



(11) **EP 0 835 926 B1**

(12) **EUROPÄISCHE PATENTSCHRIFT**

(45) Veröffentlichungstag und Bekanntmachung des
Hinweises auf die Patenterteilung:
24.01.2007 Patentblatt 2007/04

(51) Int Cl.:
C11D 3/395 (2006.01) **C11D 3/32** (2006.01)
C11D 3/28 (2006.01) **C11D 3/34** (2006.01)
C11D 3/22 (2006.01) **C11D 3/20** (2006.01)
C11D 1/62 (2006.01) **C11D 17/00** (2006.01)
C11D 11/00 (2006.01)

(21) Anmeldenummer: **97116693.9**

(22) Anmeldetag: **25.09.1997**

(54) **Verfahren zur Herstellung eines gecoateten Bleichaktivatorgranulats**

Method of production of a coated bleach activator granule

Procédé de production d'un activateur de blanchiment sous forme de granules enrobés

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

• **Borchers, Georg, DI.**
61231 Bad Nauheim (DE)

(30) Priorität: **10.10.1996 DE 19641708**

(56) Entgegenhaltungen:
EP-A- 0 037 026 **EP-A- 0 737 739**
WO-A-94/26862 **DE-A- 4 316 481**
US-A- 5 200 236 **US-A- 5 230 822**
US-A- 5 480 577

(43) Veröffentlichungstag der Anmeldung:
15.04.1998 Patentblatt 1998/16

(73) Patentinhaber: **Clariant Produkte (Deutschland)
GmbH**
65929 Frankfurt am Main (DE)

Bemerkungen:

Die Akte enthält technische Angaben, die nach dem
Eingang der Anmeldung eingereicht wurden und die
nicht in dieser Patentschrift enthalten sind.

(72) Erfinder:
• **Himmrich, Johannes, Dr.**
57548 Kirchen (DE)

EP 0 835 926 B1

Anmerkung: Innerhalb von neun Monaten nach der Bekanntmachung des Hinweises auf die Erteilung des europäischen Patents kann jedermann beim Europäischen Patentamt gegen das erteilte europäische Patent Einspruch einlegen. Der Einspruch ist schriftlich einzureichen und zu begründen. Er gilt erst als eingelegt, wenn die Einspruchsgebühr entrichtet worden ist. (Art. 99(1) Europäisches Patentübereinkommen).

Beschreibung

[0001] Bleichaktivatoren sind wichtige Bestandteile in Waschmitteln, Fleckensalzen und Maschinengeschirrspülmitteln. Sie ermöglichen eine bleichende Wirkung bereits bei relativ niedrigen Temperaturen, indem sie mit Wasserstoffperoxid - meist Perborate oder Percarbonate - unter Freisetzung einer organischen Peroxycarbonsäure reagieren.

[0002] 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 Form einzusetzen, um eine Hydrolyse in Gegenwart alkalischer Waschmittelbestandteile zu verhindern und eine ausreichende Lagerstabilität zu gewährleisten.

[0003] Zur Granulierung dieser Substanzen sind in der Vergangenheit zahlreiche Hilfsstoffe und Verfahren vorgeschlagen worden. In EP-A-0 037 026 wird ein Verfahren zur Herstellung eines leicht löslichen Aktivatorgranulates aus 90 bis 98 % Aktivator mit 10 bis 2 % Celluloseether, Stärke oder Stärkeether beschrieben. Granulate bestehend aus Bleichaktivator, filmbildenden Polymeren und Zusätzen einer organischen C₃-C₆-Carbon-, Hydroxycarbon- oder Ethercarbonsäure werden in WO 90/01535 angeführt. Aus EP-A-0 468 824 sind Granulate aus Bleichaktivator und einem filmbildenden Polymer, das bei pH 10 besser löslich ist als bei pH 7, bekannt. DE-OS-44 39 039 beschreibt ein Verfahren zur Herstellung eines Aktivatorgranulats durch Vermischen eines trockenen Bleichaktivators mit einem trockenen, anorganischen, hydratwasserhaltigen Bindematerial, Verpressen dieser Mischung zu größeren Agglomeraten und Zerkleinern dieser Agglomerate auf die gewünschte Korngröße. Ein wasserfreies Herstellverfahren durch Kompaktierung des Bleichaktivators ohne Einsatz von Wasser mit mindestens einem mit Wasser quellbaren Hilfsstoff ist aus EP-A-0 075 818 bekannt.

[0004] Nachteilig bei diesen Aktivatorgranulaten ist, daß die Eigenschaften des Granulates im wesentlichen durch das Bindemittel und das verwendete Granulierungsverfahren festgelegt sind und oft neben den in der Literatur beschriebenen Vorteilen auch gewisse Nachteile, z.B. nicht optimale Wirkstofffreisetzung, geringe Abriebfestigkeit, hoher Staubanteil, ungenügende Lagerstabilität, Entmischung im Pulver oder Farbschädigung des Gewebes beim Einsatz in Wasch- und Reinigungsmitteln aufweisen.

[0005] Um an Granulaten definierte Eigenschaften einzustellen, wird oftmals nachträglich zum Granulierschritt ein Coatingschritt durchgeführt. Gängige Verfahren sind das Coating in Mischern (mechanisch induzierte Wirbelschicht) oder das Umhüllen in Wirbelschichtapparaturen (pneumatisch induzierte Wirbelschicht).

[0006] So wird in WO-92/13798 für einen Bleichaktivator ein Coating mit einer wasserlöslichen oberhalb 30°C schmelzenden organischen Säure und in WO-94/03305 ein Coating mit einem wasserlöslichen sauren Polymer zur Reduzierung der Farbschädigung der Wäsche beschrieben.

[0007] Aus WO-94/26862 ist das Coating eines Granulates, bestehend aus Bleichaktivator und wasser- und oder alkalilöslichem Polymer, mit einer zwischen 30°C und 100°C schmelzenden organischen Verbindung zur Reduzierung der Entmischung im pulverförmigen Endprodukt bekannt. Dabei wird das Aktivatorgranulat in einem Lödige-Pflugschermischer vorgelegt, ohne Verwendung des Zerkhackers bei Raumtemperatur mit 160 bis 180 U/min umgewälzt und dann mit der heißen Schmelze besprüht. Nachteil dieses Verfahrens ist eine sehr schlechte Coatingqualität, die zwar eine Reduzierung der Entmischung im pulverförmigen Endprodukt bewirkt, jedoch keinen Einfluß auf die anderen Granulateigenschaften, wie z.B. Wirkstofffreisetzung, Abriebfestigkeit, Staubanteil oder Lagerstabilität hat. Der positive Effekt auf das Entmischungsverhalten ist vermutlich auf ein tröpfchenförmiges Erstarren der Coatingsubstanz auf der Granulatoberfläche zurückzuführen, wodurch ein Verhaken des Granulatkorns im Schüttgut bewirkt wird.

[0008] Aufgabe der vorliegenden Erfindung war die Entwicklung eines Coatingverfahrens für Aktivatorgranulate, das ein gezieltes Einstellen der Granulateigenschaften in einem weiten Bereich bei gleichzeitig optimaler Ausnutzung des Coatingmaterials ermöglicht.

[0009] Die Lösung dieser Aufgabe gelang durch eine Temperung während des Coatens.

[0010] Gegenstand der Erfindung ist somit ein Verfahren zur Herstellung eines gecoateten Bleichaktivatorgranulats, wobei man ein Bleichaktivatorgranulat in einer mechanisch induzierten Wirbelschicht mit einer Coatingsubstanz umhüllt und gleichzeitig bei 30 bis 100°C, jedoch gleich oder unterhalb der Schmelz- oder Erweichungstemperatur der Coatingsubstanz, während einer Dauer von 1 bis 180 Minuten, tempert.

[0011] Als Basisgranulate können alle Aktivatoren verwendet werden, die in granulierter Form einen Schmelzpunkt von oberhalb 100°C aufweisen. Beispiele für Aktivatorsubstanzen sind Tetraacetylenhildiamin (TAED), Tetraacetylglukoluril (TAGU), Diacetyldioxohexahydrotriazin (DADHT), Acyloxybenzolsulfonate (z.B. Nonanyloxybenzolsulfonat [NOBS], Benzoyloxybenzolsulfonat [BOBS]), acylierte Zucker (z.B.: Pentaacetylglucose [PAG]) oder Verbindungen wie sie in EP-A-0 325 100, EP-A-0 492 00 und WO-91/10719 beschrieben sind. Weitere geeignete Aktivatoren sind N-acylierte Amine, Amide, Lactame, aktivierte Carbonsäureester, Carbonsäureanhydride, Lactone, Acylale, Carbonsäureamide, Acyllactame, acylierte Harnstoffe und Oxamide, daneben insbesondere aber auch Nitrile, die neben der Nitrilgruppe auch eine quaternierte Ammoniumgruppe enthalten können. Auch können Mischungen verschiedener Bleichaktivatoren im Basisgranulat vorhanden sein.

[0012] Diese Basisgranulate können die üblichen Granulierhilfsmittel enthalten, welche einen Schmelzpunkt von über 100°C haben sollen. In Frage kommen hier filmbildende Polymere, z.B.: Celluloseether, Stärke, Stärkeether, Homo-, Co-, Propfocopolymerisate ungesättigter Carbonsäuren und/oder Sulfonsäure sowie deren Salze; Organische Substanzen, z.B.: Cellulose, vernetztes Polyvinylpyrrolidon oder Anorganische Substanzen, z.B.: Kieselsäure, amorphe Silikate, Zeolithe, Bentonite, Alkalischichtsilikate der Formel $MM'Si_xO_{2x-1} \cdot y H_2O$ ($M, M' = Na, K, H; x = 1.9 - 23; y = 0 - 25$), Ortho-, Pyro-, Polyphosphate, Phosphonsäuren und deren Salze, Sulfate, Carbonate, Bicarbonate. Je nach Bedarf können diese Granulierhilfsmittel als Einzelstoffe oder als Gemische eingesetzt werden.

[0013] Neben dem Bleichaktivator und dem Granulierhilfsmittel können die Bleichaktivatorbasisgranulate noch weitere Zusatzstoffe enthalten, die die Eigenschaften wie zum Beispiel Lagerstabilität und Bleichaktivierungsvermögen verbessern. Zu diesen Zusatzstoffen zählen anorganische Säuren, organische Säuren wie etwa ein- oder mehrwertige Carbonsäuren, Hydroxycarbonsäuren und/oder Ethercarbonsäuren sowie deren Salze, Komplexbildner, Metallkomplexe und Ketone.

[0014] Je nach Bedarf können die vorgenannten Zusatzstoffe als Einzelstoffe oder als Gemische eingesetzt werden.

[0015] Die Herstellung dieser Basisgranulate erfolgt durch Vermischen des trockenen Bleichaktivators mit dem trockenen Granulierhilfsmittel, Verpressen dieser Mischung zu größeren Agglomeraten und Zerkleinern dieser Agglomerate auf die gewünschte Korngröße.

[0016] Das Verhältnis von Bleichaktivator zu Granulierhilfsmittel beträgt üblicherweise 50:50 bis 98:2, vorzugsweise 70:30 bis 96:4 Gew.-%. 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 bis 20 Gew.-%, insbesondere in Mengen von 1 bis 10 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht, zugesetzt, Metallkomplexe hingegen in Konzentrationen im ppm Bereich.

[0017] Als Coatingsubstanzen kommen alle Verbindungen oder deren Mischungen in Frage, die bei Raumtemperatur fest sind und im Bereich von 30 bis 100°C erweichen oder schmelzen. Beispiele hierfür sind:

C₈-C₃₁-Fettsäuren (z.B.: Laurin-, Myristin-, Stearinsäure); C₈-C₃₁-Fettalkohole; Polyalkenylglykole (z.B. Polyethylenglykole mit einer Molmasse von 1000 bis 50000 g/mol); Nonionics (z.B. C₈-C₃₁-Fettalkoholpolyalkoxylate mit 1 bis 100 Molen EO); Anionics (z.B. Alkansulfonate, Alkylbenzolsulfonate, α -Olefin sulfonate, Alkylsulfate, Alkylethersulfate mit C₈-C₃₁-Kohlenwasserstoffresten); Polymere (z.B. Polyvinylalkohole); Wachse (z.B.: Montanwachse, Paraffinwachse, Esterwachse, Polyolefinwachse); Silikone.

[0018] In der im Bereich von 30 bis 100°C erweichenden oder schmelzenden Coatingsubstanz können darüber hinaus weitere in diesem Temperaturbereich nicht erweichende oder schmelzende Substanzen in gelöster oder suspendierter Form vorliegen, z.B.: Polymere (z.B. Homo-, Co- oder Propfocopolymerisate ungesättigter Carbonsäuren und/oder Sulfonsäuren sowie deren Alkalisalze, Celluloseether, Stärke, Stärkeether, Polyvinylpyrrolidon); Organische Substanzen (z.B. ein- oder mehrwertige Carbonsäuren, Hydroxycarbonsäuren oder Ethercarbonsäuren mit 3 bis 8 C-Atomen sowie deren Salze); Farbstoffe; Anorganische Substanzen (z.B.: Silikate, Carbonate, Bicarbonate, Sulfate, Phosphate, Phosphonate).

[0019] Je nach den gewünschten Eigenschaften des gecoateten Aktivatorgranulates kann der Gehalt an Hüllsubstanz 1 bis 30 Gew.-%, bevorzugt 5 bis 15 Gew.-%, bezogen auf gecoatetes Aktivatorgranulat, betragen.

[0020] Zum Aufbringen der Hüllsubstanzen müssen Mischer (mechanisch induzierte Wirbelschicht) benutzt werden. Als Mischer sind z.B. Pflugscharmischer (kontinuierlich und chargenweise), Ringschichtmischer oder auch Schugimischer möglich. Die Temperung erfolgt im Mischer direkt.

[0021] Zur Kühlung des gecoateten Granulates können Granulatkühler oder Fließbettkühler eingesetzt werden. Die Coatingsubstanz kann über eine Einstoff- oder eine Zweistoffdüsvorrichtung aufgesprüht werden.

[0022] Die Temperung besteht in einer Wärmebehandlung bei einer Temperatur von 30 bis 100°C, jedoch gleich oder unterhalb der Schmelz- oder Erweichungstemperatur der jeweiligen Hüllsubstanz. Bevorzugt arbeitet man bei einer Temperatur, die knapp unterhalb der Schmelz oder Erweichungstemperatur liegt.

[0023] Die Korngröße des gecoateten Bleichaktivatorgranulats beträgt von 0.1 bis 2.0 mm, bevorzugt von 0.2 bis 1.0 mm und besonders bevorzugt von 0.3 bis 0.8 mm.

[0024] Die genaue Temperatur bei der Temperung bzw. die Temperaturdifferenz zum Schmelzpunkt der Coatingsubstanz ist abhängig von der Coatingmenge, der Temperzeit und den für das gecoatete Bleichaktivatorgranulat gewünschten Eigenschaften und muß für das jeweilige System in Vorversuchen ermittelt werden.

[0025] Die Zeitdauer für die Temperung beträgt 1 bis 180, vorzugsweise 3 bis 60, besonders bevorzugt 5 bis 30 Minuten.

[0026] Der Vorteil des neuen Verfahrens gegenüber dem Stand der Technik liegt darin, daß das flüssige Coatingmittel nicht zu schnell erstarrt und dadurch die Möglichkeit hat, als dünner Film auf der Granulatoberfläche zu verlaufen. Man erreicht so ein sehr gleichmäßiges Überziehen des Kornes in dünner Schicht mit der Coatingsubstanz und einen optimalen Coatingeffekt bei Einsatz einer minimalen Menge Coatingsubstanz. Bei üblichen Verfahren, d.h. ohne Temperungsschritt, tritt ein zu schnelles Erstarren der Einzeltröpfchen auf der kalten Granulatoberfläche ein. Infolgedessen wird die Ober-

fläche nur mit feinen Einzeltröpfchen belegt und weist noch große Coatingfehlstellen auf. Der gewünschte Coatingeffekt wird dadurch nur unzureichend erzielt bzw. eine deutlich höhere Menge Coatingsubstanz ist zur Erzielung eines gewünschten Coatingeffektes erforderlich. Letzteres reduziert aber den Gehalt an Aktivatorsubstanz, was vielfach unerwünscht ist.

[0027] Durch das erfindungsgemäße Verfahren können die Eigenschaften der Aktivatorgranulate durch geeignete Wahl der Coatingsubstanz, der Coatingmenge und der Temperaturführung des Prozesses in weiten Bereichen gezielt auf die gewünschten Anforderungen hin optimiert werden. Dabei ist vor allem die gezielte Optimierung folgender Aktivatorgranulateigenschaften möglich.

1. Zeitlich optimierte Wirkstofffreisetzung

[0028] Zur Vermeidung der Wechselwirkung zwischen dem Bleichsystem und dem Enzymsystem ist eine zeitlich geringfügig verzögerte Reaktion und Wirkstofffreisetzung des Bleichsystems bei gleichzeitig schneller Enzymwirkung vorteilhaft. Auf diese Weise können die Enzyme in den ersten Minuten des Waschprozesses ihre Waschkraft voll entfalten ohne durch das Bleichsystem geschädigt zu werden. Erst nachdem die Enzyme ihre Arbeit verrichtet haben wird dann durch Reaktion des Bleichaktivators mit der Wasserstoffperoxidquelle der Bleichprozeß in Gang gesetzt. Durch geeignetes Coating des Bleichaktivators kann die Reaktivität, d.h. die Auflösengeschwindigkeit bzw. die Geschwindigkeit der Persäurebildung gezielt auf das Enzymsystem abgestimmt werden. Bei dem Verfahren ist eine gezielte Einstellung der Persäurebildungsgeschwindigkeit bei gleichzeitig minimaler Menge Coatingsubstanz und daher maximalem Aktivatorgehalt möglich.

2. Erhöhung der Abriebfestigkeit

[0029] Durch Coating eines Granulates mit erweichenden oder schmelzenden Substanzen kann die Abriebfestigkeit eines Aktivatorgranulates erhöht werden. Dabei ist die Erhöhung der Abriebfestigkeit umso größer, je besser die Granulatoberfläche mit der Coatingsubstanz umhüllt ist. Durch das erfindungsgemäße Coating-Verfahren kann mit minimaler Coatingmenge ein optimales Verlaufen der Coating-Substanz auf der Granulatoberfläche und damit eine optimale Verbesserung der Abriebfestigkeit bewirkt werden.

3. Reduzierung des Staubanteils

[0030] Durch das erfindungsgemäße Coating-Verfahren, bei dem durch geeignete Temperierung während und/oder nach dem Umhüllungsschritt ein zu schnelles Erstarren der erweichenden oder schmelzenden Coatingsubstanz verhindert wird, ist auch ein optimales Entstauben eines Granulates bei minimaler Coatingmenge möglich, da die Coatingsubstanz über einen längeren Zeitraum fließ- und bindefähig bleibt und damit in der Lage ist, mehr Staubpartikel zu binden. Beim Coating gemäß dem Stand der Technik muß dagegen im ungünstigen Fall sogar mit einer Erhöhung des Staubanteils infolge teilweiser direkter Sprühtrocknung gerechnet werden.

4. Erhöhung der Lagerstabilität

[0031] Bei Lagerung eines Wasch- und Reinigungsmittels kann es an der Grenze zwischen Aktivatorkorn und direkt benachbartem Korn der Wasserstoffperoxidquelle zu einer Reaktion mit anschließendem Aktivsauerstoffverlust und damit zu unkontrolliertem Abbau des Bleichsystems kommen. Durch ein optimales Coating, wie es nur durch das erfindungsgemäße Coatingverfahren möglich ist, wird an der Korngröße eine vollständige Schutzschicht aufgebaut, die dann eine Reaktion des Aktivatorkorns mit dem Korn der Wasserstoffperoxidquelle während der Lagerung unterbindet. Bei Verwendung wasserlöslicher und/oder niedrig schmelzender Coatingsubstanzen kann trotzdem im Waschprozeß die erforderliche Bleichleistung erzielt werden.

[0032] Die auf diese Weise erhaltenen Granulate sind direkt zum Einsatz in Wasch- und Reinigungsmitteln geeignet. Sie sind ideal zum Einsatz in Vollwaschmitteln, Fleckensalzen, 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, Waschadditive, optische Aufheller und Parfüm.

Beispiele

Beispiel 1: Coating im Schugi-Mischer mit nachgeschaltetem Fließbett zur Temperung und Kühlung (nicht erfindungsgemäß)

[0033] TAED 4303 (Hoechst AG) wurde kontinuierlich mit einer Durchsatzleistung von 480 kg/h in einen Schugi-Mischer (Flexomix 160, Fa. Hosokawa Schugi) dosiert und mit einer 75°C heißen Schmelze von Myristinsäure besprüht. Das gecoatete Material fiel direkt in ein nachgeschaltetes Fließbett (Hosokawa Schugi) und wurde dort in einer ersten Kammer für 5 bis 10 Minuten bei Wirbelbett-Temperaturen von ca. 54°C getempert und dann in einer zweiten Kammer bei Wirbelbett-Temperaturen von ca. 35°C gekühlt. Zu Vergleichszwecken (Stand der Technik) wurde TAED 4303 kontinuierlich mit einer Durchsatzleistung von 480 kg/h in den Schugi-Mischer dosiert, mit einer 75°C heißen Schmelze von Myristinsäure besprüht und dann direkt im nachgeschalteten Fließbett bei Wirbelbett-Temperaturen von ca. 35°C gekühlt.

[0034] Die Coatingqualität der Produkte wurde durch Bestimmung der Geschwindigkeit der Peressigsäurebildung bei einer Temperatur von 20°C beurteilt. Je langsamer die Peressigsäurebildung ist, desto besser ist der erzielte Coatinggrad.

[0035] Zur Bestimmung der Geschwindigkeit der Peressigsäurebildung wurden in einem 2 l-Becherglas 1 l destilliertes Wasser, 8,0 g Testwaschmittel WMP und 1,5 g Natriumperborat Monohydrat bei 20°C vorgelegt und mit einem Magnetrührer mit 250 bis 280 U/min gerührt. Nach 1 bis 2 min wurden dann 0,5 g des gecoateten TAED-Granulates zugegeben. Nach einer Minute wurde ein Aliquot von 50 ml abpipettiert und in einen Erlenmeyerkolben auf 150 g Eis und 5 ml 20 %ige Essigsäure gegeben. Nach Zusatz von 2 bis 3 ml 10 %iger Kaliumiodidlösung wurde zügig mit 0,01 molarer Natriumthiosulfatlösung bis zum potentiometrischen Äquivalenzpunkt titriert (Titroprozessor 716 DMS, Fa. Metrohm) und aus der verbrauchten Menge Natriumthiosulfat die Menge Peressigsäure berechnet. In Abständen von 2 bis 5 min wurden dann weitere Proben entnommen und wie beschrieben titriert. Der ganze Vorgang wurde so oft wiederholt, bis nach drei aufeinanderfolgenden Titrationen gleiche oder sogar fallende Peressigsäuremengen gefunden wurden. Die maximal gefundene Peressigsäuremenge wurde dann zu 100 % gesetzt und auf dieser Basis schließlich die nach 5, 10 und 20 Minuten gebildete Peressigsäuremenge in Prozent als Maß für die Geschwindigkeit der Peressigsäurebildung bestimmt.

Tabelle 1: Peressigsäurebildungsgeschwindigkeit der im Schugi-Mischer mit nachgeschaltetem Fließbett gecoateten TAED-Granulate (Produkte 1 und 4: Vergleichsbeispiele)

Produkt-Nr.	TAED-Granulat	gebildete Peressigsäure [%]		
		5 min	10 min	20 min
1	Basisgranulat (BG, nicht gecoatet)	75	95	100
2	BG+10 % Myristinsäure, getempert	11	21	55
3	BG+ 15 % Myristinsäure, getempert	9	18	54
4	BG+ 15 % Myristinsäure, gekühlt	39	59	83

[0036] Durch die Temperung läßt sich bei gleicher Coatingmenge die Coatingqualität, ausgedrückt durch die Verzögerung der Peressigsäurebildung, deutlich verbessern (Vergleich der Produkte 3 und 4).

[0037] Zur Erzielung einer optimalen Coatingqualität ist bei geeigneter Temperung eine Menge von 10 % Coatingsubstanz (Produkt 2) ausreichend.

Beispiel 2: Coating nach dem Wirbelschichtverfahren mit nachgeschalteter Temperung (nicht erfindungsgemäß)

[0038] 500 - 600 g TAED 4303 wurden in der Wirbelschicht (Wirbelschichtapparat Strea 1, Fa. Aeromatic) vorgelegt und mit einer ca. 80°C heißen Schmelze von Stearinsäure besprüht. Dabei wurde im einen Fall zu Vergleichszwecken das Wirbelbett mit niedrigen Temperaturen betrieben und nach Beendigung des Aufsprühens nochmals für ca. 5 min nachgekühlt (Stand der Technik). Im anderen Fall wurde nach dem erfindungsgemäßen Verfahren das gecoatete Granulat erneut in der Wirbelschicht vorgelegt und getempert. Dazu wurde das Wirbelbett schrittweise auf Temperaturen

von etwa 65 bis 70°C erwärmt und diese Produkttemperatur für etwa 5 bis 8 min. konstant gehalten. Anschließend wurde das getemperte Produkt schrittweise wieder abgekühlt.

[0039] Die Coatingqualität wurde wiederum durch Bestimmung der Bildungsgeschwindigkeit der Peressigsäure bei einer Temperatur von 20°C geprüft. Je langsamer die Peressigsäurebildung ist, desto besser ist der erzielte Coatinggrad.

Tabelle 2: Peressigsäurebildungsgeschwindigkeit von im Wirbelschichtverfahren mit anschließender Temperung gecoateten TAED-Granulaten (Produkte 5, 8 bis 10: Vergleichsbeispiele)

Produkt-Nr.	TAED-Granulat	gebildete Peressigsäure [%]		
		5 min	10 min	20 min
5	Basisgranulat (BG)	75	95	100
6	BG+ 10 % Stearinsäure, getempert	10	21	50
7	BG+ 20 % Stearinsäure, getempert	12	22	52
8	BG+ 10 % Stearinsäure, ungetempert	70	85	98
9	BG+ 20 % Stearinsäure, ungetempert	40	60	84
10	BG± 30 % Stearinsäure, ungetempert	20	35	60

[0040] Durch die Temperung läßt sich bei gleicher Coatingmenge die Coatingqualität, ausgedrückt durch die Verzögerung der Peressigsäurebildung, deutlich verbessern (Vergleich der Produkte 6 und 8 bzw. Produkte 7 und 9).

[0041] Zur Erzielung einer optimalen Coatingqualität ist bei geeigneter Temperung eine Menge von 10 % Coatingsubstanz ausreichend (Produkt 6).

[0042] Der Einfluß der Temperung auf die Coatingqualität zeigt sich auch in der Lagerstabilität von TAED-Granulaten in Waschmittelformulierungen.

[0043] Die Prüfung der Lagerstabilität erfolgte in vorgefertigten Faltschachteln (Höhe: 6,5 cm; Breite 3,2 cm; Tiefe 2,2 cm) bei 38°C und 80 % relativer Luftfeuchtigkeit (rF) über einen Zeitraum von 28 Tagen. Jede Faltschachtel wurde mit einem homogenen Gemisch aus 8,0 g Testwaschmittel WMP, 1,5 g Natriumpercarbonat und 0,5 g des zu prüfenden TAED-Granulates gefüllt und dann oben mit Tesafilm verschlossen. Alle Proben wurden am gleichen Tag gemischt und abgefüllt. Die gefüllten und beschrifteten Faltschachteln wurden dann mit genügend Abstand voneinander in den Klimaschrank gestellt und bei 38°C/80 % rF gelagert. Nach 0, 3, 6, 9, 15, 23 und 28 Tagen Lagerzeit wurden die Proben aus dem Klimaschrank entnommen, die gesamte Probe bei 20°C in 1 l destilliertes Wasser unter Rühren mit einem Magnetrührer (250 bis 280 U/min) eingetragen und 1 g Natriumpercarbonat zugesetzt. Die weitere Bestimmung der gebildeten Menge an Peressigsäure erfolgte analog den Angaben in Beispiel 1. Aus dem gefundenen Maximalwert der Peressigsäure wurde dann der TAED-Gehalt der Probe berechnet. Der TAED-Erhaltungsgrad stellt den prozentualen TAED-Gehalt der Probe nach Lagerung bezogen auf den TAED-Gehalt der ungelagerten Probe dar.

Tabelle 3: Lagerstabilität in Waschmittelformulierungen von im Wirbelschichtverfahren mit anschließender Temperung gecoateten TAED-Granulaten

Produkt-Nr.	TAED-Granulat	TAED-Erhaltungsgrad nach Lagerung [%]						
		0d	3d	6d	9d	15d	23d	28d
5	Basisgranulat (BG)	100	24	14	12	10	9	8
6	BG+ 10 % Stearinsäure, getempert	100	88	61	56	47	45	45

EP 0 835 926 B1

(fortgesetzt)

Produkt Nr.	TAED- Granulat	TAED-Erhaltungsgrad nach Lagerung [%]						
		0d	3d	6d	9d	15d	23d	28d
8	BG+ 10 % Stearinsäure, ungetempert	100	52	24	20	18	16	15

[0044] Bei geringen Coatingmengen von 5 bis 10 % ist eine Verbesserung vieler Produkteigenschaften, hier beispielsweise die Lagerstabilität in Waschmittelformulierungen, nur durch Temperung d.h. nur durch das erfindungsgemäße Verfahren zu erzielen.

Beispiel 3: Coating nach dem Wirbelschichtverfahren mit gleichzeitiger Temperung (nicht erfindungsgemäß)

[0045] TAED 4303 wurde über eine flexible Dosierschnecke kontinuierlich mit 40 kg/h in den Wirbelschichtapparat (Technikumwirbelschichtapparat) eindosiert und mit 20 % Myristinsäure gecoatet. Die Verweilzeit in der Wirbelschicht betrug ca. 30 Minuten. Das durch eine Zellenradschleuse ausgetragene Produkt wurde mittels einer Dosierschnecke auf eine Siebmaschine transportiert, auf der der Grobanteil von größer als 1.0 mm und der Feinanteil von weniger als 0.2 mm abgetrennt wurden. Der Grobanteil wurde anschließend in einer Mühle zerkleinert und dann gemeinsam mit dem Feinanteil über eine flexible Dosierschnecke in den Wirbelschichtapparat zurückgeführt. Im Verlauf des Versuches wurde die Wirbelbettemperatur von anfänglich 46°C auf schließlich 54°C erhöht.

[0046] Die Coatingqualität wurde durch Bestimmung der Bildungsgeschwindigkeit der Peressigsäure bei einer Temperatur von 20°C sowie des Staubanteils von weniger als 0.2 mm des gecoateten TAED-Granulates geprüft. Je langsamer die Peressigsäurebildung ist, desto besser ist der erzielte Coatinggrad. Je geringer der Staubanteil, desto besser ist die durch das Coating erzielte Entstaubung und Erhöhung der Abriebfestigkeit.

Tabelle 4: Peressigsäurebildungsgeschwindigkeit von im Wirbelschichtverfahren mit gleichzeitiger Temperung gecoateten TAED-Granulaten .(Produkt 11: Vergleichsbeispiel)

Produkt-Nr.	TAED- Granulat	T _{Wirbelbett} [°C]	Peressigsäure [%] Staubanteil			
			5 min	10 min	20 min	[%]
11	Basisgranulat (BG)	-	75	95	100	-
12	BG+ 20 % Myristinsäure	46	66	81	94	30
13	BG+ 20 % Myristinsäure	49	48	68	87	15
14	BG+ 20 % Myristinsäure	52	38	60	86	10
15	BG+ 20 % Myristinsäure	54	20	36	62	5

[0047] Mit steigender, sich an den Schmelzpunkt der Myristinsäure (55°C) annähernder Wirbelbettemperatur nimmt die Coatingqualität ausgedrückt durch die Verzögerung der Persäurebildung, deutlich zu und man erzielt eine bessere Entstaubung und höhere Abriebfestigkeit, ausgedrückt durch den abnehmenden Staubanteil < 0.2 mm des gecoateten Granulates.

Beispiel 4: Coating im Pflugscharmischer mit gleichzeitiger Temperung

[0048] 1,2 kg TAED-Granulat gemäß EP-A-0 037 026 wurden in einem Batch-Pflugscharmischer (M5R, Fa. Lödige) vorgelegt und unter Durchmischung mit einer Drehzahl der Mischwerkzeuge von ca. 150 U/min mit 210 g einer 80°C heißen Stearinsäureschmelze besprüht. Dabei wurde der Mischerinhalt während des Coatingschrittes über einen Heizmantel auf eine Temperatur von 50°C temperiert. Die Coating- und Temperzeit betrug ca. 10 Minuten. Zu Vergleichszwecken wurden gemäß WO-94/26826 1,2 kg TAED-Granulat gemäß EP-A-0 037 026 in einem Batch-Pflugscharmischer vorgelegt und bei Raumtemperatur unter Durchmischung mit einer Drehzahl der Mischwerkzeuge von ca. 150 U/min mit 210 g einer 80°C heißen Stearinsäureschmelze besprüht.

[0049] Die Coatingqualität wurde durch Bestimmung der Bildungsgeschwindigkeit der Peressigsäure bei einer Tem-

peratur von 20°C geprüft.

Tabelle 5: Peressigsäurebildungsgeschwindigkeit von im Pflugscharmischer mit Temperung während des Coatingschrittes gecoateten TAED-Granulaten (Produkte 16 und 18; Vergleichsbeispiele)

Produkt-Nr.	TAED-Granulat	Peressigsäure [%]		
		5 min	10 min	20 min
16	Basisgranulat	81	96	100
17	BG+ 15 % Stearinsäure, getempert (50°C)	44	61	79
18	BG+ 15 % Stearinsäure, ungetempert	75	90	98

[0050] Ohne Temperung läßt sich zwar ein positiver Effekt durch das Coating auf das Entmischungsverhalten im Pulver erzielen (Produkt 18), aber die Verbesserung vieler anderer Eigenschaften, hier beispielsweise die Verzögerung der Peressigsäurebildung, ist nur durch Temperung, d.h. durch das erfindungsgemäße Verfahren möglich (Produkt 17).

[0051] Der positive Effekt auf das Entmischungsverhalten, der durch das Coating ohne Temperung erzielt wird, ist vermutlich auf das tröpfchenförmige Erstarren der Coatingsubstanz auf der Granulatoberfläche zurückzuführen, wodurch ein Verhaken des Granulatkorns im Schüttgut bewirkt wird. Damit ist aber kein positiver Effekt auf viele andere Eigenschaften verbunden.

Beispiel 5: Coating im Pflugscharmischer mit gleichzeitiger Temperung

[0052] TAED 4303 wurde kontinuierlich mit Durchsatzleistungen von 100 bis 300 kg/h in den Pflugscharmischer (KT-160, Fa. Drais) eindosiert. Dabei wurde der Mischerinhalt über einen Heizmantel auf Temperaturen im Bereich von 44 bis 52°C temperiert. Die Verweilzeit im Mischer betrug 8 bis 12 Minuten. Gleichzeitig wurde eine Schmelze von Stearinsäure mit einer Temperatur von 80°C in den vorderen Teil des Mixers (näher zum Produkteintrag) eingedüst. Die Coatingmenge betrug 7 %. Der Mischer wurde mit einer Drehzahl der Mischwerkzeuge von 90 U/min und ohne Einsatz der Zerkhackermesser betrieben. Der Füllgrad im Mischer war so eingestellt, daß das Produkt gerade die Mischwelle überdeckte. Das gecoatete Material wurde kontinuierlich aus dem Mischer abgezogen und direkt über ein Sieb (0.2 bis 1.0 mm) geleitet, um Fein- und Grobanteile abzutrennen.

[0053] Die Coatingqualität wurde durch Bestimmung der Bildungsgeschwindigkeit der Peressigsäure bei einer Temperatur von 20°C geprüft.

Tabelle 6: Peressigsäurebildungsgeschwindigkeit von im Pflugscharmischer mit gleichzeitiger Temperung gecoateten TAED-Granulaten (Produkt 19: Vergleichsbeispiel)

Prod.-Nr.	TAED-Granulat	T _{Mischgut} [°C]	Peressigsäure [%]		
			5 min	10 min	20 min
19	Basisgranulat	-	75	95	100
20	BG+ 7 % Stearinsäure	44	72	95	99
21	BG+ 7 % Stearinsäure	48	70	90	98
22	BG+ 7 % Stearinsäure	52	60	80	94

[0054] Mit steigender, sich an den Schmelzpunkt der Stearinsäure annähernder Temperatur des Mischgutes nimmt die Coatingqualität, ausgedrückt durch die Verzögerung der Persäurebildung, zu.

Patentansprüche

- Verfahren zur Herstellung eines gecoateten Bleichaktivatorgranulats, **dadurch gekennzeichnet, daß** man ein Bleichaktivatorgranulat in einer mechanisch induzierten Wirbelschicht mit einer Coatingsubstanz umhüllt und gleich-

zeitig bei 30 bis 100°C, jedoch gleich oder unterhalb der Schmelz- oder Erweichungstemperatur der Coatingsubstanz, während einer Dauer von 1 bis 180 Minuten, tempert.

- 5 2. Verfahren nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet, daß** das Aktivatorbasisgranulat einen Schmelzpunkt von über 100°C aufweist.
3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, **dadurch gekennzeichnet, daß** die Coatingsubstanz einen Erweichungs- oder Schmelzpunkt im Bereich von 30 bis 100°C hat.
- 10 4. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 3, **dadurch gekennzeichnet, daß** als Bleichaktivatoren N-acylierte Amine, Amide, Lactame, Acyloxybenzolsulfonate, acylierte Zucker, aktivierte Carbonsäureester, Carbonsäureanhydride, Lactone, Acylale, Oxamide und/oder Nitrile, die eine quaternäre Ammoniumgruppe enthalten können, verwendet werden.
- 15 5. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 4, **dadurch gekennzeichnet, daß** als Coatingsubstanzen Fettsäuren, Fettalkohole, Polyalkylenglykole, nichtionische Tenside, anionische Tenside, Polymere, Wachse und/oder Silikone verwendet werden.
- 20 6. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 5, **dadurch gekennzeichnet, daß** die Coatingsubstanz Polymere, organische Substanzen und/oder anorganische Substanzen in gelöster oder suspensierter Form enthält.
7. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 6, **dadurch gekennzeichnet, daß** der Gehalt an Coatingsubstanz 1 bis 30 Gew.-%, bevorzugt 5 bis 15 Gew.-% beträgt, bezogen auf das gecoatete Aktivatorgranulat.
- 25 8. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 7, **dadurch gekennzeichnet, daß** die Korngröße des gecoateten Bleichaktivatorgranulats 0.1 bis 2.0 mm, bevorzugt von 0.2 bis 1.0 mm und besonders bevorzugt von 0.3 bis 0.8 mm beträgt.
- 30 9. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 8, **dadurch gekennzeichnet, daß** das Aktivatorbasisgranulat bis zu 20 Gew.-% bezogen auf das Gewicht des Aktivatorbasisgranulats eines oder mehrerer Zusätze ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus anorganischen Säuren, organischen Säuren, Komplexbildnern, Ketonen und Metallkomplexen enthält.

35 Claims

- 40 1. A process for producing coated bleach activator granules, which comprises coating bleach activator granules in a mechanically induced fluidized bed with a coating substance and simultaneously, at from 30 to 100°C but no higher than the melting or softening temperature of the coating substance, thermally conditioning them for a period of from 1 to 180 minutes.
2. The process as claimed in claim 1, wherein the activator base granules have a melting point of above 100°C.
- 45 3. The process as claimed in claim 1 or 2, wherein the coating substance has a softening or melting point in the range from 30 to 100°C.
- 50 4. The process as claimed in one or more of claims 1 to 3, wherein bleach activators used are N-acylated amines, amides, lactams, acyloxybenzenesulfonates, acylated sugars, activated carboxylic esters, carboxylic anhydrides, lactones, acylals, oxamides and/or nitriles which may contain a quaternary ammonium group.
5. The process as claimed in one or more of claims 1 to 4, wherein coating substances used are fatty acids, fatty alcohols, polyalkylene glycols, nonionic surfactants, anionic surfactants, polymers, waxes and/or silicones.
- 55 6. The process as claimed in one or more of claims 1 to 5, wherein the coating substance comprises polymers, organic substances and/or inorganic substances in dissolved or suspended form.
7. The process as claimed in one or more of claims 1 to 6, wherein the content of coating substance is from 1 to 30% by weight, preferably from 5 to 15% by weight, based on the coated activator granules.

8. The process as claimed in one or more of claims 1 to 7, wherein the grain size of the coated bleach activator granules is from 0.1 to 2.0 mm, preferably from 0.2 to 1.0 mm and, with particular preference, from 0.3 to 0.8 mm.
9. The process as claimed in one or more of claims 1 to 8, wherein the activator base granules contain up to 20% by weight, based on the weight of the activator base granules, of one or more additives selected from the group consisting of inorganic acids, organic acids, complexing agents, ketones and metal complexes.

Revendications

1. Procédé de production d'un activateur de blanchiment sous forme de granulés enrobés, **caractérisé en ce que** l'on enrobe un granulé d'activateur de blanchiment avec une substance de revêtement dans un lit fluidisé mécaniquement induit et **en ce qu'on** étuve en même temps de 30 à 100 °C, cependant à une température égale ou inférieure à la température de fusion ou de ramollissement de la substance de revêtement, pendant une durée de 1 à 180 minutes.
2. Procédé selon la revendication 1, **caractérisé en ce que** le granulé de base de l'activateur présente un point de fusion de plus de 100 °C.
3. Procédé selon la revendication 1 ou 2, **caractérisé en ce que** la substance de revêtement a un point de ramollissement ou de fusion dans la plage de 30 à 100 °C.
4. Procédé selon une ou plusieurs des revendications 1 à 3, **caractérisé en ce qu'on** utilise comme activateurs de blanchiment des amines N-acylées, des amides, des lactames, des acyloxybenzène-sulfonates, des sucres acylés, des carboxylates activés, des anhydrides d'acide carboxylique, des lactones, des acylals, des oxamides et/ou des nitriles, qui peuvent contenir un groupe ammonium quaternaire.
5. Procédé selon une ou plusieurs des revendications 1 à 4, **caractérisé en ce qu'on** utilise comme substances de revêtement des acides gras, des alcools gras, des polyalkylène glycols, des agents tensio-actifs non ioniques, des agents tensio-actifs anioniques, des polymères, des cires et/ou des silicones.
6. Procédé selon une ou plusieurs des revendications 1 à 5, **caractérisé en ce que** la substance de revêtement contient des polymères, des substances organiques et/ou des substances inorganiques sous forme dissoute ou en suspension.
7. Procédé selon une ou plusieurs des revendications 1 à 6, **caractérisé en ce que** la teneur en substance de revêtement est de 1 à 30 % en poids, de préférence de 5 à 15 % en poids, par rapport au granulé d'activateur revêtu.
8. Procédé selon une ou plusieurs des revendications 1 à 7, **caractérisé en ce que** la taille de grains du granulé d'activateur de blanchiment revêtu est de 0,1 à 2,0 mm, de préférence de 0,2 à 1,0 mm et de manière particulièrement préférée de 0,3 à 0,8 mm.
9. Procédé selon une ou plusieurs des revendications 1 à 8, **caractérisé en ce que** le granulé d'activateur contient jusqu'à 20 % en poids, par rapport au poids du granulé de base de l'activateur, d'un ou de plusieurs additifs choisis dans le groupe constitué des acides inorganiques, des acides organiques, des agents complexants, des cétones et des complexes des métaux.