichnet durch die Verfahrensschritte:
 - a) Vermischen eines trockenen Bleichaktivators mit einem trockenen anorganischen Bindematerial,
 - b) Verpressen dieser Mischung zu größeren Agglomeraten und
 - c) Zerkleinern dieser Agglomerate auf die gewünschte Korngröße.
2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß als Bindematerial natürliche und/oder künstliche Bentonite verwendet werden.
3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß als anorganisches Bindematerial smektitische Tone aus der Gruppe der Alkali- oder Erdalkali-Montmorillonite, Saponite und Hectorite verwendet werden.
4. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß als anorganisches Bindematerial amorphe und/oder kristalline Schichtsilikate verwendet werden.
5. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß die Verfahrensschritte a) bis c) wasser- und lösemittelfrei durchgeführt werden.
6. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß als Bleichmittelaktivatoren N-acylierte Amine, Amide, Lactame, aktivierte Carbonsäureester und/oder Carbonsäureanhydride verwendet werden.
7. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß das Verhältnis von Bleichaktivator zu anorganischem Bindematerial 50:50 bis 98:2, vorzugsweise 70:30 bis 96:4 Gew.-%, bezogen auf das Granulatgewicht beträgt.
8. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, daß das Granulat 0 bis 20 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht, eines Zusatzstoffes aus der Gruppe der anorganischen Säuren, organischen Säuren, Komplexbildner, Ketone und Metallkomplexe enthält.
9. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, daß die Korngröße des

Granulats im Bereich von 100 - 2000 µm, vorzugsweise 300 - 1800 µm liegt.

10. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 9, dadurch gekennzeichnet, daß das Granulat nach Verfahrensschritt c) zusätzlich mit einer Coatingschicht überzogen wird.
11. Verwendung der nach einem der Ansprüche 1 bis 10 hergestellten Granulate in Wasch-, Reinigungs-, Bleich- und Desinfektionsmitteln.