

Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets



(11) **EP 1 451 284 B1**

(12) **EUROPÄISCHE PATENTSCHRIFT**

(45) Veröffentlichungstag und Bekanntmachung des Hinweises auf die Patenterteilung:
03.05.2006 Patentblatt 2006/18

(51) Int Cl.:
C11D 3/39 ^(2006.01) **C11D 11/00** ^(2006.01)
C11D 17/00 ^(2006.01)

(21) Anmeldenummer: **02804191.1**

(86) Internationale Anmeldenummer:
PCT/EP2002/013127

(22) Anmeldetag: **22.11.2002**

(87) Internationale Veröffentlichungsnummer:
WO 2003/048290 (12.06.2003 Gazette 2003/24)

(54) **VERFAHREN ZUR HERSTELLUNG VON UMHÜLLTEN BLEICHAKTIVATORGRANULATEN**
METHOD FOR PRODUCING COATED BLEACH ACTIVATOR GRANULES
PROCEDE DE PRODUCTION DE GRANULES ENROBES ACTIVEURS 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 10159388**

(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:
WO-A-00/50556 WO-A-02/12426
WO-A-02/26927 WO-A-99/14296

EP 1 451 284 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 Umhüllung bleichaktivatorhaltiger Granulate durch Behandeln mit einer sauren wäßrigen Verfestigerlösung, die als Umhüllungs- und Verfestigungswirkstoff polymeres Polycarboxylat und/oder Alkaliphosphonat enthält, bei gleichzeitiger Trocknung in einer Wirbelschichtapparatur.

[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 Tetraacetylethylendiamin, acylierte Glykolurile, insbesondere Tetraacetylglykoluril, N-acylierte Hydantoine, Hydrazide, Triazole, Hydrotriazine, Urazole, Diketopiperazine, Sulfurylamide und Cyanurate, außerdem Carbonsäureanhydride, insbesondere Phthalsäureanhydrid, Carbonsäureester, insbesondere Natrium-nonyloxy-benzolsulfonat, Natrium-isononyloxy-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 $R'R''R'''N^+-CR_1R_2-CN X^-$ bekannt, in der R_1 und R_2 Wasserstoff oder ein Substituent mit mindestens einem C-Atom, R' eine C_{1-24} -Alkyl-, Alkenyl- oder Alkylethergruppe oder eine Gruppe $-CR_1R_2-CN$,

und R'' sowie R''' jeweils eine C_{1-24} -Alkyl- oder Hydroxyalkylgruppe ist und das Gegenanion X^- ein organisches Sulfonat, ein organisches Sulfat oder ein Carboxylat ist.

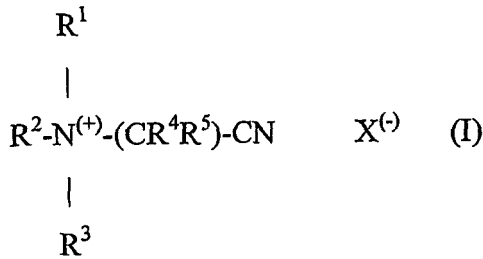
[0004] Aus der internationalen Patentanmeldung WO 98/23719 ist bekannt, daß Verbindungen der allgemeinen Formel $R^1R^2R^3N^+CH_2CN X^-$, in denen R^1 , R^2 und R^3 unabhängig voneinander eine Alkyl-, Alkenyl- oder Arylgruppe mit 1 bis 18 C-Atomen ist, wobei die Gruppen R^2 und R^3 auch Teil eines das N-Atom und gegebenenfalls weitere Heteroatome 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. Die kationischen Nitrile sind jedoch 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.

[0006] Die WO 99/14296 offenbart ein verfahren zur Umhüllung von Bleichaktivatorgranulaten enthaltend Ammoniumnitril.

[0007] Aufgabe der Erfindung war, ein Verfahren zur Verfügung zu stellen, das es erlaubt, Granulate, die ein kationisches Nitril enthalten, so in teilchenförmige Wasch- und Reinigungsmittel einzuarbeiten, daß das kationische Nitril auch nach Lagerung möglichst keinen Verlust an bleichaktivierender Wirkung erleidet. Es wurde nun gefunden, daß die Herstellung von Zubereitungen, welche diese Forderung erfüllen, durch ein Wirbelschicht-Umhüllungsverfahren möglich ist. Auf diese Weise läßt sich in einfacher Weise eine schützende Umhüllung auf die Granulate aufbringen, ohne daß man eine Abnahme an Bleichaktivatorwirkung in Kauf nehmen muß.

[0008] Gegenstand der Erfindung ist ein Herstellung einer umhüllten 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, dadurch gekennzeichnet, daß man den in fester, insbesondere pulverförmiger Form vorliegenden Bleichaktivator gemäß Formel (I), gewünschtenfalls in Abmischung mit Bindemittel und/oder festem Füllstoff oder als vorgefertigtes Granulat, bei gleichzeitiger Trocknung in einer Wirbelschichtapparatur mit einer sauren wäßrigen Verfestigerlösung, die als Umhüllungs- und Verfestigungswirkstoff polymeres Polycarboxylat und/oder Phosphonsäure beziehungsweise Alkaliphosphonat enthält, besprüht.

[0009] Dadurch gelingt es, den Bleichaktivator gemäß Formel (I) beziehungsweise ein diesen enthaltendes Teilchen mit einem Umhüllungsmaterial vollständig zu umhüllen. Außerdem wird bei Verwendung der polymeres Polycarboxylat und/oder Phosphonsäure beziehungsweise Alkaliphosphonat enthaltenden Lösung eine Zunahme der Kornfestigkeit des Bleichaktivatorteilchens beobachtet.

[0010] 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.

[0011] Bevorzugt ist die Verwendung 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 die anderen mehrere C-Atome aufweisen.

[0012] 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.

[0013] 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.

[0014] Die Verbindung gemäß allgemeiner Formel I kann in fester Form als solche oder teilchenförmig konfektioniert, das heißt aufgebracht auf ein organisches und/oder anorganisches Trägermaterial, als Ausgangsmaterial im erfindungsgemäßen Umhüllungsverfahren eingesetzt werden. Dabei kann das Aufbringen der Verbindung gemäß Formel (I) auf das Trägermaterial derart geschehen, daß man in eine Lösung der Verbindung gemäß Formel I, wie sie im Rahmen deren Herstellung anfällt, das Trägermaterial einrührt und das gegebenenfalls wäßrige Lösungsmittel im Vakuum, gewünschtenfalls bei erhöhter Temperatur, abzieht. Man kann die Lösung der Verbindung gemäß Formel I aber auch auf das Trägermaterial aufsprühen und dabei oder gegebenenfalls anschließend einem Trocknungsprozeß unterwerfen. Auch das Umhüllen der gemäß den in den deutschen Patentanmeldungen DE 197 40 668 oder DE 197 40 671 offenbarten Verfahren hergestellten Bleichaktivatorgranulate ist durch das erfindungsgemäße Verfahren möglich und stellt eine bevorzugte Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens dar. Es ist bevorzugt, wenn die durch den Konfektionierungsprozeß entstehenden Teilchen einen Durchmesser im Bereich von 0,4 mm bis 3 mm aufweisen. Als Trägermaterialien kommen alle Substanzen in Betracht, die nicht in unzumutbar negativer Weise mit der Verbindung gemäß Formel I wechselwirken, zum Beispiel Alkalicumolsulfonat, Tenside, organische Säuren und Polymere, Alkalicarbonat, Alkalisulfate, Alkalihydrogensulfate, Alkalihydrogencarbonate, Alkaliphosphate, Alkalidihydrogenphosphate, Dialkalihydrogenphosphate und Alkalisilikate und deren Mischungen. Es werden vorzugsweise solche Trägermaterialien verwendet, deren innere Oberfläche im Bereich von 10 m²/g bis 500 m²/g, insbesondere 100 m²/g bis 450 m²/g liegt. Zu den im Rahmen der vorliegenden Erfindung besonders geeigneten silikatischen Trägermaterialien gehören beispielsweise sowohl Alkalisilikate wie

auch Kieselsäuren, Kieselgele und Tone sowie deren Gemische. Das Trägermaterial ist jedoch vorzugsweise frei von Zeolithen. Silikatenthaltendes Trägermaterial enthält neben der Silikat-Komponente gegebenenfalls weitere teilchenförmige inerte Bestandteile, welche die Stabilität der Verbindungen gemäß Formel I nicht unzumutbar beeinträchtigen. Kieselsäuren, die nach einem Thermalprozeß (Flammenhydrolyse von SiCl_4) hergestellt worden sind (sogenannte pyrogene Kieselsäuren), sind ebenso brauchbar wie durch Naßverfahren hergestellte Kieselsäuren. Kieselgele sind colloidale Kieselsäuren mit elastischer bis fester Konsistenz und einer weitgehend losen Porenstruktur, wodurch sich ein hohes Flüssigkeitsaufnahmevermögen ergibt. Sie können durch Einwirken von Mineralsäuren auf Wasserglas hergestellt werden. Tone sind natürlich vorkommende kristalline oder amorphe Silikate des Aluminiums, Eisens, Magnesiums, Calciums, Kaliums und Natriums, zum Beispiel Kaolin, Talkum, Pyrophyllit, Attapulgit, Sepiolit, Montmorillonit und Bauxit. Auch der Einsatz von Aluminiumsilikat als Trägermaterial oder als Komponente einer Trägermaterialmischung ist möglich. Vorzugsweise weist das Trägermaterial Teilchengrößen im Bereich von $100\ \mu\text{m}$ bis $1,5\ \text{mm}$ auf.

[0015] In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform der Erfindung geht man so vor, daß man zunächst die Schritte

- a) Ansatz einer wäßrigen Lösung, enthaltend kationisches Nitril, vorzugsweise in Mengen von 10 Gew.-% bis 90 Gew.-%, insbesondere von 15 Gew.-% bis 50 Gew.-%, 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 Alkalicumolsulfonat, insbesondere Natriumcumolsulfonat, in der Wirbelschicht,

durchführt und das so erhaltene gegebenenfalls abgepuderte Granulat mit der wäßrigen Verfestiger- und Umhüllungslösung bei gleichzeitiger Trocknung in der gleichen oder gegebenenfalls einer nachgeschalteten zweiten Wirbelschichtapparatur besprüht. Danach kann das Granulat aus der Wirbelschichtapparatur ausgetragen und gegebenenfalls in Gutkorn und Grob-/Feinkorn, insbesondere durch Sieben, getrennt werden. Gegebenenfalls kann sich die Rückführung von Feinkorn und/oder aufgemahlenem Grobkorn in die Wirbelschicht in Schritt c) und/oder die Rückführung von Feinkorn und/oder aufgemahlenem Grobkorn in den Abpuderungsschritt d) anschließen.

[0016] Das durch das erfindungsgemäße Verfahren erhältliche umhüllte Bleichaktivatorgranulat beziehungs-

weise der Gutkornanteil daran weist vorzugsweise mittlere Teilchendurchmesser im Bereich von $0,2\ \text{mm}$ bis $2,5\ \text{mm}$, insbesondere im Bereich von $0,4\ \text{mm}$ bis $2,0\ \text{mm}$ auf. Sein Schüttgewicht liegt vorzugsweise im Bereich von $300\ \text{g/l}$ bis $1000\ \text{g/l}$, insbesondere im Bereich von $400\ \text{g/l}$ bis $800\ \text{g/l}$. 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.

[0017] 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 $600\ \mu\text{m}$, 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 vorzugsweise 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 Anlage, aber auch insbesondere im Falle besonders schwerer Partikel mit Schüttgewichten um $1000\ \text{g/l}$ auch während des Betriebes, verhindert. Vorzugsweise liegt die Maschenweite des genannten Gitternetzes zwischen 200 und $400\ \mu\text{m}$. Von Vorteil ist es außerdem, wenn der eingesetzte Anströmboden einen Druckverlust von höchstens $10\ \text{mbar}$ und insbesondere höchstens $6\ \text{mbar}$ hat.

[0018] Erfindungsgemäß wird die wäßrige Verfestiger- und Umhüllungslösung in einem Wirbelschichtapparat aufgebracht. Als Verfestiger- und Umhüllungswirkstoff kommen polymere Polycarboxylate, insbesondere Polymerisationsprodukte von Acrylsäure, Methacrylsäure oder Maleinsäure, oder Copolymerisate aus mindestens zweien von diesen, in Frage, die in vollständig oder teilweise neutralisierter Form, insbesondere in Form der Alkalisalze, eingesetzt werden können. Alternativ oder zusätzlich zu polymerem Polycarboxylat kann Phosphonsäure beziehungsweise Alkaliphosphonat zum Einsatz kommen. In dem genannten Alkalisalzen ist Natrium das jeweils bevorzugte Alkalimetall. Bevorzugt ist die Einstellung der Lösung auf eine möglichst niedrige Viskosität zur guten Tropfenverteilung bei der Verdüsung in die Wirbelschicht bei gleichzeitiger Trocknung. Der pH-Wert der Lösung wird, falls er nicht von vorneherein im sauren

Bereich liegt, durch Zugabe systemverträglicher Säuren, insbesondere durch Zugabe von Schwefelsäure und/oder Zitronensäure, auf saure Werte, insbesondere auf Werte im pH-Bereich von 4 bis 4,4, eingestellt. Es ist bevorzugt, daß man - bezogen auf zu umhüllendes Granulat - so viel der wäßrigen Lösung aufsprüht, daß die Umhüllung 1 Gew.-% bis 25 Gew.-%, insbesondere 2 Gew.-% bis 15 Gew.-% ausmacht.

[0019] Anschließend kann das Granulat in im Prinzip bekannter Weise aus der Wirbelschicht ausgetragen und gegebenenfalls nach der Teilchengröße klassiert werden, wobei wie oben ausgeführt unerwünscht kleine Teilchen (Feinkorn) und unerwünscht große Teilchen (Grobkorn) nach einem Mahlschritt gegebenenfalls in einen Granulationsprozeß zurückgeführt werden können. In einer besonderen Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens kann das klassierte Gutkorn erneut in eine Wirbelschichtapparatur eingebracht und auf es Verfestiger- und Umhüllungslösung aufgesprüht werden, um die Produkteigenschaften des Granulats falls nötig noch weiter zu verbessern.

[0020] Ein nach dem erfindungsgemäßen Verfahren umhülltes 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. Nach dem erfindungsgemäßen Verfahren erhältliche umhüllte 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

[0021] 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 Trimethylammoniumacetonitril-methosulfat 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 fer-

tige Waschmittel konnte ohne Verldumpung eingesetzt werden.

Beispiel 2

[0022] 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 Zulufttemperatur durchgeführt. Der Polymergehalt im fertigen Granulat lag bei 10 Gew.%. Das erhaltene Granulat wurde zwischen 0,8 und 1,6 mm abgeseibt. Das Schüttgewicht lag bei 730 g/l.

[0023] Das fertige Granulat wurde mit üblichen teilchenförmigen Waschmittelkomponenten zu einem teilchenförmigen Waschmittel aufbereitet.

Beispiel 3

[0024] 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 Zulufttemperatur durchgeführt. Der Polymergehalt im fertigen Granulat lag bei 7 Gew.-%. Das erhaltene Granulat wurde zwischen 0,8 und 1,6 mm abgeseibt. Das Schüttgewicht lag bei 710 g/l.

Beispiel 4

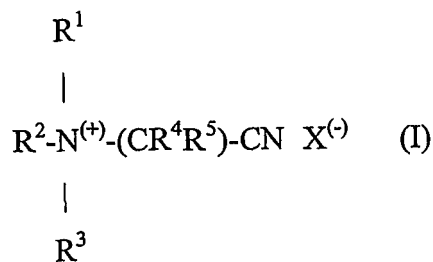
[0025] Das gemäß Beispiel 2 erhaltene Granulat wurde erneut in die Wirbelschichtapparatur eingeführt und dort bei 130 °C Zulufttemperatur und 65 °C Abluft mit der zuvor bereits eingesetzten 20 %-igen Polymerlösung von der Seite bedüst, so daß eine 20 gewichtsprozentige Umhüllung entstand. Ebenso wurde das gemäß Beispiel 3 erhaltene Granulat erneut in die Wirbelschichtapparatur eingeführt und dort bei 130 °C Zulufttemperatur und 65 °C Abluft mit der 20 %-igen Polymerlösung von der Seite bedüst, so daß eine 10 gewichtsprozentige Umhüllung entstand.

Beispiel 5

[0026] In einer Wirbelschichtapparatur mit 15 cm Durchmesser (Glatt® AGT 1800) wurde ein Trimethylammoniumacetonitril-methosulfat enthaltendes Granulat mit der in Beispiel 1 eingesetzten Polymerlösung unter Einsatz unten angeordneter Zweistoffdüsen besprüht. Die Zuluftmenge lag bei 100 m³/h, die Zulufttemperatur betrug 120 °C und die Ablufttemperatur 60 °C. Die Zweistoffdüsen wurden mit Warmluft von 75 °C betrieben; der Luftfaktor der Düsen betrug 1,5 (kg Luft/kg Lösung). Der Anteil der Umhüllungsschicht am fertigen Granulat lag bei 10 Gew.-%. Unter dem Mikroskop war eine vollständige Coatingschicht zu erkennen. Das erhaltene Granulat bestand aus Teilchen mit Durchmessern im Bereich von 0,8 mm bis 2,0 mm und besaß ein Schüttgewicht von 750 g/l.

Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung einer umhüllten 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, **dadurch gekennzeichnet, daß** man den in fester, insbesondere pulverförmiger Form vorliegenden Bleichaktivator gemäß Formel (I), gewünschtenfalls in Abmischung mit Bindemittel und/oder festem Füllstoff oder als vorgefertigtes Granulat, bei gleichzeitiger Trocknung in einer Wirbelschichtapparatur mit einer sauren wäßrigen Lösung,

die als Umhüllungs- und Verfestigungswirkstoff polymeres Polycarboxylat und/oder Phosphonsäure beziehungsweise Alkaliphosphonat enthält, besprüht.

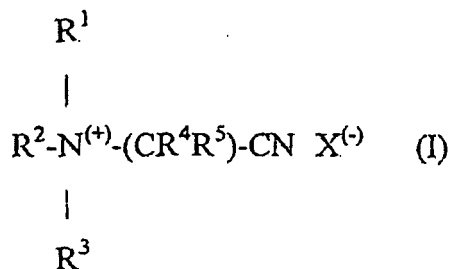
2. Verfahren nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet, daß** man den pH-Wert der wäßrigen Lösung durch Zugabe von Schwefelsäure und/oder Zitronensäure auf saure Werte einstellt.
3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, **dadurch gekennzeichnet, daß** die wäßrige Lösung einen pH-Wert im Bereich von 4 bis 4,4 aufweist.
4. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 3, **dadurch gekennzeichnet, daß** man - bezogen auf zu umhüllendes Granulat - so viel der wäßrigen Lösung aufsprüht, daß die Umhüllung 1 Gew.-% bis 25 Gew.-%, insbesondere 2 Gew.-% bis 15 Gew.-% ausmacht.
5. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 4, **dadurch gekennzeichnet, daß** man als Umhüllungs- und Verfestigungswirkstoff ein Polymerisationsprodukt von Acrylsäure, Methacrylsäure oder Maleinsäure oder ein Copolymerisat aus mindestens zweien von diesen und/oder Phosphonsäure beziehungsweise Alkaliphosphonat einsetzt.
6. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 5, **dadurch gekennzeichnet, daß** man eine Verbindung gemäß Formel I, in der R¹, R² und R³ gleich sind und insbesondere Methylgruppen bedeuten, einsetzt.
7. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 6, **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.
8. Verfahren nach Anspruch 7, **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.
9. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 8, **da-**

durch gekennzeichnet, daß die umhüllte 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.

10. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 9, **dadurch gekennzeichnet, daß** das Schüttgewicht der umhüllten teilchenförmigen Zubereitung im Bereich von 300 g/l bis 1000 g/l, insbesondere im Bereich von 400 g/l bis 800 g/l liegt.
11. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 10, **dadurch gekennzeichnet, daß** der Anteil an Verbindung gemäß Formel (I) in der umhüllten teilchenförmigen Zubereitung im Bereich von 10 Gew.-% bis 90 Gew.-%, insbesondere von 15 Gew.-% bis 50 Gew.-% liegt.
12. Verwendung der umhüllten teilchenförmigen Zubereitung, erhältlich nach dem Verfahren gemäß einem der Ansprüche 1 bis 11, zur Herstellung teilchenförmiger Wasch- oder Reinigungsmittel.

Claims

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



in which R¹ 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 alkenyl radical with a C₁₋₂₄-alkyl group, or is a substituted alkyl or alkenyl radical with a C₁₋₂₄-alkyl group and at least one further substituent on the aromatic ring, R² and R³, 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, R⁴ and R⁵, independently of one another, have a meaning given above for R¹, R² or R³, and X is a charge-balancing anion, **characterized in that** the bleach activator according to formula (I) present in solid, in particular pulverulent, form is

sprayed, if desired in a mixture with binders and/or a solid filler or in the form of preprepared granules, with simultaneous drying in a fluidized-bed apparatus with an acidic aqueous solution which comprises, as coating and consolidation active ingredient, polymeric polycarboxylate and/or phosphonic acid or alkali metal phosphonate.

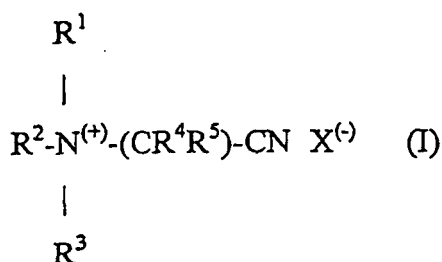
2. Method according to Claim 1, **characterized in that** the pH of the aqueous solution is adjusted to acidic values by adding sulphuric acid and/or citric acid.
3. Method according to Claim 1 or 2, **characterized in that** the aqueous solution has a pH in the range from 4 to 4.4.
4. Method according to any of Claims 1 to 3, **characterized in that** - based on the granules to be coated, the amount of aqueous solution sprayed is such that the coating constitutes 1% by weight to 25% by weight, in particular 2% by weight to 15% by weight.
5. Method according to any of Claims 1 to 4, **characterized in that** the coating and consolidation active ingredient used is a polymerization product of acrylic acid, methacrylic acid or maleic acid, or a copolymer of at least two of these and/or phosphonic acid or alkali metal phosphonate.
6. Method according to any of Claims 1 to 5, **characterized in that** a compound according to formula I is used in which R¹, R² and R³ are identical and, in particular, are methyl groups.
7. Method according to any of Claims 1 to 6, **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, sulphate, hydrogensulphate, C₁₋₂₀-alkyl sulphate, C₁₋₂₀-alkylsulphonate, optionally C₁₋₁₈-alkylsubstituted arylsulphonate, chlorate, perchlorate and/or an anion of C₁₋₂₄-carboxylic acid, such as formate, acetate, laurate, benzoate or citrate, alone or in any mixtures.
8. Method according to Claim 7, **characterized in that** a compound according to formula I is used in which the anion X⁻ is chloride, sulphate, hydrogensulphate, methosulphate, ethosulphate, C_{12/18}⁻, C_{12/16}⁻ or C_{13/15}-alkyl sulphate, lauryl sulphate, dodecylbenzenesulphonate, toluenesulphonate, cumenesulphonate, xylenesulphonate or mixtures thereof.
9. Method according to any of Claims 1 to 8, **characterized in that** the coated 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.

10. Method according to any of Claims 1 to 9, **characterized in that** the bulk density of the coated 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.
11. Method according to any of Claims 1 to 10, **characterized in that** the proportion of compound according to formula (I) in the coated particulate preparation is in the range from 10% by weight to 90% by weight, in particular from 15% by weight to 50% by weight.
12. Use of the coated particulate preparation obtainable by the method according to any of Claims 1 to 11 for producing particulate detergents or cleaners.

Revendications

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



dans laquelle R¹ représente -H, -CH₃, un radical alkyle ou alcényle en C₂ à C₂₄, un radical alkyle ou alcényle en C₂ à C₂₄ substitué, présentant au moins un substituant du groupe -Cl, -Br, -OH, -NH₂, -CN, un radical alkylaryle ou alcénylaryle avec un groupe alkyle en C₁ à C₂₄ ou un radical alkylaryle ou alcénylaryle substitué avec un groupe alkyle en C₁ à C₂₄ et au moins un autre substituant sur le cycle aromatique,

R² et R³ 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, -(CH₂CH₂O)_nH avec n = 1, 2, 3, 4, 5 ou 6,

R⁴ et R⁵ présentent, indépendamment l'un de l'autre, une signification indiquée ci-dessus pour R¹, R² ou R³ et

X est un anion équilibrant la charge, **caractérisé en ce qu'on** asperge l'activateur de blanchiment se trouvant sous forme solide, en particulier sous forme

de poudre, selon la formule I, si souhaité en mélange avec un liant et/ou une charge solide ou sous forme d'un granulat préparé au préalable, avec un séchage simultané dans un appareil à lit tourbillonnant, avec une solution aqueuse acide, qui contient comme substance active d'enrobage et de solidification du polycarboxylate polymère et/ou de l'acide phosphonique resp. un phosphonate alcalin.

2. Procédé selon la revendication 1, **caractérisé en ce qu'on** règle le pH de la solution aqueuse par addition d'acide sulfurique et/ou d'acide citrique à des valeurs acides.
3. Procédé selon la revendication 1 ou 2, **caractérisé en ce que** la solution aqueuse présente un pH dans la plage de 4 à 4,4.
4. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 3, **caractérisé en ce qu'on** pulvérise une quantité de solution aqueuse - par rapport au granulat à enrober - telle que l'enrobage représente 1% en poids à 25% en poids, en particulier 2% en poids à 15% en poids.
5. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 4, **caractérisé en ce qu'on** utilise comme substance active d'enrobage et de solidification, un produit de polymérisation d'acide acrylique, d'acide méthacrylique ou d'acide maléique ou un copolymère d'au moins deux de ceux-ci et/ou de l'acide phosphonique resp. un phosphonate alcalin.
6. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 5, **caractérisé en ce qu'on** utilise un composé selon la formule I, dans laquelle R¹, R² et R³ sont identiques et signifient en particulier des groupes méthyle.
7. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 6, **caractérisé en ce qu'on** utilise un composé selon la formule I, dans laquelle l'anion X⁻ représente un halogénure, tel qu'un chlorure, un fluorure, un iodure et un bromure, un nitrate, un hydroxyde, un phosphate, un hydrogénophosphate, un dihydrogénophosphate, un pyrophosphate, un métaphosphate, un hexafluorophosphate, un carbonate, un hydrogénocarbonate, un sulfate, un hydrogénosulfate, un (alkyle en C₁ à C₂₀)sulfate, un (alkyle en C₁ à C₂₀)sulfonate, un arylsulfonate le cas échéant substitué par alkyle en C₁ à C₁₈, un chlorate, un perchlorate et/ou un anion d'un acide carboxylique en C₁ à C₂₄ tel que le formiate, l'acétate, le laurate, le benzoate ou le citrate, seuls ou dans des mélanges quelconques.
8. Procédé selon la revendication 7, **caractérisé en ce qu'on** utilise un composé selon la formule 1, dans

laquelle l'anion X⁻ représente un chlorure, un sulfate, un hydrogénosulfate, un méthosulfate, un éthosulfate, un (alkyle en C₁₂ à C₁₈, en C₁₂ à C₁₆ ou en C₁₃ à C₁₅)sulfate, un laurylsulfate, un dodécyl-benzène-sulfonate, un toluènesulfonate, un cumènesulfonate, un xylènesulfonate ou des mélanges de ceux-ci. 5

9. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 8, **caractérisé en ce que** la composition en forme de particules, enrobée 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. 10
10. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 9, **caractérisé en ce que** le poids apparent de la composition en forme de particules, enrobée, est situé dans la plage de 300 g/l à 1000 g/l, en particulier dans la plage de 400 g/l à 800 g/l. 15
11. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 10, **caractérisé en ce que** la proportion de composé selon la formule (I) dans la composition en forme de particules, enrobée, est située dans la plage de 10% en poids à 90% en poids, en particulier de 15% en poids à 50% en poids. 20 25
12. Utilisation de la composition en forme de particules, enrobée, pouvant être obtenue selon le procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 11 pour la préparation d'agents de lavage ou de nettoyage en forme de particules. 30

35

40

45

50

55