

(19)



(11)

EP 1 451 283 B1

(12)

EUROPÄISCHE PATENTSCHRIFT

(45) Veröffentlichungstag und Bekanntmachung des Hinweises auf die Patenterteilung:
03.01.2007 Patentblatt 2007/01

(51) Int Cl.:
C11D 3/39 (2006.01) C11D 11/02 (2006.01)

(21) Anmeldenummer: **02787771.1**

(86) Internationale Anmeldenummer:
PCT/EP2002/013126

(22) Anmeldetag: **22.11.2002**

(87) Internationale Veröffentlichungsnummer:
WO 2003/048289 (12.06.2003 Gazette 2003/24)

(54) VERFAHREN ZUR HERSTELLUNG VON BLEICHAKTIVATORGRANULATEN

METHOD FOR PRODUCING BLEACH ACTIVATOR GRANULES

PROCEDE DE PRODUCTION DE GRANULES ACTIVATEURS DE BLANCHIMENT

(84) Benannte Vertragsstaaten:
**AT BE BG CH CY CZ DE DK EE ES FI FR GB GR
IE IT LI LU MC NL PT SE SK TR**

(30) Priorität: **04.12.2001 DE 10159386**

(43) Veröffentlichungstag der Anmeldung:
01.09.2004 Patentblatt 2004/36

(73) Patentinhaber: **Henkel Kommanditgesellschaft
auf Aktien
40589 Düsseldorf (DE)**

(72) Erfinder:
• **ASSMANN, Georg
41363 Jüchen (DE)**

- **BLOCHWITZ, Olaf, Joachim
39307 Genthin (DE)**
- **SPECKMANN, Horst-Dieter
40764 Langenfeld (DE)**
- **POETHKOW, Jörg
41468 Neuss (DE)**
- **MIDDELHAUVE, Birgit
40789 Monheim (DE)**
- **BLASEY, Gerhard
40599 Düsseldorf (DE)**

(56) Entgegenhaltungen:
**EP-A- 0 985 728 WO-A-00/50556
WO-A-98/23531 DE-A- 4 129 074**

EP 1 451 283 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] Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung bleichaktivatorhaltiger Granulate aus einer wasserhaltigen Bleichaktivator-Zubereitungsform durch Granulieren und gleichzeitiges Trocknen in einer Wirbelschicht und anschließendes Verfestigen des Primärgranulats durch Behandeln mit einer wäßrigen Polymer- und/oder Phosphonatlösung ebenfalls in einer Wirbelschicht.

[0002] Wasch- und Reinigungsmittel enthalten neben den für den Waschprozess unverzichtbaren Inhaltsstoffen wie Tensiden und Buildermaterialien in der Regel weitere Bestandteile, die man unter dem Begriff Waschhilfsstoffe zusammenfassen kann und die so unterschiedliche Wirkstoffgruppen wie Schaumregulatoren, Vergrauungsinhibitoren, Bleichmittel und Farbübertragungsinhibitoren umfassen. Zu derartigen Hilfsstoffen gehören auch Substanzen, welche die Tensidleistung durch den oxidativen Abbau von auf dem Textil befindlichen Anschmutzungen oder solchen in der Flotte unterstützen. Gleiches gilt sinngemäß auch für Reinigungsmittel für harte Oberflächen. So werden anorganische Persauerstoffverbindungen, insbesondere Wasserstoffperoxid und feste Persauerstoffverbindungen, die sich in Wasser unter Freisetzung von Wasserstoffperoxid lösen, wie Natriumperborat und Natriumcarbonat-Perhydrat, seit langem als Oxidationsmittel zu Desinfektions- und Bleichzwecken verwendet. Die Oxidationswirkung dieser Substanzen hängt in verdünnten Lösungen stark von der Temperatur ab; so erzielt man beispielsweise mit H_2O_2 oder Natriumperborat in alkalischen Bleichflotten erst bei Temperaturen oberhalb von etwa 60°C eine ausreichend schnelle Bleiche verschmutzter Textilien. Bei niedrigeren Temperaturen kann die Oxidationswirkung der anorganischen Persauerstoffverbindungen durch Zusatz sogenannter Bleichaktivatoren verbessert werden, für die zahlreiche Vorschläge, vor allem aus den Stoffklassen der N- oder O-Acylverbindungen, beispielsweise mehrfach acylierte Alkylendiamine, insbesondere Tetraacetylthylendiamin, acylierte Glykolorile, insbesondere Tetraacetylglykoloril, N-acylierte Hydantoine, Hydrazide, Triazole, Hydrotriazine, Urazole, Diketopiperazine, Sulfurylamide und Cyanurate, außerdem Carbonsäureanhydride, insbesondere Phthalsäureanhydrid, Carbonsäureester, insbesondere Natrium-nonanoyloxy-benzolsulfonat, Natrium-isononoyloxy-benzolsulfonat und acylierte Zuckerderivate, wie Pentaacetylglukose, in der Literatur bekannt geworden sind. Durch Zusatz dieser Substanzen kann die Bleichwirkung wäßriger Peroxidflotten so weit gesteigert werden, daß bereits bei Temperaturen unterhalb 60°C im wesentlichen die gleichen Wirkungen wie mit der Peroxidflotte allein bei 95°C eintreten.

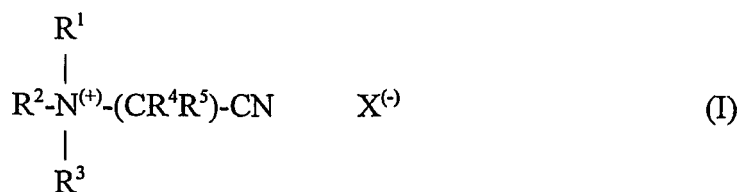
[0003] Aus der europäischen Patentanmeldung EP 0 464 880 sind bleichverstärkende kationische Nitrile der allgemeinen Formel $\text{R}^1\text{R}^2\text{R}^3\text{N}^+\text{-CR}_1\text{R}_2\text{-CN X}^-$ bekannt, in der R_1 und R_2 Wasserstoff oder ein Substituent mit mindestens einem C-Atom, R^1 eine C_{1-24} -Alkyl-, Alkenyl- oder Alkylethergruppe oder eine Gruppe $\text{-CR}_1\text{R}_2\text{-CN}$, und R^2 sowie R^3 jeweils eine C_{1-24} -Alkyl- oder Hydroxyalkylgruppe ist und das Gegenanion X^- ein organisches Sulfonat, ein organisches Sulfat oder ein Carboxylat ist.

[0004] Aus der internationalen Patentanmeldung WO 98/23719 ist bekannt, daß Verbindungen der allgemeinen Formel $\text{R}^1\text{R}^2\text{R}^3\text{N}^+\text{CH}_2\text{CN X}^-$, in denen R^1 , R^2 und R^3 unabhängig voneinander eine Alkyl-, Alkenyl- oder Arylgruppe mit 1 bis 18 C-Atomen ist, wobei die Gruppen R^2 und R^3 auch Teil eines das N-Atom und gegebenenfalls weitere Heteroratome einschließenden Heterocyclusses sein können, und X ein ladungsausgleichendes Anion ist, als Aktivatoren für insbesondere anorganische Persauerstoffverbindungen in wäßrigen Reinigungslösungen für Geschirr verwendet werden können. Dadurch erhält man eine Verbesserung der Oxidations- und Bleichwirkung insbesondere anorganischer Persauerstoffverbindungen bei niedrigen Temperaturen unterhalb von 80°C , insbesondere im Temperaturbereich von ca. 15°C bis 55°C . Zumindest einige dieser kationischen Nitrile fallen allerdings im Rahmen ihrer Herstellung in flüssiger Form, zum Beispiel als insbesondere wäßrige Lösung, an und lassen sich nur unter erheblichen Verlusten aus dieser in den reinen Feststoff überführen, so daß ihr Einsatz in festen, beispielsweise teilchenförmigen Mitteln Schwierigkeiten bereitet. Außerdem sind kationische Nitrile insbesondere in Kombination mit weiteren Inhaltsstoffen von Wasch- und Reinigungsmitteln normalerweise wenig lagerstabil und insbesondere empfindlich gegenüber Feuchtigkeit.

[0005] Aus der internationalen Patentanmeldung WO 00/50556 ist die Herstellung fester Zubereitungen, die kationisches Nitril und festes Trägermaterial enthalten, durch ein Vakuum-Dampftrocknungsverfahren in einem Mischer bekannt. Obwohl man mit diesem Verfahren zu gut geeigneten Bleichaktivatorgranulaten gelangt, ist man dennoch bestrebt, ein möglichst einfaches alternatives Herstellverfahren zu entwickeln.

[0006] Aufgabe der Erfindung war daher, ein Herstellverfahren zur Verfügung zu stellen, mit dem wäßrige Zubereitungen, die ein kationisches Nitril enthalten, in teilchenförmige Zubereitungen überführt werden können, so daß sich die bleichaktivierende Wirksubstanz des kationischen Nitrils möglichst ohne Verlust in feste Wasch- und Reinigungsmittel einarbeiten läßt. Es wurde nun gefunden, daß die Herstellung solcher Zubereitungen durch ein Wirbelschicht-Granulationsverfahren möglich ist. Auf diese Weise lassen sich Trocknung und Granulation in einfacher Weise in einer Vorrichtung durchführen, wobei die Herstellung von Granulaten mit besonders hohem Gehalt an kationischem Nitril leicht möglich ist.

[0007] Gegenstand der Erfindung ist ein Verfahren zur Herstellung einer teilchenförmigen Zubereitung, enthaltend eine Verbindung nach Formel (I),



in der R¹ für -H, -CH₃, einen C₂₋₂₄-Alkyl- oder -Alkenylrest, einen substituierten C₂₋₂₄-Alkyl- oder -Alkenylrest mit mindestens einem Substituenten aus der Gruppe -Cl, -Br, -OH, -NH₂, -CN, einen Alkyl- oder Alkenylrest mit einer C₁₋₂₄-Alkylgruppe, oder für einen substituierten Alkyl- oder Alkenylrest mit einer C₁₋₂₄-Alkylgruppe und mindestens einem weiteren Substituenten am aromatischen Ring steht, R² und R³ unabhängig voneinander ausgewählt sind aus -CH₂-CN, -CH₃, -CH₂-CH₃, -CH₂-CH₂-CH₃, -CH(CH₃)-CH₃, -CH₂-OH, -CH₂-CH₂-OH, -CH(OH)-CH₃, -CH₂-CH₂-CH₂-OH, -CH₂-CH(OH)-CH₃, -CH(OH)-CH₂-CH₃, -(CH₂CH₂-O)_nH mit n = 1, 2, 3, 4, 5 oder 6, R⁴ und R⁵ unabhängig voneinander eine voranstehend für R¹, R² oder R³ angegebene Bedeutung haben und X ein ladungsausgleichendes Anion ist, gekennzeichnet durch die Schritte

- a) Ansatz einer wäßrigen Lösung, enthaltend kationisches Nitril und gegebenenfalls Alkalicumolsulfonat, insbesondere Natriumcumolsulfonat,
- b) gegebenenfalls Einstellen der Lösung auf einen sauren pH-Wert, insbesondere durch Zugabe von Schwefelsäure und/oder Zitronensäure
- c) Verdüsung und Trocknung der Lösung in einer Wirbelschichtapparatur,
- d) gegebenenfalls Abpuderung des so erhaltenen Primärgranulats unter Einsatz von Kieselsäure, Zeolith und/oder Na-Cumolsulfonat in der Wirbelschicht,
- e) Verfestigung des gegebenenfalls abgepuderten Primärgranulats durch anschließendes Besprühen mit einer wäßrigen Verfestigerlösung, die als Verfestigungswirkstoff polymeres Polycarboxylat und/oder Alkaliphosphonat enthält, bei gleichzeitiger Trocknung in der gleichen oder gegebenenfalls einer nachgeschalteten zweiten Wirbelschichtapparatur,
- f) Austrag der Granulate aus der Wirbelschichtapparatur und gegebenenfalls Trennung der Granulate in Gutkorn und Grob-/Feinkorn, insbesondere durch Sieben,
- g) gegebenenfalls Rückführung von Feinkorn und/oder aufgemahlenem Grobkorn in die Wirbelschicht in Schritt c),
- h) gegebenenfalls Rückführung von Feinkorn und/oder aufgemahlenem Grobkorn in den Abpuderungsschritt d).

[0008] Das so erhaltene Bleichaktivatorgranulat beziehungsweise der Gutkornanteil daran weist vorzugsweise mittlere Teilchendurchmesser im Bereich von 0,2 mm bis 2,5 mm, insbesondere im Bereich von 0,4 mm bis 2,0 mm auf. Sein Schüttgewicht liegt vorzugsweise im Bereich von 300 g/l bis 1000 g/l, insbesondere im Bereich von 400 g/l bis 800 g/l. Der Anteil an Verbindung gemäß Formel (I) liegt vorzugsweise im Bereich von 10 Gew.-% bis 90 Gew.-%, insbesondere von 15 Gew.-% bis 50 Gew.-%. Es wird vorzugsweise zur Herstellung teilchenförmiger Wasch- oder Reinigungsmittel verwendet.

[0009] Im Rahmen des erfindungsgemäßen Verfahrens geht man vorzugsweise von einer wäßrigen Lösung der Verbindung gemäß Formel (I), wie sie bei deren Herstellung anfällt, aus. In dieser beträgt die Konzentration an Verbindung gemäß Formel (I) vorzugsweise 10 Gew.-% bis 90 Gew.-%, insbesondere von 15 Gew.-% bis 50 Gew.-%. Man vermischt sie gegebenenfalls mit Alkalicumolsulfonat, welches als Feststoff oder als wäßrige Lösung eingesetzt werden kann und vorzugsweise in Mengenverhältnissen (Verbindung gemäß Formel (I) zu Alkalicumolsulfonat) von 10:1 bis 1:5, insbesondere von 2:1 bis 1:2 zum Einsatz kommt, stellt den pH-Wert durch Zugabe systemverträglicher Säure, beispielsweise Schwefelsäure und/oder Zitronensäure, auf einen sauren Wert ein, falls ein solcher nicht bereits vorliegt, und versprüht die Lösung in einem Wirbelschichtapparat oberhalb eines mit Durchtrittsöffnungen für das Wirbelgas, insbesondere Wirbelluft, versehenen Anströmbodens, wodurch ihr Wasser entzogen wird und sich Granulate bilden. In einem erfindungsgemäßen Verfahren einsetzbare Wirbelschichtvorrichtungen sind beispielsweise aus der europäischen Patentschrift EP 0 603 207 B1 oder der deutschen Patentanmeldung DE 197 50 424 bekannt. Zur verbesserten Vermeidung des Durchfallens der Granulate durch die im Anströmboden befindlichen Durchtrittsöffnungen, wodurch sie in Kontakt mit Oberflächen relativ hoher Temperatur kämen, können die Durchtrittsöffnungen von einem Gitternetz, insbesondere mit Maschenweiten kleiner als 600 µm, bedeckt sein. Dabei kann das Gitternetz innerhalb oder oberhalb der Durchtrittsöffnungen angeordnet sein. Vorzugsweise liegt das Gitternetz jedoch unmittelbar unterhalb der Durchtrittsöffnungen des Anströmbodens, wie das im Prinzip aus der deutschen Patentanmeldung DE 197 50 424 bekannt ist. In einer praktischen Ausführungsform kann auf die Unterseite eines an sich bekannten Anströmbodens eine Metall-Gaze mit der entsprechenden Maschenweite aufgesintert oder auf andere Weise befestigt sein. Die Metall-Gaze besteht vorzugs-

weise aus dem gleichen Material wie der Anströmboden, insbesondere aus Edelstahl. Mit dem feinmaschigen Gitternetz wird ein Durchfallen von Partikeln insbesondere bei einem unplanmäßigen Stillstand der Granulationsanlage, aber auch insbesondere im Falle besonders schwerer Partikel mit Schüttgewichten um 1000 g/l auch während des Betriebes, verhindert. Vorzugsweise liegt die Maschenweite des genannten Gitternetzes zwischen 200 und 400 μ m. Von Vorteil ist es außerdem, wenn der eingesetzte Anströmboden einen Druckverlust von höchstens 10 mbar und insbesondere höchstens 6 mbar hat.

[0010] Um die Rieselfähigkeit des so erhaltenen Primärgranulats zu verbessern kann es anschließend an den Granulationsschritt mit feinteiligem Material, ausgewählt aus Kieselsäure, Zeolith und/oder Na-Cumolsulfonat, abgepulvert werden.

[0011] Anschließend wird das gegebenenfalls abgepulverte Primärgranulat, gegebenenfalls nach Überführen in einen zweiten Wirbelschichtapparat ("Verfestigungsapparat"), der baugleich mit dem zuvor verwendeten Wirbelschichtapparat sein kann, mit einer wässrigen Verfestigerlösung besprüht. Als Verfestigerwirkstoff kommen polymere Polycarboxylate, insbesondere Polymerisationsprodukte von Acrylsäure, Methacrylsäure oder Maleinsäure, oder Copolymerisate aus mindestens zweien von diesen, in Frage, die in vollständig oder zumindest teilweise neutralisierter Form, insbesondere in Form der Alkalisalze, eingesetzt werden. Alternativ oder zusätzlich zu polymerem Polycarboxylat kann Alkaliphosphonat zum Einsatz kommen. In dem genannten Alkalisalzen ist Natrium das jeweils bevorzugte Alkalimetall. Bevorzugt ist die Einstellung der Verfestigungsflüssigkeit auf eine möglichst niedrige Viskosität zur guten Tropfenverteilung bei der Verdüsung im Verfestigungsapparat bei gleichzeitiger Trocknung.

[0012] Schließlich wird das Granulat in im Prinzip bekannter Weise aus der Wirbelschicht ausgetragen und gegebenenfalls nach der Teilchengröße klassiert, wobei unerwünscht kleine Teilchen (Feinkorn) und unerwünscht große Teilchen (Grobkorn) nach einem Mahlschritt in den Prozeß zurückgeführt werden können. Die Rückführung kann dabei gewünschtenfalls in den Granulationsschritt oder den Abpuderungsschritt oder in beide Schritte erfolgen. In einer besonderen Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens kann das klassierte Gutkorn erneut in eine Wirbelschichtapparatur eingebracht und auf es Verfestigerlösung aufgesprüht werden, um die Produkteigenschaften des Granulats falls nötig noch weiter zu verbessern.

[0013] Die Herstellung von Verbindungen gemäß Formel I kann nach bekannten Verfahren oder in Anlehnung an diese erfolgen, wie sie zum Beispiel in der genannten Patentliteratur oder von Abraham in Progr. Phys. Org. Chem. 11 (1974), S. 1ff, oder von Arnett in J. Am. Chem. Soc. 102 (1980), S. 5892ff. veröffentlicht worden sind.

[0014] Bevorzugt ist der Einsatz von Verbindungen gemäß Formel I, in denen R¹, R² und R³ gleich sind. Unter diesen sind solche Verbindungen bevorzugt, in denen die genannten Reste Methylgruppen bedeuten. Andererseits sind auch solche Verbindungen bevorzugt, bei denen mindestens 1 oder 2 der genannten Reste Methylgruppen sind und der andere beziehungsweise jeweils die anderen Reste mehrere C-Atome aufweisen.

[0015] Zu den Anionen X⁻ gehören insbesondere die Halogenide wie Chlorid, Fluorid, Iodid und Bromid, Nitrat, Hydroxid, Phosphat, Hydrogenphosphat, Dihydrogenphosphat, Pyrophosphat, Metaphosphat, Hexafluorophosphat, Carbonat, Hydrogencarbonat, Sulfat, Hydrogensulfat, C₁₋₂₀-Alkylsulfat, C₁₋₂₀-Alkylsulfonat, gegebenenfalls C₁₋₁₈-alkylsubstituiertes Arylsulfonat, Chlorat, Perchlorat und/oder die Anionen von C₁₋₂₄-Carbonsäuren wie Formiat, Acetat, Laurat, Benzoat oder Citrat, allein oder in beliebigen Mischungen. Bevorzugt sind Verbindungen gemäß Formel I, in denen X⁻ Chlorid, Sulfat, Hydrogensulfat, Ethosulfat, C_{12/18}-, C_{12/16}- oder C_{13/15}-Alkylsulfat, Laurylsulfat, Dodecylbenzolsulfonat, Toluolsulfonat, Cumolsulfonat, Xylolsulfonat oder Methosulfat oder Mischungen aus diesen ist. Unter Toluolsulfonat beziehungsweise Cumolsulfonat werden dabei das Anion des *ortho*-, *meta*- oder *para*-Isomeren der Methylbenzolsulfonsäure beziehungsweise Isopropylbenzolsulfonsäure und beliebige Mischungen aus diesen verstanden. *Para*-Isopropylbenzolsulfonsäure ist besonders bevorzugt.

[0016] Ein nach dem erfindungsgemäßen Verfahren hergestelltes Granulat ist lagerstabil, gut rieselfähig und von ausreichender Kornstabilität, um in gebräuchlicher Weise mit anderen teilchenförmigen Bestandteilen von Wasch- oder Reinigungsmitteln vermischt werden zu können. Die bleichaktivierende Wirkung der Verbindung gemäß Formel (I) wird durch das Verfahren nicht wesentlich beeinträchtigt. Nach dem erfindungsgemäßen Verfahren hergestellte Granulate werden in insbesondere teilchenförmigen Wasch- oder Reinigungsmitteln vorzugsweise in solchen Mengen eingesetzt, daß diese Mittel Gehalte von 0,1 Gew.-% bis 10 Gew.-%, insbesondere von 0,2 Gew.-% bis 7 Gew.-% an Bleichaktivator gemäß Formel (I) aufweisen.

Beispiele

Beispiel 1

[0017] In einer Wirbelschichtapparatur (Glatt® AGT 400 mit 40 cm Durchmesser) wurden bei 400 m³/h Zuluftstrom, einer Zulufttemperatur von 95 °C und einer Ablufttemperatur von 55 °C aus einer homogenen wässrigen Lösung von Trimethylammoniumacetonitrilmethosulfat und Na-Cumolsulfonat (Massenverhältnis 1:1, Trockensubstanzanteil 30 %) bei einem Durchsatz der Lösung von 3 kg/h innerhalb von 5 h ein Granulat hergestellt, das noch sehr klebrig war. Die

Klebrigkeit konnte durch eine nochmalige Granulation mit einer 20 %-igen wäßrigen Lösung von polymerem Polycarboxylat (Sokalan® CP45, Hersteller BASF) bei gleichen Bedingungen bezüglich Zuluftstrom, Zulufttemperatur und Ablufttemperatur beseitigt werden. Der Polymeranteil im dem so erhaltenen Granulat betrug 5 Gew.-%. Die Korngröße der Granulate lag im Bereich von 0,4 mm bis 2,0 mm, das Schüttgewicht betrug 700 g/l. Anschließend wurde das Granulat gesiebt und der Anteil mit Korngrößen von zwischen 0,8 und 1,6 mm mit den anderen Waschmittelkomponenten einer Waschmittelrezeptur vermischt. Das fertige Waschmittel konnte ohne Verklumpung eingesetzt werden.

Beispiel 2

[0018] In einer Wirbelschichtapparatur mit 1,8 m Durchmesser (Glatt® AGT 1800) wurde ein Primärgranulat aus einer 40 %-igen wäßrigen Lösung des in Beispiel 1 eingesetzten kationischen Nitrils unter Abpuderung mit Na-Cumolsulfonat - Pulver hergestellt. Die Zuluftmenge lag bei 21000 m³/h, die Zulufttemperatur betrug 145 °C. Die Ablufttemperatur wurde auf 65°C durch die Wasserverdampfung der Lösung eingestellt. Nach 1 h war die im Batch betriebene Wirbelschicht so voll, daß die Granulation beendet wurde. Die Verfestigung wurde mit der in Beispiel 1 eingesetzten 20 %igen Polymerlösung bei 110 °C Zuluft durchgeführt. Der Polymergehalt im fertigen Granulat lag bei 10 Gew.-%. Das erhaltene Granulat wurde zwischen 0,8 und 1,6 mm abgesiebt. Das Schüttgewicht lag bei 730 g/l.

[0019] Das fertige Granulat wurde mit üblichen teilchenförmigen Waschmittelkomponenten zu einem teilchenförmigen Waschmittel aufbereitet.

Beispiel 3

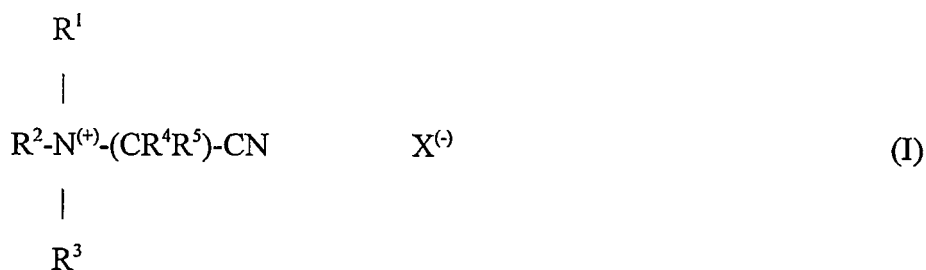
[0020] In einer Wirbelschichtapparatur mit 1,8 m Durchmesser (Glatt® AGT 1800) wurde ein Primärgranulat aus einer 40 %-igen wäßrigen Lösung des in Beispiel 1 eingesetzten kationischen Nitrils unter Abpuderung mit Kieselsäure-Pulver (Thixosil® 38A) hergestellt. Die Zuluftmenge lag bei 20000 m³/h, die Zulufttemperatur betrug 140 °C. Die Ablufttemperatur wurde auf 65°C durch die Wasserverdampfung der Lösung eingestellt. Nach 1 h war die im Batch betriebene Wirbelschicht so voll, daß die Granulation beendet wurde. Die Verfestigung wurde mit der in Beispiel 1 eingesetzten 20 %igen Polymerlösung bei 110 °C Zuluft durchgeführt. Der Polymergehalt im fertigen Granulat lag bei 7 Gew.-%. Das erhaltene Granulat wurde zwischen 0,8 und 1,6 mm abgesiebt. Das Schüttgewicht lag bei 710 g/l.

Beispiel 4

[0021] Das gemäß Beispiel 2 erhaltene Granulat wurde erneut in die Wirbelschichtapparatur eingeführt und dort bei 130 °C Zulufttemperatur und 65 °C Ablufttemperatur mit der zuvor bereits eingesetzten 20 %-igen Polymerlösung von der Seite bedüst, so daß ein 20 gewichtsprozentiges Coating entstand. Ebenso wurde das gemäß Beispiel 3 erhaltene Granulat erneut in die Wirbelschichtapparatur eingeführt und dort bei 130 °C Zulufttemperatur und 65 °C Ablufttemperatur mit der 20 %-igen Polymerlösung von der Seite bedüst, so daß ein 10 gewichtsprozentiges Coating entstand.

Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung einer teilchenförmigen Zubereitung, enthaltend eine Verbindung nach Formel (I),



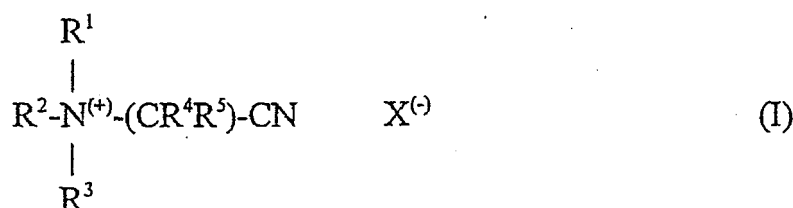
in der R¹ für -H, -CH₃, einen C₂₋₂₄-Alkyl- oder -Alkenylrest, einen substituierten C₂₋₂₄-Alkyl- oder -Alkenylrest mit mindestens einem Substituenten aus der Gruppe -Cl, -Br, -OH, -NH₂, -CN, einen Alkyl- oder Alkenylarylrest mit einer C₁₋₂₄-Alkylgruppe, oder für einen substituierten Alkyl- oder Alkenylarylrest mit einer C₁₋₂₄-Alkylgruppe und mindestens einem weiteren Substituenten am aromatischen Ring steht, R² und R³ unabhängig voneinander ausgewählt sind aus -CH₂-CN, -CH₃, -CH₂-CH₃, -CH₂-CH₂-CH₃, -CH(CH₃)-CH₃, -CH₂-OH, -CH₂-CH₂-OH, -CH

(OH)-CH₃, -CH₂-CH₂-CH₂-OH, -CH₂-CH(OH)-CH₃, -CH(OH)-CH₂-CH₃, -(CH₂CH₂-O)_nH mit n = 1, 2, 3, 4, 5 oder 6, R⁴ und R⁵ unabhängig voneinander eine voranstehend für R¹, R² oder R³ angegebene Bedeutung haben und X ein ladungsausgleichendes Anion ist, **gekennzeichnet durch** die Schritte

- a) Ansatz einer wäßrigen Lösung, enthaltend kationisches Nitril und gegebenenfalls Alkalicumolsulfonat, insbesondere Natriumcumolsulfonat,
 - b) gegebenenfalls Einstellen der Lösung auf einen sauren pH-Wert, insbesondere durch Zugabe von Schwefelsäure und/oder Zitronensäure,
 - c) Verdüsung und Trocknung der Lösung in einer Wirbelschichtapparatur,
 - d) gegebenenfalls Abpuderung des so erhaltenen Primärgranulats unter Einsatz von Kieselsäure, Zeolith und/oder Na-Cumolsulfonat in der Wirbelschicht,
 - e) Verfestigung des gegebenenfalls abgepuderten Primärgranulats **durch** anschließendes Besprühen mit einer wäßrigen Verfestigerlösung, die als Verfestigungswirkstoff polymeres Polycarboxylat und/oder Alkaliphosphonat enthält, bei gleichzeitiger Trocknung in der gleichen oder gegebenenfalls einer nachgeschalteten zweiten Wirbelschichtapparatur,
 - f) Austrag der Granulate aus der Wirbelschichtapparatur und gegebenenfalls Trennung der Granulate in Gutkorn und Grob-/Feinkorn, insbesondere **durch** Sieben,
 - g) gegebenenfalls Rückführung von Feinkorn und/oder aufgemahlenem Grobkorn in die Wirbelschicht in Schritt c),
 - h) gegebenenfalls Rückführung von Feinkorn und/oder aufgemahlenem Grobkorn in den Abpuderungsschritt d).
2. Verfahren nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet, daß** man von einer wäßrigen Lösung der Verbindung gemäß Formel (I), in der die Konzentration 10 Gew.-% bis 90 Gew.-%, insbesondere von 15 Gew.-% bis 50 Gew.-% beträgt, ausgeht.
3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, **dadurch gekennzeichnet, daß** man als Verfestigerwirkstoff Polymerisationsprodukt von Acrylsäure, Methacrylsäure oder Maleinsäure, oder Copolymerisate aus mindestens zweien von diesen, in vollständig oder zumindest teilweise neutralisierter Form, insbesondere in Form der Alkalisalze, und/oder Alkaliphosphonat einsetzt.
4. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 3, **dadurch gekennzeichnet, daß** man eine Verbindung gemäß Formel I, in der R¹, R² und R³ gleich sind und insbesondere Methylgruppen bedeuten, einsetzt.
5. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 4, **dadurch gekennzeichnet, daß** man eine Verbindung gemäß Formel I einsetzt, in der das Anion X- Halogenid wie Chlorid, Fluorid, Iodid und Bromid, Nitrat, Hydroxid, Phosphat, Hydrogenphosphat, Dihydrogenphosphat, Pyrophosphat, Metaphosphat, Hexafluorophosphat, Carbonat, Hydrogencarbonat, Sulfat, Hydrogensulfat, C₁₋₂₀-Alkylsulfat, C₁₋₂₀-Alkylsulfonat, gegebenenfalls C₁₋₁₈-alkylsubstituiertes Arylsulfonat, Chlorat, Perchlorat und/oder ein Anion von C₁₋₂₄-Carbonsäure wie Formiat, Acetat, Laurat, Benzoat oder Citrat, allein oder in beliebigen Mischungen, ist.
6. Verfahren nach Anspruch 5, **dadurch gekennzeichnet, daß** man eine Verbindung gemäß Formel I einsetzt, in der das Anion X- Chlorid, Sulfat, Hydrogensulfat, Methosulfat Ethosulfat, C_{12/18}-, C_{12/16}- oder C_{13/15}-Alkylsulfat, Laurylsulfat, Dodecylbenzolsulfonat, Toluolsulfonat, Cumolsulfonat, Xylolsulfonat oder Mischungen aus diesen ist.
7. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 6, **dadurch gekennzeichnet, daß** die teilchenförmige Zubereitung einen mittleren Teilchendurchmesser im Bereich von 0,2 mm bis 2,5 mm, insbesondere im Bereich von 0,4 mm bis 2,0 mm aufweist.
8. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 7, **dadurch gekennzeichnet, daß** das Schüttgewicht der teilchenförmigen Zubereitung im Bereich von 300 g/l bis 1000 g/l, insbesondere im Bereich von 400 g/l bis 800 g/l liegt.
9. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 8, **dadurch gekennzeichnet, daß** der Anteil an Verbindung gemäß Formel (I) in der teilchenförmigen Zubereitung im Bereich von 10 Gew.-% bis 90 Gew.-%, insbesondere von 15 Gew.-% bis 50 Gew.-% liegt.

Claims

1. A method for producing a particulate preparation comprising a compound according to formula (I),



in which R^1 is -H, -CH₃, a C₂₋₂₄-alkyl or -alkenyl radical, a substituted C₂₋₂₄-alkyl or -alkenyl radical with at least one substituent from the group -Cl, -Br, -OH, -NH₂, -CN, an alkyl or alkenylaryl radical with a C₁₋₂₄-alkyl group, or is a substituted alkyl or alkenylaryl radical with a C₁₋₂₄-alkyl group and at least one further substituent on the aromatic ring, R^2 and R^3 , independently of one another, are chosen from -CH₂-CN, -CH₃, -CH₂-CH₃, -CH₂-CH₂-CH₃, -CH(CH₃)-CH₃, -CH₂-OH, -CH₂-CH₂-OH, -CH(OH)-CH₃, -CH₂-CH₂-CH₂-OH, -CH₂-CH(OH)-CH₃, -CH(OH)-CH₂-CH₃, -(CH₂CH₂-O)_nH where n = 1, 2, 3, 4, 5 or 6, R_4 and R_5 , independently of one another, have a meaning given above for R^1 , R^2 or R^3 , and X is a charge-balancing anion, **characterized by** the steps

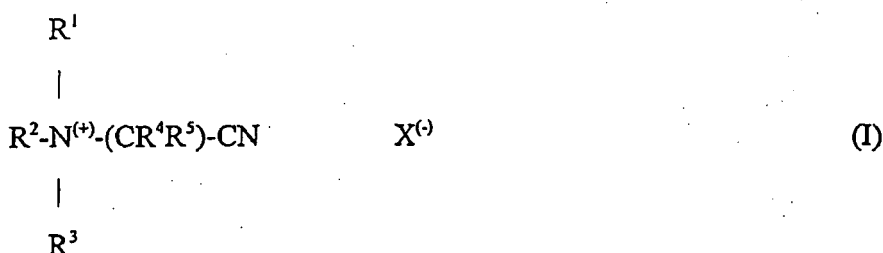
- a) preparation of an aqueous solution comprising cationic nitrile and optionally alkali metal cumenesulfonate, in particular sodium cumenesulfonate,
 - b) optional adjustment of the solution to an acidic pH, in particular by adding sulfuric acid and/or citric acid,
 - c) atomization and drying of the solution in a fluidized-bed apparatus,
 - d) optional powdering of the resulting primary granules using silica, zeolite and/or Na cumenesulfonate in the fluidized bed,
 - e) consolidation of the optionally powdered primary granules by subsequent spraying with an aqueous consolidation solution, which comprises polymeric polycarboxylate and/or alkali metal phosphonate as consolidation active ingredient, with simultaneous drying in the same or optionally a downstream second fluidized-bed apparatus,
 - f) discharge of the granules from the fluidized-bed apparatus and optional separation of the granules into acceptable granules and coarse/fine granules, in particular by sieving,
 - g) optional return of fine granules and/or ground coarse granules into the fluidized bed in step c),
 - h) optional return of fine granules and/or ground coarse granules into the powdering step d).
2. The method as claimed in claim 1, **characterized in that** the method starts from an aqueous solution of the compound according to formula (I) in which the concentration is 10% by weight to 90% by weight, in particular from 15% by weight to 50% by weight.
3. The method as claimed in claim 1 or 2, **characterized in that** the consolidation active ingredient used is the polymerization product of acrylic acid, methacrylic acid or maleic acid, or copolymers of at least two of these, in completely or at least partially neutralized form, in particular in the form of the alkali metal salts, and/or alkali metal phosphonate.
4. The method as claimed in any of claims 1 to 3, **characterized in that** a compound according to formula I is used in which R^1 , R^2 and R^3 are identical and, in particular, are methyl groups.
5. The method as claimed in any of claims 1 to 4, **characterized in that** a compound according to formula I is used in which the anion X^- is halide, such as chloride, fluoride, iodide and bromide, nitrate, hydroxide, phosphate, hydrogenphosphate, dihydrogenphosphate, pyrophosphate, metaphosphate, hexafluorophosphate, carbonate, hydrogencarbonate, sulfate, hydrogensulfate, C₁₋₂₀-alkyl sulfate, C₁₋₂₀-alkylsulfonate, optionally C₁₋₁₈-alkylsubstituted arylsulfonate, chlorate, perchlorate and/or an anion of C₁₋₂₄-carboxylic acid, such as formate, acetate, laurate, benzoate or citrate, alone or in any mixtures.
6. The method as claimed in claim 5, **characterized in that** a compound according to formula I is used in which the anion X^- is chloride, sulfate, hydrogensulfate, methosulfate ethosulfate, C_{12/18}-, C_{12/16}- or C_{13/15}-alkyl sulfate, lauryl

sulfate, dodecylbenzenesulfonate, toluenesulfonate, cumenesulfonate, xylenesulfonate or mixtures thereof.

7. The method as claimed in any of claims 1 to 6, **characterized in that** the particulate preparation has an average particle diameter in the range from 0.2 mm to 2.5 mm, in particular in the range from 0.4 mm to 2.0 mm.
8. The method as claimed in any of claims 1 to 7, **characterized in that** the bulk density of the particulate preparation is in the range from 300 g/l to 1000 g/l, in particular in the range from 400 g/l to 800 g/l.
9. The method as claimed in any of claims 1 to 8, **characterized in that** the fraction of compound according to formula (I) in the particulate preparation is in the range from 10% by weight to 90% by weight, in particular from 15% by weight to 50% by weight.

Revendications

1. Procédé pour la préparation d'une composition en forme de particules, contenant un composé selon la formule (I),



dans laquelle R^1 représente -H, -CH₃, un radical alkyle ou alcényle en C₂ à C₂₄, un radical alkyle ou alcényle en C₂ à C₂₄ substitué par au moins un substituant du groupe -Cl, -Br, -OH, -NH₂, -CN, un radical alkylaryle ou alcénylaryle présentant un groupe alkyle en C₁ à C₂₄ ou un radical alkylaryle ou alcénylaryle substitué présentant un groupe alkyle en C₁ à C₂₄ et au moins un autre substituant sur le cycle aromatique, R^2 et R^3 sont choisis, indépendamment l'un de l'autre, parmi -CH₂-CN, -CH₃, -CH₂-CH₃, -CH₂-CH₂-CH₃, -CH(CH₃)-CH₃, -CH₂-OH, -CH₂-CH₂-OH, -CH(OH)-CH₃, -CH₂-CH₂-CH₂-OH, -CH₂-CH(OH)-CH₃, -CH(OH)-CH₂-CH₃, -(CH₂CH₂-O)_nH avec n = 1, 2, 3, 4, 5 ou 6, R^4 et R^5 présentent, indépendamment l'un de l'autre, une signification indiquée ci-dessus pour R^1 , R^2 ou R^3 et X est un anion compensant la charge, **caractérisé par** les étapes

- a) formation d'une solution aqueuse, contenant le nitrile cationique et le cas échéant du cumènesulfonate alcalin, en particulier le cumènesulfonate de sodium,
 - b) le cas échéant réglage de la solution à un pH acide, en particulier par addition d'acide sulfurique et/ou d'acide citrique,
 - c) évaporation et séchage de la solution dans un appareil à lit fluidisé,
 - d) le cas échéant saupoudrage du granulat primaire ainsi obtenu avec utilisation de silice, de zéolithe, et/ou de cumènesulfonate de sodium dans le lit fluidisé,
 - e) solidification du granulat primaire, le cas échéant saupoudré, par une aspersion consécutive avec une solution d'agent de solidification aqueux, qui contient comme substance active de solidification du polycarboxylate polymère et/ou du phosphonate alcalin avec séchage simultané dans le même appareillage à lit fluidisé ou le cas échéant dans un deuxième appareillage à lit fluidisé disposé en aval,
 - f) évacuation des granulats de l'appareillage à lit fluidisé et le cas échéant séparation des granulats en bons grains et grains gros/fins, en particulier par tamisage,
 - g) le cas échéant recyclage des grains fins et/ou des gros grains broyés dans le lit fluidisé dans l'étape c),
 - h) le cas échéant recyclage des grains fins et/ou des gros grains broyés dans l'étape de saupoudrage d).
2. Procédé selon la revendication 1, **caractérisé en ce qu'**on part d'une solution aqueuse du composé selon la formule (I), dans laquelle la concentration est de 10% en poids à 90% en poids, en particulier de 15% en poids à 50% en poids.
 3. Procédé selon la revendication 1 ou 2, **caractérisé en ce qu'**on utilise comme substance active de solidification un produit de polymérisation d'acide acrylique, d'acide méthacrylique ou d'acide maléique ou des copolymères d'au moins deux de ceux-ci, sous forme complètement ou du moins partiellement neutralisée, en particulier sous forme

des sels alcalins et/ou un phosphonate de métal alcalin.

4. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 3, **caractérisé en ce qu'on** utilise un composé selon la formule I, dans laquelle R^1 , R^2 et R^3 sont identiques et signifient en particulier des groupes méthyle.

5. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 4, **caractérisé en ce qu'on** utilise un composé selon la formule I, dans laquelle l'anion X^- représente un anion halogénure, tel que chlorure, fluorure, iodure et bromure, nitrate, hydroxyde, phosphate, hydrogénophosphate, dihydrogénophosphate, pyrophosphate, métaphosphate, hexafluorophosphate, carbonate, hydrogénocarbonate, sulfate, hydrogénosulfate, (alkyle en C_1 à C_{20})sulfate, (alkyle en C_1 à C_{20})sulfonate, arylsulfonate le cas échéant substitué par alkyle en C_1 à C_{18} , chlorate, perchlorate et/ou un anion d'un acide carboxylique en C_1 à C_{24} , tel qu'un anion formiate, acétate, laurate, benzoate ou citrate, seul ou dans des mélanges quelconques.

6. Procédé selon la revendication 5, **caractérisé en ce qu'on** utilise un composé selon la formule I, dans laquelle l'anion X^- représente un anion chlorure, sulfate, hydrogénosulfate, méthosulfate, éthosulfate, (alkyle en $C_{12/18}$, en $C_{12/16}$ ou en $C_{13/15}$)sulfate, laurylsulfate, dodécylbenzènesulfonate, toluènesulfonate, cumènesulfonate, xylènesulfonate ou des mélanges de ceux-ci.

7. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 6, **caractérisé en ce que** la composition sous forme de particules présente un diamètre moyen des particules dans la plage de 0,2 mm à 2,5 mm, en particulier dans la plage de 0,4 mm à 2,0 mm.

8. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 7, **caractérisé en ce que** la densité apparente de la composition en forme de particules se situe dans la plage de 300 g/l à 1 000 g/l, en particulier dans la plage de 400 g/l à 800 g/l.

9. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 8, **caractérisé en ce que** la proportion du composé selon la formule (I) dans la composition sous forme de particules se situe dans la plage de 10% en poids à 90%. en poids, en particulier de 15% en poids à 50% en poids.