



Europäisches Patentamt  
European Patent Office  
Office européen des brevets



(11) **EP 1 305 386 B1**

(12) **EUROPÄISCHE PATENTSCHRIFT**

(45) Veröffentlichungstag und Bekanntmachung des Hinweises auf die Patenterteilung:  
**20.12.2006 Patentblatt 2006/51**

(21) Anmeldenummer: **01969508.9**

(22) Anmeldetag: **25.07.2001**

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

(86) Internationale Anmeldenummer:  
**PCT/EP2001/008598**

(87) Internationale Veröffentlichungsnummer:  
**WO 2002/012426 (14.02.2002 Gazette 2002/07)**

(54) **UMHÜLLTE BLEICHAKTIVATOREN**  
ENCLOSED BLEACH ACTIVATORS  
ACTIVATEURS DE BLANCHIMENT ENROBES

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

(30) Priorität: **04.08.2000 DE 10038832**

(43) Veröffentlichungstag der Anmeldung:  
**02.05.2003 Patentblatt 2003/18**

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

(72) Erfinder:  
• **SPECKMANN, Horst-Dieter**  
**40764 Langenfeld (DE)**  
• **LARSON, Bernd**  
**41812 Erkelenz (DE)**  
• **POETHKOW, Jörg**  
**41468 Neuss (DE)**

- **SCHMIEDEL, Peter**  
**40599 Düsseldorf (DE)**
- **ZÜCHNER, Lars**  
**40591 Düsseldorf (DE)**
- **MOGCK, Oliver**  
**84508 Burgkirchen (DE)**
- **SCHREIBER, Manfred**  
**65929 Frankfurt/Main (DE)**
- **WEINELT, Frank**  
**84508 Burgkirchen (DE)**
- **BORCHERS, Georg**  
**61231 Bad Nauheim (DE)**

(56) Entgegenhaltungen:  
**EP-A- 0 464 880** **WO-A-98/23531**  
**WO-A-99/14296** **DE-A- 19 857 596**

Bemerkungen:

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

**EP 1 305 386 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 vorliegende Erfindung betrifft umhüllte Bleichaktivatoren vom Typ der quatemisierten Aminoalkylnitrile.

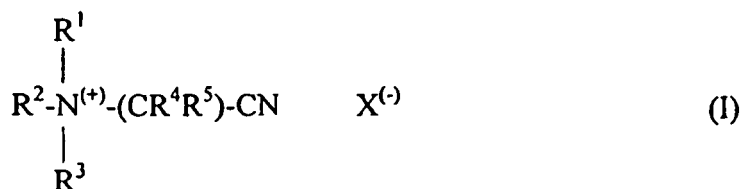
[0002] Waschmittel enthalten neben den für den Waschprozess unverzichtbaren Inhaltsstoffen wie Tensiden und Buildermaterialien in der Regel weitere Bestandteile, die man unter dem Begriff Waschlfsstoffe zusammenfassen kann und die so unterschiedliche Wirkstoffgruppen wie Schaumregulatoren, Vergrauungsinhibitoren, Bleichmittel und Far-  
 5 übertragungsinhibitoren umfassen. Zu derartigen Hilfsstoffen gehören auch Substanzen, welche die Tensidleistung durch den oxidativen Abbau von auf dem Textil befindlichen Ansammlungen oder solchen in der Flotte unterstützen. Gleiches gilt sinngemäß auch für Reinigungsmittel für harte Oberflächen. So werden anorganische Persauerstoffver-  
 10 bindungen, 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 Lö-  
 15 sungen stark von der Temperatur ab; so erzielt man beispielsweise mit H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> oder Perborat in alkalischen Bleichflotten erst bei Temperaturen oberhalb von etwa 60 °C eine ausreichend schnelle Bleiche verschmutzter Textilien. Bei niedri-  
 20 geren 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 Glykolorile, insbesondere Tetraacetylglukoluril, N-acylierte Hydantoine, Hydrazide, Triazole, Hydrotriazine, Ura-  
 zole, Diketopiperazine, Sulfurylamide und Cyanurate, außerdem Carbonsäureanhydride, insbesondere Phthalsäurean-  
 25 hydrid, Carbonsäureester, insbesondere Natrium-nonanoyloxy-benzolsulfonat, Natrium-isononanoyloxy-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.

Die internationale Patentanmeldung WO 99/14296 betrifft umhüllte Granulate, die Ammoniumnitrile enthalten und durch  
 25 Umhüllen eines sogenannten Ammoniumnitril-Basisgranulats mit einer Coatingsubstanz erhältlich sind. Die Herstellung des Basisgranulats erfolgt durch Vermischen des trockenen Ammoniumnitrils mit einem trockenen Granulierhilfsmittel, Verpressen dieser Mischung zu größeren Agglomeraten und Zerkleinern dieser Agglomerate auf die gewünschte Korn-  
 gröÙe.

Aus der europäischen Patentanmeldung EP 0 464 880 sind bleichverstärkende kationische Nitrile der allgemeinen  
 30 Formel R'R''R'''N<sup>+</sup>-CR<sub>1</sub>R<sub>2</sub>-CN X<sup>-</sup> bekannt, in der R<sub>1</sub> und R<sub>2</sub> Wasserstoff oder ein Substituent mit mindestens einem C-Atom, R' eine C<sub>1-24</sub>-Alkyl-, Alkenyl- oder Alkylethergruppe oder eine Gruppe -CR<sub>1</sub>R<sub>2</sub>-CN, und R'' sowie R''' jeweils eine C<sub>1-24</sub>-Alkyl- oder Hydroxyalkylgruppe ist und das Gegenanion X<sup>-</sup> ein organisches Sulfonat, ein organisches Sulfat oder ein Carboxylat ist.

Aus der internationalen Patentanmeldung WO 98/23719 ist bekannt, daß Verbindungen der allgemeinen Formel  
 35 R<sup>1</sup>R<sup>2</sup>R<sup>3</sup>N<sup>+</sup>CH<sub>2</sub>CN X<sup>-</sup>, in denen R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup> und R<sup>3</sup> unabhängig voneinander eine Alkyl-, Alkenyl oder Arylgruppe mit 1 bis 18 C-Atomen ist, wobei die Gruppen R<sup>2</sup> und R<sup>3</sup> auch Teil eines das N-Atom und gegebenenfalls weitere Heteroratome einschließenden Heterocyclusses sein können, und X ein ladungsausgleichendes Anion ist, als Aktivatoren für insbe-  
 40 sondere anorganische Persauerstoffverbindungen in wäßrigen Reinigungslösungen für Geschirr verwendet werden können. Dadurch erhält man eine Verbesserung der Oxidations- und Bleichwirkung insbesondere anorganischer Per-  
 sauerstoffverbindungen 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.

Die vorliegende Erfindung, mit der dieses Problem gelöst werden kann, betrifft Teilchen mit Bleichaktivator der allge-  
 45 meinen Formel (I),



55 in der R<sup>1</sup> für -H, -CH<sub>3</sub>, einen C<sub>2-24</sub>-Alkyl- oder -Alkenylrest, einen substituierten C<sub>2-24</sub>-Alkyl- oder -Alkenylrest mit mindestens einem Substituenten aus der Gruppe -Cl, -Br, -OH, -NH<sub>2</sub>, -CN, einen Alkyl- oder Alkenylarylrest mit einer C<sub>1-24</sub>-Alkylgruppe, oder für einen substituierten Alkyl- oder Alkenylarylrest mit einer C<sub>1-24</sub>-Alkylgruppe und mindestens einem weiteren Substituenten am aromatischen Ring steht, R<sup>2</sup> und R<sup>3</sup> unabhängig voneinander ausgewählt sind aus

-CH<sub>2</sub>-CN, -CH<sub>3</sub>, -CH<sub>2</sub>-CH<sub>3</sub>, -CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>3</sub>, -CH(CH<sub>3</sub>)-CH<sub>3</sub>, -CH<sub>2</sub>-OH, -CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-OH, -CH(OH)-CH<sub>3</sub>, -CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-OH, -CH<sub>2</sub>-CH(OH)-CH<sub>3</sub>, -CH(OH)-CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>, -(CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>-O)<sub>n</sub>H mit n = 1, 2, 3, 4, 5 oder 6, R<sup>4</sup> und R<sup>5</sup> unabhängig voneinander eine voranstehend für R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup> oder R<sup>3</sup> angegebene Bedeutung haben und X ein ladungsausgleichendes Anion ist, die nach dem im folgenden beschriebenen Verfahren erhältlich sind und die mit einem Umhüllungsmaterial möglichst vollständig umhüllt sind und einen mittleren Teilchen durchmesser im Bereich von 0,2 mm bis 3,0 mm aufweisen.

Die Herstellung von Verbindungen gemäß Formel I kann nach bekannten Verfahren oder in Anlehnung an diese erfolgen, wie sie zum Beispiel in der genannten Patentreliteratur 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.

Bevorzugt ist die Verwendung von Verbindungen gemäß Formel I, in denen R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup> und R<sup>3</sup> 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.

Zu den Anionen X<sup>-</sup> gehören insbesondere die Halogenide wie Chlorid, Fluorid, Iodid und Bromid, Nitrat, Hydroxid, Phosphat, Hydrogenphosphat, Dihydrogenphosphat, Pyrophosphat, Metaphosphat, Hexafluorophosphat, Carbonat, Hydrogencarbonat, Sulfat, Hydrogensulfat, C<sub>1-20</sub>-Alkylsulfat, C<sub>1-20</sub>-Alkylsulfonat, gegebenenfalls C<sub>1-18</sub>-alkylsubstituiertes Arylsulfonat, Chlorat, Perchlorat und/oder die Anionen von C<sub>1-24</sub>-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<sub>12/18</sub><sup>-</sup>, C<sub>12/16</sub><sup>-</sup> oder C<sub>13/15</sub>-Alkylsulfat, Laurylsulfat, Dodecylbenzolsulfonat, Toluolsulfonat, Cumolsulfonat, Xyloisulfonat 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.

**[0003]** 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 bei der erfindungsgemäßen Umhüllung 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. Dabei ist es 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, Alkalicarbonate, Alkalisulfate, Alkalihydrogensulfate, Alkalihydrogencarbonate, Alkali-phosphate, Alkalidihydrogenphosphate, Dialkalihydrogenphosphate und Alkalisilikate und deren Mischungen. Es werden vorzugsweise solche Trägermaterialien verwendet, deren innere Oberfläche im Bereich von 10 m<sup>2</sup>/g bis 500 m<sup>2</sup>/g, insbesondere 100 m<sup>2</sup>/g bis 450 m<sup>2</sup>/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. Silikathaltendes 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<sub>4</sub>) 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 µm bis 1,5 mm auf.

**[0004]** Die Überzugsmaterialien sollten sich gegenüber dem Bleichaktivator als möglichst weitgehend chemisch inert erweisen, das heißt die Abbauraten für die erfindungsgemäß zu verwendenden, den Bleichaktivator gemäß Formel (I) enthaltenden Teilchen, die über etwa 4 Monate gelagert werden, soll möglichst gering sein. Weiterhin müssen die Überzugsmaterialien in Wasser beziehungsweise wäßrigen Lösungen ausreichend schnell löslich sein, damit die Granulate als Bestandteile von Wasch- oder Reinigungsmitteln bei deren Anwendung in entsprechenden wäßrigen Wasch- oder Reinigungslösungen den Bleichaktivator zum gewünschten Zeitpunkt beziehungsweise über den gewünschten Zeitraum freisetzen. Außerdem zeigt sich beim Einsatz der entsprechend umhüllten Teilchen in Textilwaschmitteln oft eine höhere Vermeidung von Farbschädigungen damit gewaschener Textilien als beim Einsatz der reinen Substanz gemäß Formel (I).

**[0005]** Als Überzugsmaterialien im Sinne dieser Erfindung eignen sich insbesondere anorganische Salze wie Alkalisulfate, Alkalichloride, Alkalisilikate, Alkaliphosphate und Alkaliphosphonate, Erdalcalisulfate und Erdalkalisilikate, Paraffinwachs, wasserlösliche polymere Verbindungen auf Saccharid-Basis, wie Stärke beziehungsweise Stärke- oder Cellulose-Derivate, polymere Alkohole, beispielsweise Polyvinylalkohole und Polyethylenglykole, homo- und copolymere Polycarboxylate, Polyester aus Dicarbonsäuren und gegebenenfalls oligo- oder polymeren Alkoholen, nichtionische Tenside, anionische Tenside, Hydroxycarbonsäuren wie Glykolsäure und Citronensäure, und/oder Fettsäuren.

**[0006]** In den genannten anorganischen Salzen ist Natrium das bevorzugte Alkaliion und Magnesium das bevorzugte Erdalkaliion.

**[0007]** Paraffinwachs stellt im allgemeinen ein komplexes Stoffgemisch ohne scharfen Schmelzpunkt dar. Zur Charakterisierung bestimmt man üblicherweise seinen Schmelzbereich durch Differential-Thermo-Analyse (DTA), wie in "The Analyst" 87 (1962), 420, beschrieben, und/oder seinen Erstarrungspunkt. Darunter versteht man die Temperatur, bei der geschmolzenes Material durch langsames Abkühlen aus dem flüssigen in den festen Zustand übergeht. Vorzugsweise werden Wachse verwendet, die im Bereich von 20°C bis 70 °C erstarren. Dabei ist zu beachten, daß auch bei Raumtemperatur fest erscheinende Paraffinwachsgemische unterschiedliche Anteile an flüssigem Paraffin enthalten können. Bei den erfindungsgemäß besonders brauchbaren Paraffinwachsen liegt der Flüssiganteil bei 40 °C möglichst hoch, ohne bei dieser Temperatur schon 100 % zu betragen. Besonders bevorzugte Paraffinwachsgemische weisen bei 40 °C einen Flüssiganteil von mindestens 50 Gew.-%, insbesondere von 55 Gew.-% bis 80 Gew.-%, und bei 60 °C einen Flüssiganteil von mindestens 90 Gew.-% auf. Außerdem ist darauf zu achten, daß die Paraffine möglichst geringe flüchtige Anteile enthalten. Bevorzugte Paraffinwachs enthalten weniger als 1 Gew.-%, insbesondere weniger als 0,5 Gew.-% bei 110 °C und Normaldruck verdampfbare Anteile. Erfindungsgemäß besonders brauchbare Paraffinwachs können beispielsweise unter den Handelsbezeichnungen Lunaflex® der Firma Fuller sowie Deawax® der DEA Mineralöl AG bezogen werden.

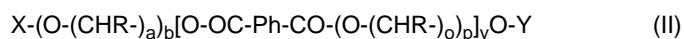
**[0008]** Zu den als Überzugsmaterialien brauchbaren wasserlöslichen Stärke- beziehungsweise Cellulose-Derivaten zählen insbesondere Stärkeether und Celluloseether. Beispiele für Celluloseether sind Methylcellulose, Ethylcellulose, Hydroxyethylcellulose, Methylhydroxyethylcellulose, Methylhydroxypropylcellulose und Carboxymethylcellulose, die normalerweise als Natriumsalz eingesetzt wird. Als Stärke kommt beispielsweise depolymerisierte Stärke in Betracht. Geeignete Stärkeether sind beispielsweise Carboxymethylstärke, Hydroxyethylstärke und Methylstärke. Als besonders geeignet haben sich Natriumcarboxymethylcellulose und Stärke erwiesen. Mit besonderem Vorteil wird auch Gelatine als Überzugsmaterial eingesetzt.

**[0009]** Polyvinylalkohole sind durch direkte Polymerisationsverfahren nicht zugänglich, da das dafür notwendige Basis-Monomere Vinylalkohol nicht existiert. Polyvinylalkohole werden daher über polymeranaloge Reaktionen durch Hydrolyse, technisch insbesondere aber durch alkalisch katalysierte Umesterung von Polyvinylacetaten mit Alkoholen (beispielsweise Methanol) in Lösung hergestellt. Erfindungsgemäß bevorzugt eingesetzte Polyvinylalkohole, die im Handel in der Regel als weiß-gelbliche Pulver oder Granulate angeboten werden, haben Molmassen im Bereich von 3000 g/mol bis 320000 g/mol, insbesondere 8000 g/mol bis 200000 g/mol (entsprechend Polymerisationsgraden im Bereich von ca. 75-8000, insbesondere ca. 200 bis 5000). Sie weisen vorzugsweise Hydrolysegrade von 20 Gew.-% bis 100 Gew.-%, insbesondere von 30 Gew.-% bis 90 Gew.-% auf. Anders ausgedrückt handelt es sich dabei um ganz oder teilweise verseifte Polyvinylalkoholester, insbesondere Polyvinylacetate, mit einem Restgehalt an Acylgruppen, insbesondere Acetyl-Gruppen, bis zu etwa 80 Gew.-%, insbesondere von 10 Gew.-% bis 70 Gew.-%. Näher charakterisiert werden können die Polyvinylalkohole durch Angabe des Polymerisationsgrades des Ausgangspolymeren, des Hydrolysegrades, der Verseifungszahl beziehungsweise der Lösungs-Viskosität. Umwandlungstemperaturen der Polyvinylalkohole sind abhängig vom Acetylgruppengehalt, der Verteilung der Acetyl-Gruppen entlang der Kette und der Taktizität der Polymeren. Vollverseifte Polyvinylalkohole haben eine Glasübergangstemperatur von 85° C, wobei der Wert für teilverseifte (87-89%) Produkte mit ca. 58° C deutlich niedriger liegt. Polyvinylalkohole, die normalerweise eine Dichte von etwa 1,2-1,3 g/cm<sup>3</sup> aufweisen, sind abhängig vom Hydrolysegrad normalerweise löslich in Wasser und stark polaren organischen Lösungsmitteln wie Formamid, Dimethylformamid und Dimethylsulfoxid, von (chlorierten) Kohlenwasserstoffen, Estern, Fetten und Ölen werden sie nicht angegriffen. Polyvinylalkohole werden als toxikologisch unbedenklich eingestuft und sind biologisch abbaubar. Weitere geeignete Überzugsmaterialien sind Polyethylenglykole, die beispielsweise eine relative Molekülmasse zwischen 10 000 und 20 000 besitzen. Ebenso brauchbar sind homo- und copolymere Carboxylate, wie Polyacrylate, Polymethacrylate und insbesondere Copolymere der Acrylsäure mit Maleinsäure, vorzugsweise solche mit ca. 50 Gew.-% bis 10 Gew.-% Maleinsäure. Die relative Molekülmasse dieser Homopolymeren liegt im allgemeinen zwischen 1 000 und 100 000, die der Copolymeren zwischen 2 000 und 200 000, vorzugsweise 50 000 bis 120 000, bezogen auf freie Säure. Ein besonders bevorzugtes Acrylsäure-Maleinsäure-Copolymer weist eine relative Molekülmasse von 50 000 bis 100 000 auf. Außerdem geeignete Verbindungen dieser Klasse sind Copolymere der Acrylsäure oder Methacrylsäure mit Vinylethern, wie Vinylmethylether, in denen der Anteil der Säure vorzugsweise mindestens 50 Gew.-% beträgt.

**[0010]** Eine weitere Ausführungsform der Erfindung ergibt sich durch den Einsatz sogenannter Wirts-Moleküle beziehungsweise Verbindungen, die aufgrund ihrer Struktur beziehungsweise Anordnung Bleichaktivatoren schützen können

die Moleküle wie die angegebenen Bleichaktivatoren gegebenenfalls in ihrem Inneren einzuschließen vermögen. Eine bevorzugte Käfigverbindung ist Cyclodextrin. Mit besonderem Vorteil werden der Bleichaktivator gemäß Formel (I) und Cyclodextrin in einem molaren Verhältnis von 1:1 bis 1:2 eingesetzt.

**[0011]** Unter den als Überzugsmaterialien zum Einsatz kommenden Polyestern sind solche bevorzugt, welche der Wäschefaser schmutzabstoßende Eigenschaften verleihen und die, falls während des Waschvorgangs anwesend, das Schmutzablösevermögen der übrigen Waschmittelbestandteile unterstützen. Diese werden oft als "Soil-Release"-Wirkstoffe oder wegen ihres Vermögens, die behandelte Oberfläche der Faser schmutzabstoßend auszurüsten, als "Soil-Repellents" bezeichnet. Der gleiche Effekt kann auch bei deren Einsatz in Reinigungsmitteln für harte Oberflächen beobachtet werden. Wegen ihrer chemischen Ähnlichkeit zu Polyesterfasern besonders wirksame und daher bevorzugte schmutzablösevermögende Wirkstoffe, die aber auch bei Geweben beziehungsweise Oberflächen aus anderem Material die erwünschte Wirkung zeigen können, sind Copolyester, die Dicarbonsäureeinheiten, Alkylenglykoleinheiten und Polyalkylenglykoleinheiten enthalten. Schmutzablösevermögende Copolyester der genannten Art wie auch ihr Einsatz in Waschmitteln sind seit langer Zeit bekannt. So beschreibt zum Beispiel die deutsche Offenlegungsschrift DT 16 17 141 ein Waschverfahren unter Einsatz von Polyethylenterephthalat-Polyoxyethylenglykol-Copolymeren. Die deutsche Offenlegungsschrift DT 22 00 911 betrifft Waschmittel, die Niotensid und ein Mischpolymer aus Polyoxyethylenglykol und Polyethylenterephthalat enthalten. In der deutschen Offenlegungsschrift DT 22 53 063 sind saure Textilausrüstungsmittel genannt, die ein Copolymer aus einer dibasischen Carbonsäure und einem Alkylen- oder Cycloalkylenpolyglykol sowie gegebenenfalls einem Alkylen- oder Cycloalkylenglykol enthalten. Polymere aus Ethylenterephthalat und Polyethylenoxid-terephthalat, in denen die Polyethylenoxid-Einheiten Molgewichte von 750 bis 5000 aufweisen und das Molverhältnis von Ethylenterephthalat zu Polyethylenoxid-terephthalat 50:50 bis 90:10 beträgt, und deren Einsatz in Waschmitteln ist in der deutschen Patentschrift DE 28 57 292 beschrieben. Polymere mit Molgewicht 15000 bis 50 000 aus Ethylenterephthalat und Polyethylenoxid-terephthalat, wobei die Polyethylenglykol-Einheiten Molgewichte von 1000 bis 10 000 aufweisen und das Molverhältnis von Ethylenterephthalat zu Polyethylenoxid-terephthalat 2:1 bis 6:1 beträgt, können gemäß der deutschen Offenlegungsschrift DE 33 24 258 in Waschmitteln eingesetzt werden. Das europäische Patent EP 066 944 betrifft Textilbehandlungsmittel, die einen Copolyester aus Ethylenglykol, Polyethylenglykol, aromatischer Dicarbonsäure und sulfonierter aromatischer Dicarbonsäure in bestimmten Molverhältnissen enthalten. Aus dem europäischen Patent EP 0 185 427 sind Methyl- oder Ethylgruppen-endverschlossene Polyester mit Ethylen-und/oder Propylen-terephthalat- und Polyethylenoxid-terephthalat-Einheiten und Waschmittel, die derartiges Soil-release-Polymer enthalten, bekannt. Das europäische Patent EP 0 241 984 betrifft einen Polyester, der neben Oxyethylen-Gruppen und Terephthalsäureeinheiten auch substituierte Ethyleneinheiten sowie Glycerineinheiten enthält. Aus dem europäischen Patent EP 0 241 985 sind Polyester bekannt, die neben Oxyethylen-Gruppen und Terephthalsäureeinheiten 1,2-Propylen-, 1,2-Butylen- und/oder 3-Methoxy-1,2-propylengruppen sowie Glycerineinheiten enthalten und mit C<sub>1</sub>- bis C<sub>4</sub>-Alkylgruppen endgruppenverschlossen sind. Die europäische Patentschrift EP 0 253 567 betrifft Soil-release-Polymere mit einer Molmasse von 900 bis 9000 aus Ethylenterephthalat und Polyethylenoxid-terephthalat, wobei die Polyethylenglykol-Einheiten Molgewichte von 300 bis 3000 aufweisen und das Molverhältnis von Ethylenterephthalat zu Polyethylenoxid-terephthalat 0,6 bis 0,95 beträgt. Aus der europäischen Patentanmeldung EP 0 272 033 sind zumindest anteilig durch C<sub>1-4</sub>-Alkyl- oder Acylreste endgruppenverschlossene Polyester mit Poly-propylenterephthalat- und Polyoxyethylenterephthalat-Einheiten bekannt. Das europäische Patent EP 0 274 907 beschreibt sulfoethyl-endgruppenverschlossene terephthalathaltige Soil-release-Polyester. In der europäischen Patentanmeldung EP 0 357 280 werden durch Sulfonierung ungesättigter Endgruppen Soil-Release-Polyester mit Terephthalat-, Alkylenglykol- und Poly-C<sub>2-4</sub>-Glykol-Einheiten hergestellt. Die internationale Patentanmeldung WO 95/32232 betrifft schmutzablösevermögende Polyester der allgemeinen Formel



in der

- a eine Zahl von 2 bis 8,
- b eine Zahl von 1 bis 300,
- o eine Zahl von 2 bis 8,
- p eine Zahl von 1 bis 300 und
- y eine Zahl von 1 bis 500 bedeutet,
- Ph ein o-, m- oder p-Phenylrest ist, der 1 bis 4 Substituenten, ausgewählt aus Alkylresten mit 1 bis 22 C-Atomen, Sulfonsäuregruppen, Carboxylgruppen und deren Mischungen, tragen kann,
- R ausgewählt wird aus Wasserstoff, einem Alkylrest mit 1 bis 22 C-Atomen und deren Mischungen, und
- X und Y unabhängig voneinander aus Wasserstoff, Alkyl- und Arylmonocarbonsäureresten mit 5 bis 32 C-Atomen, Hydroxymonocarbonsäureresten mit 2 bis 22 C-Atomen und einem Oligomerisierungsgrad von 1 bis 100 sowie Dicarbonsäurehalbesterresten, deren zweite Carbonsäuregruppe mit einem Alkohol

A-(OCHZCH<sub>2</sub>)<sub>d</sub>-OH verestert ist, bei dem A einen Alkyl- oder Alkenylrest mit 8 bis 22 C-Atomen, Z Wasserstoff oder einen Alkylrest mit 1 bis 2 C-Atomen und d eine Zahl von 1 bis 40 bedeutet, mit der Maßgabe, daß X und Y nicht gleichzeitig Wasserstoff sind, wenn R Wasserstoff oder ein Alkylrest mit 1 C-Atom, a und/oder o 2 und b und/oder p 1 ist, ausgewählt werden.

5

**[0012]** Ebenso ist es auch möglich, als Überzugsmaterialien nichtionische Tenside, worunter insbesondere bei Raumtemperatur feste Polyalkoxylate von Fettalkoholen zu verstehen sind, und Aniontenside, insbesondere C<sub>9</sub>-C<sub>13</sub>-Alkylbenzolsulfonate, C<sub>12</sub>-C<sub>18</sub>-Fettalkoholsulfate sowie C<sub>12</sub>-C<sub>18</sub>-Fettsäuren und deren Salze, und Mischungen aus diesen einzusetzen, wobei die Aniontenside in der Regel als Alkalisalze, insbesondere Natriumsalze vorliegen.

10 **[0013]** Die erfindungsgemäßen Teilchen besitzen einen Gehalt an Bleichaktivator gemäß Formel (I) von vorzugsweise mindestens 40 Gew.-% und insbesondere von 50 Gew.-% bis 92 Gew.-%; das Überzugsmaterial ist vorzugsweise in Mengen bis zu 60 Gew.-%, insbesondere von 3 Gew.-% bis 50 Gew.-% und mit besonderem Vorteil von 10 Gew.-% bis 25 Gew.-%, bezogen auf die Summe aus Bleichaktivator und Überzugsmaterial, in den Granulaten enthalten.

15 **[0014]** Herstellungsbedingt können die Granulate geringe Mengen an freiem, nicht als Kristallwasser oder in vergleichbarer Form gebundenem Wasser enthalten. Diese sollten möglichst gering sein, wobei normalerweise Mengen bis zu etwa 5 Gew.-% tolerierbar sein können. Vorzugsweise enthalten die Granulate jedoch 0 bis 3 Gew.-% Wasser.

**[0015]** Die Erfindung betrifft weiterhin ein Verfahren zur Herstellung von umhüllten Bleichaktivator gemäß Formel (I) enthaltenden Granulaten dadurch, 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, mit einem flüssigen beziehungsweise durch Erwärmen verflüssigten organischen Umhüllungsmaterial besprüht, wobei das zu umhüllende Material vorzugsweise in Bewegung gehalten wird, beispielsweise dadurch, daß es sich in einer Wirbelschicht, einem Mischer oder Granulator befindet. Bei letzteren kann, insbesondere wenn Bindemittel anwesend sind oder das Umhüllungsmaterial auch Bindemittel-Eigenschaften aufweist, in einfacher Weise eine Einstellung der gewünschten Teilchengröße beziehungsweise Teilchengrößenverteilung der resultierenden umhüllten Partikel im wesentlichen über die Zeitdauer der Mischung beziehungsweise Granulation erfolgen. Organische und auch anorganische Umhüllungsmaterialien wie die genannten Alkali- oder Erdalkalisalze, insbesondere wenn sie bei Raumtemperatur fest sind, können auch auf diese Weise aufgebracht werden, wenn man sie zuvor in eine Lösung oder zumindest eine pumpbare und sprühhfähige Aufschlämmung überführt, wobei Wasser das bevorzugte Lösungs- beziehungsweise Aufschlämmungsmittel ist, und gewünschtenfalls das Lösungs- beziehungsweise Aufschlämmungsmittel anschließend an den Umhüllungsvorgang durch einen Trocknungsschritt zumindest teilweise wieder entfernt werden kann. Der Trocknungsschritt kann auch, insbesondere wenn die Umhüllung in einer Wirbelschicht mit eingetragener Luft bei Temperaturen von vorzugsweise 25 °C bis 80 °C und insbesondere 45 °C bis 75 °C vorgenommen wird, gleichzeitig mit dem Umhüllungsvorgang erfolgen.

25 **[0016]** Eine weitere Ausgestaltung des erfindungsgemäßen Verfahrens besteht darin, den Bleichaktivator gemäß Formel (I) in durch Erwärmen verflüssigtes Umhüllungsmaterial einzubringen, die entstehende Mischung unter den Schmelzpunkt beziehungsweise die Erweichungstemperatur des Umhüllungsmaterials abzukühlen und dabei oder anschließend in im Prinzip bekannter Art durch beispielsweise Pelletieren, Pastillieren, Extrudieren oder gewünschtenfalls Mahlen in Granulate zu überführen. Bevorzugte Umhüllungsmaterialien in dieser Verfahrensvariante sind die oben genannten Wachse, Polyester und Fettsäuren, insbesondere Stearinsäure.

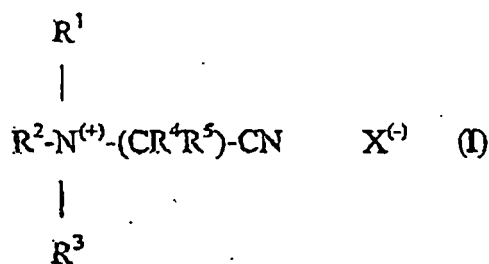
30 **[0017]** Sofern die umhüllten Granulate zu stark zum Kleben neigen, können sie mit üblichen Abpuderungsmitteln, beispielsweise feinteiliger Kieselsäure oder Zeolithen, nachbehandelt werden.

**[0018]** Erfindungsgemäße beziehungsweise durch das erfindungsgemäße Verfahren hergestellte umhüllte Teilchen weisen vorzugsweise mittlere Teilchendurchmesser im Bereich von 0,2 mm bis 3 mm, insbesondere 0,4 mm bis 1,8 mm auf. Sie sind bei Lagerung über längere Zeiträume stabil, insbesondere gegenüber Hydrolyse des Bleichaktivators gemäß Formel (I), und werden in insbesondere teilchenförmigen Wasch- und 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.

## 50 Patentansprüche

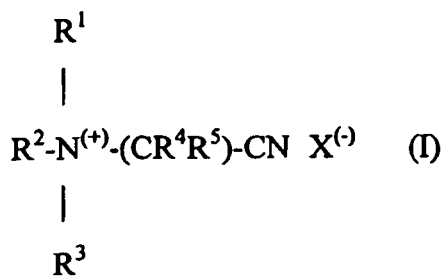
1. Verfahren zur Herstellung von umhüllten, Bleichaktivator gemäß Formel (I)

55



in der R<sup>1</sup> für -H, -CH<sub>3</sub>, einen C<sub>2-24</sub>-Alkyl- oder -Alkenylrest, einen substituierten C<sub>2-24</sub> Alkyl- oder -Alkenylrest mit mindestens einem Substituenten aus der Gruppe -Cl, -Br, -OH, -NH<sub>2</sub>, -CN, einen Alkyl- oder Alkenylarylrest mit einer C<sub>1-24</sub>-Alkylgruppe, oder für einen substituierten Alkyl- oder Alkenylarylrest mit einer C<sub>1-24</sub>-Alkylgruppe und mindestens einem weiteren Substituenten am aromatischen Ring steht, R<sup>2</sup> und R<sup>3</sup> unabhängig voneinander ausgewählt sind aus -CH<sub>2</sub>-CN, -CH<sub>3</sub>, -CH<sub>2</sub>-CH<sub>3</sub>, -CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>3</sub>, -CH(CH<sub>3</sub>)-CH<sub>3</sub>, -CH<sub>2</sub>-OH, -CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-OH, -CH(OH)-CH<sub>3</sub>, -CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-OH, -CH<sub>2</sub>-CH(OH)-CH<sub>3</sub>, -CH(OH)-CH<sub>2</sub>-CH<sub>3</sub>, -(CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>-O)<sub>n</sub>H mit n = 1, 2, 3, 4, 5 oder 6, R<sup>4</sup> und R<sup>5</sup> unabhängig voneinander eine voranstehend für R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup> oder R<sup>3</sup> angegebene Bedeutung haben und X ein ladungsausgleichendes Anion ist, enthaltenden Teilchen **dadurch**, daß man den in fester, insbesondere pulverförmiger Form vorliegenden Bleichaktivator gemäß Formel (I), gewünschtenfalls in Abmischung mit Bindemittel und/oder festem Füllstoff, mit einem flüssigen beziehungsweise durch Erwärmen verflüssigten organischen Umhüllungsmaterial besprüht, wobei das zu umhüllende Material insbesondere in Bewegung gehalten wird.

2. Verfahren nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet, daß** man es in einer Wirbelschicht, einem Mischer oder Granulator ausführt.
3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, **dadurch gekennzeichnet, daß** das Überzugsmaterial aus den anorganischen Salzen wie Alkalisulfaten, Alkalichloriden, Alkalisilikaten, Alkaliphosphaten, Alkaliphosphonaten, Erdalkalisulfaten und Erdalkalisilikaten, Paraffinwachsen, wasserlöslichen polymeren Verbindungen auf Saccharid-Basis, wie Stärke beziehungsweise Stärke- oder Cellulose-Derivate; polymeren Alkoholen wie Polyvinylalkoholen und Polyethylenglykolen, homo- und copolymeren Polycarboxylaten, Polyestern aus Dicarbonsäuren und gegebenenfalls oligo- oder polymeren Alkoholen, nichtionischen Tenside, anionischen Tenside, Hydroxycarbonsäuren wie Glykolsäure und Citronensäure, und/oder Fettsäuren ausgewählt wird.
4. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 3, **dadurch gekennzeichnet, daß** man das Umhüllungsmaterial zuvor in eine Lösung oder zumindest eine pumpbare und sprühfähige Aufschlämmung überführt und gewünschtefalls das Lösungsbeziehungsweise Aufschlämmungsmittel gleichzeitig mit oder anschließend an den Umhüllungsvorgang durch einen Trocknungsschritt zumindest teilweise wieder entfernt.
5. Verfahren nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet, daß** man den Bleichaktivator, gemäß Formel (I) in durch Erwärmen verflüssigtes Umhüllungsmaterial einbringt, die entstehende Mischung unter den Schmelzpunkt beziehungsweise die Erweichungstemperatur des umhüllungsmaterials abkühlt und dabei oder anschließend in im Prinzip bekannter Art in Granulate überführt.
6. Verfahren nach Anspruch 5, **dadurch gekennzeichnet, daß** das Umhüllungsmaterial Wachs, Polyester oder Fettsäure, insbesondere Stearinsäure, ist.
7. Teilchen mit Bleichaktivator der allgemeinen Formel (I),



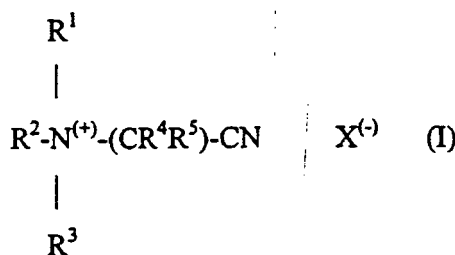
## EP 1 305 386 B1

in der R<sup>1</sup> für -H, -CH<sub>3</sub>, einen C<sub>2-24</sub>-Alkyl- oder -Alkenylrest, einen substituierten C<sub>2-24</sub>-Alkyl- oder -Alkenylrest mit mindestens einem Substituenten aus der Gruppe -Cl, -Br, -OH, -NH<sub>2</sub>, -CN, einen Alkyl- oder Alkenylarylrest mit einer C<sub>1-24</sub>-Alkylgruppe, oder für einen substituierten Alkyl- oder Alkenylarylrest mit einer C<sub>1-24</sub>-Alkylgruppe und mindestens einem weiteren Substituenten am aromatischen Ring steht, R<sup>2</sup> und R<sup>3</sup> unabhängig voneinander ausgewählt sind aus -CH<sub>2</sub>-CN, -CH<sub>3</sub>, -CH<sub>2</sub>-CH<sub>3</sub>, -CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-C<sub>H</sub><sub>3</sub>, -CH(CH<sub>3</sub>)-CH<sub>3</sub>, -CH<sub>2</sub>-OH, -CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-OH, -CH(OH)-CH<sub>3</sub>, -CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-OH, -CH<sub>2</sub>-CH(OH)-CH<sub>3</sub>, -CH(OH)-CH<sub>2</sub>-CH<sub>3</sub>, -(CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>-O)<sub>n</sub>H mit n = 1, 2, 3, 4, 5 oder 6, R<sup>4</sup> und R<sup>5</sup> unabhängig voneinander eine voranstehend für R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup> oder R<sup>3</sup> angegebene Bedeutung haben und X ein ladungsausgleichendes Anion ist, das nach dem Verfahren gemäß einem der Ansprüche 1 bis 6 erhältlich ist, mit dem Umhüllungsmaterial möglichst vollständig umhüllt ist und einen mittleren Teilchendurchmesser im Bereich von 0,2 mm bis 3 mm aufweist.

8. Teilchen nach Anspruch 7, **dadurch gekennzeichnet, daß** es mindestens 40 Gew.-% und insbesondere von 50 Gew.-% bis 92 Gew.-% Bleichaktivator gemäß Formel (I) und Überzugsmaterial in Mengen bis zu 60 Gew.-%, insbesondere von 8 Gew.-% bis 50 Gew.-% und mit besonderem Vorteil von 10 Gew.-% bis 25 Gew.-%, bezogen auf die Summe aus Bleichaktivator und Überzugsmaterial, enthält.
9. Teilchen nach Anspruch 7 oder 8, **dadurch gekennzeichnet, daß** in der Verbindung gemäß Formel I R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup> und R<sup>3</sup> gleich sind.
10. Teilchen nach Anspruch 9, **dadurch gekennzeichnet, daß** in der Verbindung gemäß Formel I R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup> und R<sup>3</sup> Methylgruppen bedeuten.
11. Teilchen nach einem der Ansprüche 7 bis 10, **dadurch gekennzeichnet, daß** in der Verbindung gemäß Formel I unter den Resten R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup> und R<sup>3</sup> mindestens 1 oder 2 der genannten Reste Methylgruppen sind und die anderen mehrere C-Atome aufweisen.
12. Teilchen nach einem der Ansprüche 7 bis 11, **dadurch gekennzeichnet, daß** in der Verbindung gemäß Formel I das Anion X<sup>-</sup> ein Halogenid wie Chlorid, Fluorid, Iodid und Bromid, Nitrat, Hydroxid, Phosphat, Hydrogenphosphat, Dihydrogenphosphat, Pyrophosphat, Metaphosphat, Hexafluorophosphat, Carbonat, Hydrogencarbonat, Sulfat, Hydrogensulfat, C<sub>1-20</sub>-Alkylsulfat, C<sub>1-20</sub>-Alkylsulfonat, gegebenenfalls C<sub>1-18</sub>-alkylsubstituiertes Arylsulfonat, Chlorat, Perchlorat und/oder ein Anion von C<sub>1-24</sub>-Carbonsäuren wie Formiat, Acetat, Laurat, Benzoat oder Citrat, allein oder in beliebigen Mischungen, ist.
13. Teilchen nach Anspruch 12, **dadurch gekennzeichnet, daß** in der Verbindung gemäß Formel I das Anion X Chlorid, Sulfat, Hydrogensulfat, Ethosulfat, C<sub>12/18</sub><sup>-</sup>, C<sub>12/16</sub><sup>-</sup> oder C<sub>13/15</sub>-Alkylsulfat, Laurylsulfat, Dodecylbenzolsulfonat, Toluolsulfonat, Cumolsulfonat, Xylolsulfonat oder Methosulfat oder Mischungen aus diesen ist.
14. Verwendung von Teilchen gemäß einem der Ansprüche 7 bis 13 zur Herstellung insbesondere teilchenförmiger Wasch- und Reinigungsmittel.

### Claims

1. Method for producing enclosed particles containing bleach activator according to formula (I),

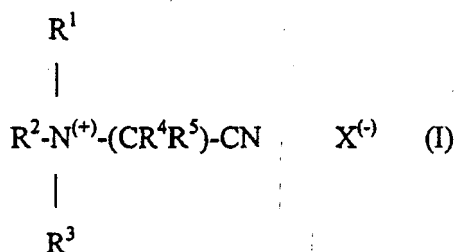


in which R<sup>1</sup> is -H, -CH<sub>3</sub>, a C<sub>2-24</sub>-alkyl or -alkenyl radical, a substituted C<sub>2-24</sub>-alkyl or -alkenyl radical having at least one substituent from the group -Cl, -Br, -OH, -NH<sub>2</sub>, -CN, an alkyl- or alkenylaryl radical with a C<sub>1-24</sub>-alkyl group, or



is a substituted alkyl- or alkenylaryl radical with a C<sub>1-24</sub>-alkyl group and at least one other substituent on the aromatic ring, R<sup>2</sup> and R<sup>3</sup>, independently of one another, are chosen from -CH<sub>2</sub>-CN, -CH<sub>3</sub>, -CH<sub>2</sub>-CH<sub>3</sub>, -CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>3</sub>, -CH(CH<sub>3</sub>)-CH<sub>3</sub>, -CH<sub>2</sub>-OH, -CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-OH, -CH(OH)-CH<sub>3</sub>, -CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-OH, -CH<sub>2</sub>-CH(OH)-CH<sub>3</sub>, -CH(OH)-CH<sub>2</sub>-CH<sub>3</sub>, -(CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>-O)<sub>n</sub>H where n = 1, 2, 3, 4, 5 or 6, R<sup>4</sup> and R<sup>5</sup>, independently of one another, have an abovementioned meaning given for R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup> or R<sup>3</sup>, and X is a charge-balancing anion, by spraying the bleach activator according to formula (I) present in solid, in particular pulverulent, form, if desired in a mixture with binder and/or solid filler, with an organic enclosing material which is liquid or liquefied by heating, where the material to be enclosed is, in particular, kept in motion.

2. Method according to Claim 1, **characterized in that** it is carried out in a fluidized bed, a mixer or granulator.
3. Method according to Claim 1 or 2, **characterized in that** the coating material is chosen from the inorganic salts, such as alkali metal sulphates, alkali metal chlorides, alkali metal silicates, alkali metal phosphates, alkali metal phosphonates, alkaline earth metal sulphates and alkaline earth metal silicates, paraffin waxes, water-soluble saccharide based polymeric compounds, such as starch or starch derivatives or cellulose derivatives, polymeric alcohols, such as polyvinyl alcohols and polyethylene glycols, homo- and copolymeric polycarboxylates, polyesters of dicarboxylic acids and optionally oligo- or polymeric alcohols, nonionic surfactants, anionic surfactants, hydroxy carboxylic acids, such as glycolic acid and citric acid, and/or fatty acids.
4. Method according to one of Claims 1 to 3, **characterized in that** the enclosing material is converted beforehand into a solution or at least a pumpable and sprayable slurry and, if desired, the solvent or slurrying agent is at least partially removed again during or subsequently to the enclosing operation by a drying step.
5. Method according to Claim 1, **characterized in that** the bleach activator according to formula (I) is introduced into enclosing material liquefied by heating, the resulting mixture is cooled to below the melting point or the softening point of the enclosing material and, during this or subsequently, converted into granules in a manner known in principle.
6. Method according to Claim 5, **characterized in that** the enclosing material is wax, polyester or fatty acid, in particular stearic acid.
7. Particle containing bleach activator of the general formula (I),



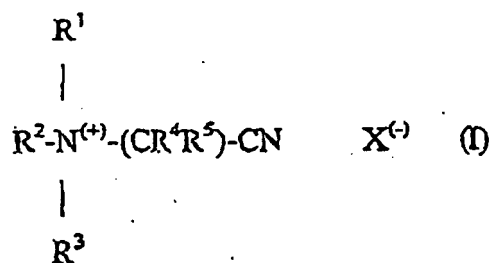
in which R<sup>1</sup> is -H, -CH<sub>3</sub>, a C<sub>2-24</sub>-alkyl or -alkenyl radical, a substituted C<sub>2-24</sub>-alkyl or -alkenyl radical having at least one substituent from the group -Cl, -Br, -OH, -NH<sub>2</sub>, -CN, an alkyl- or alkenylaryl radical with a C<sub>1-24</sub>-alkyl group, or is a substituted alkyl- or alkenylaryl radical with a C<sub>1-24</sub>-alkyl group and at least one other substituent on the aromatic ring, R<sup>2</sup> and R<sup>3</sup>, independently of one another, are chosen from -CH<sub>2</sub>-CN, -CH<sub>3</sub>, -CH<sub>2</sub>-CH<sub>3</sub>, -CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>3</sub>, -CH(CH<sub>3</sub>)-CH<sub>3</sub>, -CH<sub>2</sub>-OH, -CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-OH, -CH(OH)-CH<sub>3</sub>, -CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-OH, -CH<sub>2</sub>-CH(OH)-CH<sub>3</sub>, -CH(OH)-CH<sub>2</sub>-CH<sub>3</sub>, -(CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>-O)<sub>n</sub>H where n = 1, 2, 3, 4, 5 or 6, R<sup>4</sup> and R<sup>5</sup>, independently of one another, have an abovementioned meaning given for R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup> or R<sup>3</sup>, and X is a charge-balancing anion, which is obtainable by the method according to one of Claims 1 to 6 and is enclosed in the most complete manner possible with the enclosing material and has an average particle diameter in the range from 0.2mm to 3mm.

8. Particle according to Claim 7, **characterized in that** it comprises at least 40% by weight and in particular from 50% by weight to 92% by weight of bleach activator according to formula (I) and coating material in amounts up to 60% by weight, in particular from 8% by weight to 50% by weight and particularly advantageously from 10% by weight to 25% by weight, based on the sum of bleach activator and coating material.

9. Particle according to Claim 7 or 8, **characterized in that**, in the compound according to formula I, R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup> and R<sup>3</sup> are identical.
10. Particle according to Claim 9, **characterized in that**, in the compound according to formula I, R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup> and R<sup>3</sup> are methyl groups.
11. Particle according to one of Claims 7 to 10, **characterized in that**, in the compound according to formula I, among the radicals R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup> and R<sup>3</sup>, at least 1 or 2 of said radicals are methyl groups and the others have two or more carbon atoms.
12. Particle according to one of Claims 7 to 11, **characterized in that**, in the compound according to formula I, the anion X<sup>-</sup> is a halide such as chloride, fluoride, iodide and bromide, nitrate, hydroxide, phosphate, hydrogen phosphate, dihydrogen phosphate, pyrophosphate, metaphosphate, hexafluorophosphate, carbonate, hydrogen carbonate, sulphate, hydrogen sulphate, C<sub>1-20</sub>-alkyl sulphate, C<sub>1-20</sub>-alkylsulphonate, optionally C<sub>1-18</sub>-alkylsubstituted arylsulphonate, chlorate, perchlorate and/or an anion of C<sub>1-24</sub>-carboxylic acids, such as formate, acetate, laurate, benzoate or citrate, alone or in any desired mixtures.
13. Particle according to Claim 12, **characterized in that**, in the compound according to formula I, the anion X<sup>-</sup> is chloride, sulphate, hydrogen sulphate, ethosulphate, C<sub>12/18</sub><sup>-</sup>, C<sub>12/16</sub><sup>-</sup> or C<sub>13/15</sub>-alkyl sulphate, lauryl sulphate, dodecylbenzenesulphonate, toluenesulphonate, cumenesulphonate, xylenesulphonate or methosulphate or mixtures thereof.
14. Use of particles according to one of Claims 7 to 13 for the production of, in particular, particulate detergents and cleaners.

#### Revendications

1. Procédé de préparation de particules enrobées, contenant un activateur de blanchiment selon la formule (I)



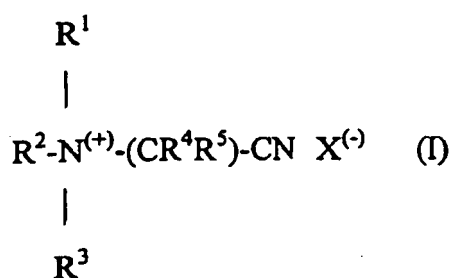
dans laquelle R<sup>1</sup> représente -H, -CH<sub>3</sub>, un radical alkyle ou alcényle en C<sub>2</sub> à C<sub>24</sub>, un radical alkyle ou alcényle en C<sub>2</sub> à C<sub>24</sub> substitué comprenant au moins un substituant du groupe formé par -Cl, -Br, -OH, -NH<sub>2</sub>, -CN, un radical alkylaryle ou alcénylaryle comprenant un groupe alkyle en C<sub>1</sub> à C<sub>24</sub>, ou un radical alkylaryle ou alcénylaryle substitué par un groupe alkyle en C<sub>1</sub> à C<sub>24</sub> et au moins un autre substituant sur le cycle aromatique, et R<sup>2</sup> et R<sup>3</sup> sont choisis indépendamment l'un de l'autre parmi -CH<sub>2</sub>-CN, -CH<sub>3</sub>, -CH<sub>2</sub>-CH<sub>3</sub>, -CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>3</sub>, -CH(CH<sub>3</sub>)-CH<sub>3</sub>, -CH<sub>2</sub>-OH, -CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-OH, -CH(OH)-CH<sub>3</sub>, -CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-OH, -CH<sub>2</sub>-CH(OH)-CH<sub>3</sub>, -CH(OH)-CH<sub>2</sub>-CH<sub>3</sub>, -(CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>-O)<sub>n</sub>H avec n = 1, 2, 3, 4, 5 ou 6, R<sup>4</sup> et R<sup>5</sup> présentent, indépendamment l'un de l'autre, une signification indiquée ci-dessus pour R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup> ou R<sup>3</sup> et X est un anion équilibrant la charge, en ce qu'on pulvérise sur 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, un matériau d'enrobage organique liquide ou fluidifié par chauffage, le matériau à enrober étant en particulier maintenu en mouvement.

2. Procédé selon la revendication 1, **caractérisé en ce qu'il** est réalisé dans un lit tourbillonnant, un mélangeur ou un granulateur.
3. Procédé selon la revendication 1 ou 2, **caractérisé en ce que** le matériau d'enrobage est choisi parmi les sels inorganiques, tels que les sulfates de métal alcalin, les chlorures de métal alcalin, les silicates de métal alcalin, les

## EP 1 305 386 B1

phosphates de métal alcalin, les phosphonates de métal alcalin, les sulfates de métal alcalino-terreux et les silicates de métal alcalino-terreux, les cires de paraffine, les composés polymères solubles dans l'eau à base de saccharide, tels que les amidons ou les dérivés d'amidon ou de cellulose, les alcools polymères tels que les poly(alcools vinyliques) et les polyéthylèneglycols, les polycarboxylates homopolymères et copolymères, les polyesters d'acides dicarboxyliques et d'alcools le cas échéant oligomères ou polymères, les agents tensioactifs non ioniques, les agents tensioactifs anioniques, les acides hydroxycarboxyliques, tels que l'acide glycolique et l'acide citrique et/ou les acides gras.

4. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 3, **caractérisé en ce qu'**on transporte le matériau d'enrobage au préalable dans une solution ou du moins une suspension pouvant être pompée et pulvérisable et on élimine à nouveau, du moins partiellement, si souhaité, le solvant ou l'agent de mise en suspension en même temps que le processus d'enrobage ou après celui-ci par une étape de séchage.
5. Procédé selon la revendication 1, **caractérisé en ce qu'**on introduit l'activateur de blanchiment selon la formule (I) dans du matériau d'enrobage fluidifié par chauffage, on refroidit le mélange formé sous le point de fusion ou sous la température de ramollissement du matériau d'enrobage et on le transforme, simultanément ou consécutivement, en granulats de manière en principe connue.
6. Procédé selon la revendication 5, **caractérisé en ce que** le matériau d'enrobage est une cire, un polyester ou un acide gras, en particulier l'acide stéarique.
7. Particule contenant l'activateur de blanchiment selon la formule générale (I),



dans laquelle R<sup>1</sup> représente -H, -CH<sub>3</sub>, un radical alkyle ou alcényle en C<sub>2</sub> à C<sub>24</sub>, un radical alkyle ou alcényle en C<sub>2</sub> à C<sub>24</sub> substitué par au moins un substituant du groupe formé par -Cl, -Br, -OH, -NH<sub>2</sub>, -CN, un radical alkylaryle ou alcénylaryle comprenant un groupe alkyle en C<sub>1</sub> à C<sub>24</sub> ou un groupe alkylaryle ou alcénylaryle substitué comprenant un groupe alkyle en C<sub>1</sub> à C<sub>24</sub> et au moins un autre substituant sur le cycle aromatique, R<sup>2</sup> et R<sup>3</sup> sont choisis, indépendamment l'un de l'autre parmi -CH<sub>2</sub>-CN, -CH<sub>3</sub>, -CH<sub>2</sub>-CH<sub>3</sub>, -CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>3</sub>, -CH(CH<sub>3</sub>)-CH<sub>3</sub>, -CH<sub>2</sub>-OH, -CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-OH, -CH(OH)-CH<sub>3</sub>, -CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-OH, CH<sub>2</sub>-CH(OH)-CH<sub>3</sub>, -CH(OH)-CH<sub>2</sub>-CH<sub>3</sub>, -(CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>-O)<sub>n</sub>H avec n = 1, 2, 3, 4, 5 ou 6, R<sup>4</sup> et R<sup>5</sup> présentent, indépendamment l'un de l'autre une signification indiquée ci-dessus pour R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup> ou R<sup>3</sup> et X est un anion équilibrant la charge, qui peut être obtenue selon le procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 6, qui est enrobée le plus complètement possible par le matériau d'enrobage et qui présente un diamètre moyen de particule dans la plage de 0,2 mm à 3 mm.

8. Particule selon la revendication 7, **caractérisée en ce qu'**elle contient au moins 40% en poids et en particulier de 50% en poids à 92% en poids d'activateur de blanchiment selon la formule (I) et du matériau de revêtement en des quantités jusqu'à 60% en poids, en particulier de 8% en poids à 50% en poids et de manière particulièrement avantageuse de 10% en poids à 25% en poids, par rapport à la somme d'activateur de blanchiment et de matériau de revêtement.
9. Particule selon la revendication 7 ou 8, **caractérisée en ce que**, dans le composé selon la formule I, R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup> et R<sup>3</sup> sont identiques.
10. Particule selon la revendication 9, **caractérisée en ce que** dans le composé selon la formule I, R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup> et R<sup>3</sup> signifient des groupes méthyle.
11. Particule selon l'une quelconque des revendications 7 à 10, **caractérisée en ce que** dans le composé selon la

## EP 1 305 386 B1

formule I, parmi les radicaux R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup> et R<sup>3</sup> au moins 1 ou 2 des radicaux mentionnés sont des groupes méthyle et les autres présentent plusieurs atomes de carbone.

5 12. Particule selon l'une quelconque des revendications 7 à 11, **caractérisée en ce que** dans le composé selon la formule I l'anion X- représente un halogénure, tel que le chlorure, le fluorure, l'iodure et le bromure, un nitrate, un hydroxyde, un phosphaté, un hydrogénophosphate, un dihydrogénophosphate, un pyrophosphate, un métaphosphate, un hexafluorophosphate, un carbonate, un hydrogénocarbonate, un sulfate, un hydrogénosulfate, un C<sub>1-20</sub>-alkylsulfate, un C<sub>1-20</sub>-alkylsulfonate, un arylsulfonate le cas échéant substitué par C<sub>1-18</sub>-alkyle, un chlorate, un perchlorate et/ou un anion d'acides C<sub>1-24</sub>-carboxyliques, tel que le formiate, l'acétate, le laurate, le benzoate ou le citrate, seuls ou dans des mélanges quelconques.

10 13. Particule selon la revendication 12, **caractérisée en ce que** dans le composé selon la formule I, l'anion X- représente chlorure, sulfate, hydrogénosulfate, éthosulfate, C<sub>12/18</sub>-alkylsulfate, C<sub>12/16</sub>-alkylsulfate ou C<sub>13/15</sub>-alkylsulfate, laurylsulfate, dodécylbenzènesulfonate, toluènesulfonate, cumènesulfonate, xylènesulfonate ou méthosulfate ou des mélanges de ceux-ci.

15 14. Utilisation de particules selon l'une quelconque des revendications 7 à 13 pour la préparation d'agents de lavage et de nettoyage, en particulier sous forme de particules.

20

25

30

35

40

45

50

55