

(19)



Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets



(11) Veröffentlichungsnummer: **0 272 402 B1**

(12)

EUROPÄISCHE PATENTSCHRIFT

(45) Veröffentlichungstag der Patentschrift: **13.03.91**

(51) Int. Cl.⁵: **C11D 3/39, C11D 17/00,
C11D 3/37**

(21) Anmeldenummer: **87115498.5**

(22) Anmeldetag: **22.10.87**

(54) Verfahren zur Umhüllung von Peroxycarbonsäuregranulaten.

(30) Priorität: **30.10.86 DE 3636904**

(43) Veröffentlichungstag der Anmeldung:
29.06.88 Patentblatt 88/26

(45) Bekanntmachung des Hinweises auf die
Patenterteilung:
13.03.91 Patentblatt 91/11

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

(56) Entgegenhaltungen:
FR-A- 2 332 322
US-A- 3 770 816

(73) Patentinhaber: **Henkel Kommanditgesellschaft
auf Aktien**
Postfach 1100 Henkelstrasse 67
W-4000 Düsseldorf-Holthausen(DE)

(72) Erfinder: **Jacobs, Jochen, Dr.**
Am Acker 20
W-5600 Wuppertal(DE)
Erfinder: **Carduck, Franz-Josef, Dr.**
Landstrasse 18
W-5657 Haan(DE)
Erfinder: **Smulders, Eduard, Dr.**
Menzelweg 15
W-4010 Hilden(DE)
Erfinder: **Dankowski, Manfred, Dr.**
Stifterstrasse 14
W-8757 Karlstein(DE)

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

Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von Bleichwirkstoffen in granulierter Form, die als Bleichkomponente feste Peroxycarbonsäure enthalten, sowie die nach diesem Verfahren herstellbaren Bleichwirkstoffe und deren Verwendung.

Auf dem Gebiet der Textilbleiche werden in großem Umfang Bleichmittel auf Basis von Persauerstoffverbindungen eingesetzt. Weite Verbreitung haben insbesondere Wasserstoffperoxid und seine anorganischen Derivate, wie Natriumperborat und Natriumpercarbonat gefunden, die einerseits sehr sicher handhabbare, milde Oxidationsmittel darstellen und andererseits bei genügend hohen Temperaturen ein gutes Bleichvermögen besitzen. Für den Einsatz bei niedrigeren Temperaturen werden dagegen, um eine Bleiche in ausreichend kurzer Zeit zu erreichen, stärkere Oxidationsmittel, wie etwa Peroxycarbonsäuren, benötigt. Peroxycarbonsäuren, auch kürzer als Percarbonsäuren oder einfach Persäuren bezeichnet, sind jedoch sehr aggressive Oxidationsmittel, die zur exothermen Zersetzung und Explosion neigen, und können in reiner Form nicht ohne Schutzvorkehrungen gehandhabt werden. Es ist deshalb u.a. vorgeschlagen worden, um diese Nachteile zu vermeiden, diese Verbindungen erst in situ aus den ungefährlichen anorganischen Perverbindungen und bestimmten Acylierungsmitteln, sogenannten Aktivatoren, zu erzeugen, die als solche keine exotherme Zersetzung oder Oxidationsreaktionen zeigen, sondern allenfalls hydrolyseempfindlich sind. Dieses Verfahren ist durch die Verwendung von zwei getrennt zu dosierenden Komponenten aufwendig, und zudem erfordert die Aktivierungsreaktion zwischen anorganischen Perverbindungen und Aktivatoren vor allem bei sehr niedrigen Arbeitstemperaturen eine unter Umständen unerwünscht lange Vorlaufzeit.

Aus diesen Gründen ist man seit langem bemüht, geeignete Maßnahmen zu finden, die es erlauben, Percarbonsäuren trotz ihrer Instabilität und aggressiven chemischen Eigenschaften als solche zum Bleichen von Textilien zu verwenden. Besonders für die Anwendung in Kombination mit Waschverfahren hat sich dabei das Interesse auf die festen Percarbonsäuren gerichtet.

So beschreibt die belgische Patentschrift 560 389 die Stabilisierung von festen Peroxycarbonsäuren mit Hilfe von hydratisierbaren anorganischen Salzen, wobei auch eine Granulierung möglich ist. Die Überführung in die granuliert Form ist insbesondere dann erwünscht, wenn die Percarbonsäuren noch mit anderen Komponenten gemischt werden sollen, die aber z. B. wegen ihrer Oxidationsempfindlichkeit nicht in direkten Kontakt mit den Persäuren kommen dürfen. Die deutsche Offenle-

gungsschrift 2 422 691 erwähnt eine besondere Ausgestaltung der Stabilisierung mit Salzen, bei der Gemische aus Magnesiumsulfat mit wenig Natrium- oder Kaliumsulfat verwendet werden.

Eine andere Maßnahme zur Verhinderung unerwünschter Wechselwirkungen zwischen Peroxycarbonsäuren und anderen Komponenten stellt die Umhüllung von Persäureteilchen dar. In der französischen Patentschrift 1 262 475 werden hierzu hydrophile Filmbildner, wie Gelatine, verwendet. In der britischen Patentschrift 1 387 167 wird vorgeschlagen, wasserundurchlässige Materialien, wie Fette und Wachse, zur Umhüllung einzusetzen. Eine weitere Variante bietet die deutsche Offenlegungsschrift 27 37 864, in der Tenside als Überzeugungsmaterialien vorgeschlagen werden.

Weiterhin sind zahlreiche Vorschläge gemacht worden, die Phlegmatisierung durch Salzhydrate mit dem Umhüllungsverfahren zu verbinden: So beispielsweise in der deutschen Offenlegungsschrift 24 22 735, in der ein Gemisch zweier Granulate beschrieben wird, von denen eines aus Salzhydrate enthaltenden, mit Fettalkohol überzogenen Percarbonsäureteilchen besteht. Ähnliche Granulate beschreiben die US-Patentschriften 3 770 816 und 4 170 453 und die deutschen Offenlegungsschrift 26 52 424. Die US-Patentschrift 4 259 201 gibt ein Beispiel für die Verwendung salzhaltiger, mit Tensiden überzogener Persäuregranulate in Waschmitteln.

Obwohl durch die beschriebenen Maßnahmen eine Reihe von Problemen beim Einsatz der Peroxycarbonsäuren gelöst worden sind, war man bis in jüngste Zeit noch weit von einer Percarbonsäureformulierung entfernt, die allen Anforderungen an gefahrlose Handhabbarkeit, mechanische und chemische Stabilität, Löslichkeit und wirtschaftliche Herstellung gerecht wird. So stellen die Granulate aus Persäuren und anorganischen Salzen zwar hinreichend phlegmatisierte Formen dar; sie sind aber nur wenig abriebfest, so daß es in vielen Fällen nicht gelingt, die Freisetzung der Peroxycarbonsäuren aus den Granulaten während der Lagerung und damit die Oxidation anderer empfindlicher Komponenten der Bleichzubereitungen, die diese Granulate enthalten, zu verhindern. Die Anwendung von Hüllsubstanzen verbessert zwar die mechanischen Eigenschaften der Granulate und verringert die Wechselwirkung mit anderen Komponenten, bringt aber andere Nachteile mit sich, wie geringe chemische Stabilität bei einigen hydrophilen Hüllsubstanzen oder Behinderung der Auflösung in Wasser bei hydrophoben Überzügen oder solchen aus wasserfreien Tensiden.

Man ist deshalb nach wie vor bemüht, neue Persäureformulierungen mit insgesamt besseren Eigenschaften zu finden, und versucht dabei u.a., die Abhängigkeit der Stabilität von der Art der zuge-

setzten Hilfsstoffe zu ergründen. So haben sich viele Komplexbildner, die in der Lage sind, Schwermetalle zu maskieren, bei nahezu allen Peroxycarbonsäuren als Stabilisatoren gegen katalytische Zersetzung bewährt, während z. B. bei bestimmten Peroxycarbonsäuren, wie in der US-Patentschrift 3 639 285 erwähnt wird, Tenside die Zersetzung fördern. Bei anderen Peroxycarbonsäuren wiederum wirken, wie aus der europäischen Offenlegungsschrift 74 730 hervorgeht, bestimmte Überzugsmittel destabilisierend. Aufgrund dieser und weiterer ähnlicher Ergebnisse scheint sich heute die Auffassung durchzusetzen, daß sich die Erfahrungen mit einem Persäuretyp nur selten auf einen anderen Typ übertragen lassen. Optimale Formulierungen sind danach nur durch Maßnahmen zu erreichen, die auf den jeweiligen Typ von Percarbonsäure individuell zugeschnitten sind.

Eine besonders stabile Formulierung von festen aliphatischen Peroxycarbonsäuren wird in der älteren Anmeldung EP-A 200 163 beschrieben. Es handelt sich um ein Granulat aus Persäure, hydratisierbarem anorganischem Salz und einer organischen, in alkalisch-wäßrigen Milieu löslichen Polymerverbindung, in dem alle Komponenten gleichmäßig in den einzelnen Körnern des Granulats verteilt sind und das in Wasser allein einen pH-Wert im schwach sauren Bereich ergibt.

Diese Peroxycarbonsäureformulierung stellt eine ausreichend phlegmatisierte, abriebfeste und staubfreie und somit gut handhabbare Form der festen aliphatischen Persäuren dar. Trotz der hohen mechanischen Stabilität lösen sich die Granulate schnell in Wasser oder alkalisch-wäßrigem Milieu, so daß die enthaltenen Persäuren ohne Verzögerung als Bleichmittel in der Flotte zur Verfügung stehen. Die Persäuren sind in dieser Form chemisch ungewöhnlich stabil und deshalb auch unter ungünstigen Bedingungen lange lagerbar. Bevorzugtes Anwendungsgebiet ist die Bleiche von Textilien im Waschprozeß.

Obwohl als ein besonderer Vorteil der Granulate aus dieser älteren Anmeldung EP-A 200 163 ihre Verträglichkeit mit anderen Waschmittelbestandteilen, insbesondere alkalisch reagierenden Substanzen und oxidationsempfindlichen Komponenten angesehen wird, zeigte sich, daß diese Granulate, wenn auch wesentlich schwächer als andere, während der Lagerung mit gewissen Parfümkomponenten, die in Waschmitteln eingesetzt werden, störende Reaktionen eingehen können.

Im Bemühen, die unerwünschten Wechselwirkungen zwischen granulierten festen Persäuren und leicht oxidierbaren Stoffen, insbesondere Parfümbestandteilen auszuschalten, wurde nun gefunden, daß es möglich ist, mit ganz bestimmten Substanzen Persäuregranulate derart einzuhüllen, daß diese Wechselwirkungen wesentlich verringert

werden. Dieser Befund beschränkte sich nicht auf die Granulate der EP-A 200 163.

Gegenstand der Erfindung ist daher ein Verfahren zur Umhüllung von granulierten festen Peroxycarbonsäuren, das darin besteht, vorgefertigte Persäuregranulate unter Bewegung mit der wäßrigen Lösung oder Dispersion eines in alkalisch-wäßrigen Milieu löslichen Homo- oder Copolymerisats einer ungesättigten, 3 bis 6 Kohlenstoffatome enthaltenden Carbonsäure zu besprühen und gleichzeitig und/oder anschließend zu trocknen. Weitere Gegenstände der Erfindung sind die nach diesem Verfahren herstellbaren Bleichwirkstoffe und deren Verwendung.

Das neue Verfahren führt zu einem granulierten Bleichwirkstoff, dessen einzelne Teile jeweils aus einem persäurehaltigen Kern umgeben mit einer zusammenhängenden Hülle von Polymeren bestehen. Derartige Granulate neigen in besonders geringem Maße zur Wechselwirkung mit umgebenden Materialien und führen deshalb in Mischung mit oxidationsempfindlichen Substanzen zu außergewöhnlicher Lagerstabilität. Besonders bemerkenswert ist die Beständigkeit oxidationsempfindlicher Substanzen, vor allem Parfüms, wenn sie im Gemisch mit alkalischen Komponenten, etwa in pulverförmigen Waschmitteln mit den Granulaten zusammen vorliegen.

Über die Verbesserung der Lagerstabilität hinaus führt die Umhüllung mit den in alkalisch-wäßrigen Milieu löslichen polymeren Carbonsäuren zu einer mechanischen Verfestigung der Granulatteilchen, die sich in verringertem Abrieb bemerkbar macht und es auf diese Weise ermöglicht, auch Granulate für technische Zwecke nutzbar zu machen, die bisher als zu wenig stabil galten. Dies wird erreicht, ohne daß andere vorteilhafte Eigenschaften der zu umhüllenden Granulate, insbesondere die Löslichkeit in Wasser oder wäßrig-alkalischem Milieu, wesentlich beeinträchtigt würden.

Als Hüllsubstanzen eignen sich in wäßrig-alkalischem Milieu lösliche polymere Carbonsäuren, die durch Homo- oder Copolymerisation ungesättigter Carbonsäuren mit 3 bis 6 C-Atomen oder deren Anhydriden hergestellt werden. Als solche gelten im Rahmen der Erfindung auch Partialsalze dieser polymeren Carbonsäuren, soweit sie in 1 prozentiger Mischung mit Wasser einen pH-Wert nicht über 8, vorzugsweise nicht über 6,5 ergeben. Besonders bevorzugt werden die Homopolymerisate von Acrylsäure, Methacrylsäure, alpha-Hydroxyacrylsäure, Maleinsäure, Fumarsäure und Crotonsäure sowie die Copolymerisate dieser Monomeren untereinander und die Copolymeren mit nicht Carboxylgruppen tragenden Monomeren, insbesondere Ethylen, Vinylacetat, Vinylmethylether, Styrol und ähnlichen.

Von diesen wiederum werden die Copolymeren

aus Acrylsäure und/oder Methacrylsäure mit Maleinsäure (Molverhältnis 1 : 5 bis 5 : 1) und, insbesondere, Polyacrylsäure als Hüllmaterial ganz besonders bevorzugt.

Das mittlere Molekulargewicht der polymeren Carbonsäuren liegt üblicherweise oberhalb von etwa 1000, vorzugsweise oberhalb von etwa 5000, und insbesondere oberhalb von etwa 10 000. Die Obergrenze des Molekulargewichts wird in erster Linie durch die Viskosität der Lösung bestimmt und kann über 1 000 000 liegen. Vorzugsweise liegt das Molekulargewicht der als Hüllsubstanzen verwendeten Polymeren aber unterhalb von etwa 250 000, insbesondere unterhalb von etwa 100 000.

Selbstverständlich ist es auch möglich, neben den Polymeren andere als Hüllsubstanzen verwendbare Stoffe mit in die Hülle einzubauen, sofern dadurch die Eigenschaften des Überzugs und des Granulats nicht nachteilig verändert werden.

Die Aufbringung der Hüllsubstanzen kann mit an sich bekannten Methoden vorgenommen werden, beispielsweise durch Aufsprühen wäßriger Lösungen oder Dispersionen der Hüllsubstanz auf die vorgefertigten Granulate, während diese auf einem Teller oder in einer Trommel bewegt werden. Durch geeignete Wahl der Flüssigkeitsmenge, der Zugabegeschwindigkeit und der Mechanik läßt sich erreichen, daß die Teilchen nicht miteinander verbacken. Bereits während des Aufbringens der Lösung kann mit der Trocknung des Granulates, etwa durch einen Luftstrom, begonnen werden, bei der es zweckmäßig sein kann, das Granulat weiter in Bewegung zu halten. Der Trocknungsgrad läßt sich weitgehend den späteren Anforderungen an das Granulat anpassen, wird aber meist so gewählt, daß die fertigen Granulate etwa den Wassergehalt aufweisen, den auch die Ausgangsgranulate hatten.

Ein besonders bevorzugtes Umhüllungsverfahren besteht darin, die wäßrigen Polymerlösungen oder -dispersionen in einem Wirbelbett auf die Granulatteilchen aufzuprühen, während gleichzeitig mit warmer Luft getrocknet wird. Dieses Verfahren ist einerseits besonders flexibel hinsichtlich der Variation nahezu aller Verfahrensparameter und liefert andererseits eine besonders dichte Umhüllung. Als Verfahren im Wirbelbett werden im Rahmen dieser Erfindung auch solche Verfahren angesehen, bei denen die Wirbelschicht nicht im herkömmlichen Sinne begrenzt ist, die Granulatteilchen aber im wesentlichen im Gasstrom mit dem Hüllmaterial versehen werden.

Es versteht sich von selbst, daß das erfindungsgemäße Verfahren bei Temperaturen durchgeführt wird, die nicht zu einer Beeinträchtigung des eingesetzten Granulates, etwa durch Aufschmelzen oder Zersetzung der Persäure führen. Vorzugsweise wird deshalb die Temperatur so ge-

führt, daß die Granulatteilchen keine Temperaturen über 45 °C, insbesondere nicht über 40 °C annehmen. Dabei darf die Umgebungstemperatur, solange die Granulate ausreichend feucht sind, durchaus über diesen Grenzen liegen. So kann bei Trocknung mit Luft die Zulufttemperatur bis zu 70 °C und sogar darüber betragen, wird aber vorzugsweise zwischen 40 und 60 °C, insbesondere zwischen 55 und 60 °C gehalten.

Die Konzentration der wäßrigen Polymerlösung, die zur Umhüllung aufgesprüht wird, richtet sich in erster Linie nach technischen Randbedingungen, wie der Viskosität der Lösung, der Verklebungseigung der Polymeren und der Trocknungsgeschwindigkeit. Übliche Konzentrationen liegen vorzugsweise zwischen 10 und 40 Gew.-%, insbesondere zwischen 15 und 30 Gew.-%.

Die Menge an aufgebrachtem Hüllmaterial beeinflusst in gewissen Grade die Wirksamkeit der Umhüllung, wobei dickere Schichten im allgemeinen stärkeren Schutz ergeben. Die Ziele der Erfindung lassen sich meist bereits mit einer Menge von 0,2 bis 10 Gew.-% an Hüllsubstanz, gerechnet als trockenes Polymeres und bezogen auf das fertige Granulat, voll erreichen; besonders bevorzugt sind Granulate, die mit 0,5 bis 5 Gew.-% an Polymeren überzogen wurden.

Als Ausgangsmaterial für das erfindungsgemäße Verfahren eignen sich die verschiedensten Persäuregranulate, sofern sie von wäßrigen Polymerlösungen benetzt werden. Dementsprechend können die umhüllbaren Granulate Peroxycarbonsäuren der unterschiedlichsten Typen enthalten, wie aromatische Persäuren, aliphatische Persäuren und araliphatische Persäuren, die gegebenenfalls substituiert sein können und die die Percarboxylgruppe -CO₂H ein-oder mehrmals im Molekül enthalten können. Beispiele derartiger Granulate finden sich in großer Zahl in den in der Beschreibungseinleitung zitierten Druckschriften.

Neben den Persäuren enthalten die als Ausgangsmaterial geeigneten Granulate in der Regel wenigstens ein Phlegmatisierungsmittel, beispielsweise anorganisches Salz oder Borsäure, daneben gegebenenfalls Wasser, Granulierhilfsmittel, Komplexbildner für Schwermetalle und Puffersubstanzen oder Säuren, sowie andere, meist vom Anwendungszweck der Granulate bestimmte Zusätze, wie Tenside und Substanzen zur Modifizierung der Löslichkeit.

Im allgemeinen werden als Ausgangsgranulate solche bevorzugt, die bereits ohne die erfindungsgemäße Umhüllung eine hohe Lagerstabilität und Phlegmatisierung aufweisen. Ganz besonders werden deshalb die in der älteren Anmeldung EP-A 200 163 beschriebenen Granulate aus festen aliphatischen Peroxycarbonsäuren als Ausgangsgranulate bevorzugt. Die Lehre dieser Anmeldung wird

deshalb ausdrücklich mit zum Gegenstand der vorliegenden Erfindungsoffenbarung gemacht. Demzufolge enthalten die erfindungsgemäßen Granulate in ihrem Kern vorzugsweise feste aliphatische Peroxycarbonsäuren mit 4 bis 36 C-Atomen, die ein- oder mehrmals im Molekül an Kohlenstoff gebunden die Gruppe $-\text{CO}_3\text{H}$ aufweisen. Sie können gegebenenfalls als Substituenten die Gruppen $-\text{CO}_2\text{H}$, $-\text{CO}_2\text{Me}$, $-\text{SO}_3\text{H}$ und $-\text{SO}_3\text{Me}$ oder Ethersauerstoffe enthalten, wobei Me ein Äquivalent eines Metallkations aus der Gruppe Na^+ , K^+ , Mg^{2+} und Ca^{2+} bedeutet, sind aber vorzugsweise nicht substituierte Verbindungen der Formel $\text{C}_{(n-x)}\text{H}_{(2n+2-3x)}(\text{CO}_3\text{H})_x$ mit $n = 4$ bis 36 und $x = 1$ bis 3. Besonders bevorzugt werden die Monoperoxycarbonsäuren mit 10 - 18 C-Atomen und die Diperoxycarbonsäuren mit 6 - 22 C-Atomen, von denen wiederum die unverzweigten alpha, omega-Diperoxydicarbonsäuren mit 9 - 13 C-Atomen herausragende Bedeutung wegen ihrer besonders guten Bleichwirkung besitzen.

Die Peroxycarbonsäuren sollen als reine Verbindungen bei Raumtemperatur, insbesondere bis 50°C , fest sein. Besonders bevorzugt werden solche Persäuren, die auch in technischer Qualität, d. h., mit einem deutlichen Gehalt an der zugrunde liegenden Carbonsäure bis 50°C fest sind. Der Gehalt an Persäuren in den Granulaten beträgt 3 - 50 Gew.-%, vorzugsweise 5 - 30 Gew.-%, und insbesondere 7 - 20 Gew.-%.

Neben den aufgeführten aliphatischen Persäuren enthalten die als Ausgangsmaterial bevorzugten Granulate der EP-A 200 163 anorganische Salze als Phlegmatisierungsmittel und eine in alkalisch-wäßrigem Milieu lösliche Polymerverbindung als Granulationshilfsmittel, sowie gegebenenfalls Wasser, Tenside, Komplexbildner und andere Zusätze. Bezüglich weiterer Einzelheiten wird auf den Text dieser Anmeldung verwiesen.

Das erfindungsgemäße Verfahren wird vorzugsweise so durchgeführt, daß die einzelnen Teilchen des vorgefertigten Granulats nicht oder nur in geringem Umfang agglomerieren. Demzufolge bleiben die Korngröße und die Korngrößenverteilung des eingesetzten Granulats im wesentlichen erhalten. Auch das Schüttgewicht wird allenfalls unwesentlich verändert. Für die erfolgreiche Durchführung des Verfahrens sind dabei Korngröße und Schüttgewicht des Ausgangsgranulats ohne Bedeutung; es kann beispielsweise auf feine Granulate von 0,1 mm Teilchendurchmesser ebenso angewendet werden wie auf grobere Typen von 5 mm Teilchendurchmesser, so daß die Korngröße und das Schüttgewicht voll und ganz dem jeweiligen Anwendungszweck der Granulate angepaßt werden können. Von besonderer Bedeutung für die Einarbeitung in Waschmittel ist dabei der Bereich 0,1 bis 1,6 mm, während für unabhängig eingesetzte

Spezialprodukte auch grobere Granulate mit Korngrößen im Bereich von 1,6 bis 4 mm bevorzugt werden können. Die erfindungsgemäßen Granulate besitzen im allgemeinen Schüttgewichte zwischen 400 und 1200 g/l, vorzugsweise zwischen 500 und 1100 g/l.

Darüber hinaus ist es aber auch möglich, mit dem erfindungsgemäßen Verfahren, beispielsweise durch höhere Durchfeuchtung während des Aufsprühens, eine stärkere Agglomeration des eingesetzten Granulats zu erreichen. Dies kann von Vorteil sein, wenn das Ausgangsgranulat beispielsweise aus fertigungstechnischen Gründen nur in feiner Form zur Verfügung steht, für die Anwendung aber ein groberes Material gewünscht wird.

Die erfindungsgemäßen Persäuregranulate lassen sich generell überall dort verwenden, wo die enthaltenen Percarbonsäuren als Oxidations-, Bleich- oder Desinfektionsmittel vorteilhaft eingesetzt werden können. Besonders bevorzugtes Anwendungsgebiet der erfindungsgemäßen Bleichwirkstoffe ist die Bleiche von Textilien im Zusammenhang mit einer Waschbehandlung. Die Granulate können für diesen Zweck in einheitlicher Form, d. h., ohne weitere Zumischungen eingesetzt werden, doch werden sie vorzugsweise als streufähige Gemische mit anderen festen Wirksubstanzen, die für die Textilbehandlung nötig sind, konfektioniert. So kann ein Bleichmittel auf Basis der erfindungsgemäßen Granulate als weitere Wirkstoffe beispielsweise Alkalisierungsmittel, Persäureaktivatoren und gegebenenfalls noch andere Bleichwirkstoffe, wie etwa Perborat, enthalten. Für ein kombiniertes Wasch- und Bleichmittel sind als Wirkstoffe darüberhinaus insbesondere Tenside, Builder, schaumdämpfende Substanzen, optische Aufheller und Parfüm zu erwähnen. In diesen konfektionierten Formen wirkt sich die außerordentlich geringe Neigung der Granulate zu Wechselwirkungen mit oxidationsfähigen Mischungsbestandteilen besonders vorteilhaft aus.

Beispiele

1. Als Ausgangsgranulat diente ein analog EP-A 200 163, Beispiel 1, hergestelltes Persäuregranulat mit einer Korngröße von 0,2 bis 1,6 mm und einem Schüttgewicht von ca. 1000g/l. Es wies folgende Zusammensetzung auf:

11,5 Gew.-% alpha, omega-Diperoxydodecandisäure

1,9 Gew.-% alpha, omega-Dodecandisäure

3,8 Gew.-% MgSO_4

78,8 Gew.-% Na_2SO_4

1,0 Gew.-% Polyacrylsäure

3,0 Gew.-% Wasser

2. In einer Wirbelschichtanlage wurden 40 kg

des Granulates aus Beispiel 1 vorgelegt und durch einen Luftstrom von ca. 35 - 40 m³/min in Bewegung gebracht. Die Temperatur der Zuluft wurde auf 60 °C gesteigert und gleichzeitig eine wäßrige Lösung (20 Gew.-%) von Polyacrylsäure (Mittleres Molekulargewicht ca. 70 000) mit einer Geschwindigkeit von 150 g Lösung pro Minute durch eine zentrale Düse auf das bewegte Granulat aufgesprüht. Nach 28 Minuten wurde die Zugabe beendet; die Trocknung wurde jedoch noch 5 Minuten fortgesetzt.

Es resultierten 40,5 kg eines umhüllten Granulats, das 2 Gew.-% Polyacrylsäure in seiner Hülle aufwies und ein gegenüber dem Ausgangsmaterial nahezu unverändertes Kornspektrum zeigte. Das Schüttgewicht betrug ca. 950 g/l.

3. In gleicher Weise wie in Beispiel 2 wurden 1 kg des Ausgangsgranulats nach Beispiel 1 in einer kleineren Wirkbelschichtanlage mit einer Hüllschicht von 5 Gew.-% Polyacrylsäure versehen. Bei diesem Versuch betrug die Geschwindigkeit der Polyacrylsäurezugabe (als 20 prozentige Lösung) 6 g Lösung pro Minute. Es wurde 10 Minuten nachgetrocknet. Auch in diesem Versuch wies das Produkt ein gegenüber dem Ausgangsmaterial weitgehend unverändertes Kornspektrum auf. Das Schüttgewicht betrug ca. 900 g/l.

4. Zur Bestimmung der Wechselwirkung zwischen Persäuren und umgebenden oxidierbaren Stoffen wurde untersucht, inwieweit das Parfüm eines handelsüblichen pulverförmigen perborathaltigen Vollwaschmittels bei Lagerung beeinträchtigt wird, wenn dieses Waschmittel Persäuregranulate enthält.

Dazu wurde das Waschmittel mit einer Menge des jeweiligen Granulates versetzt, die 0,05 Gew.-% reiner Persäure, bezogen auf das Gewicht des persäurefreien Waschmittels entsprach, und gründlich gemischt. Die Lagerung erfolgte bei 30 °C und 80 % relativer Luftfeuchtigkeit in unkaschierten Pappkartons. Nach jeder Woche wurde die Stärke und die Qualität des Geruchs von ausgebildeten Parfümeuren im Vergleich zum persäurefreien Waschmittel, das unter gleichen Bedingungen gelagert wurde, beurteilt.

Es zeigte sich, daß die beiden Granulate nach den Beispielen 2 und 3 innerhalb von 4 Wochen keine Geruchsveränderungen gegenüber der Blindprobe verursachten, während mit dem nicht umhüllten Granulat nach Beispiel 1 bereits nach 1 Woche deutliche Veränderungen der Geruchsnote festgestellt wurden.

1. Verfahren zur Umhüllung von granulierten festen Peroxycarbonsäuren, dadurch gekennzeichnet, daß ein vorgefertigtes Persäuregranulat unter Bewegung mit der wäßrigen Lösung oder Dispersion eines in alkalisch-wäßrigem Milieu löslichen Homo- oder Copolymerisats einer ungesättigten, 3 bis 6 Kohlenstoffatome enthaltenden Carbonsäure besprüht und gleichzeitig und/oder anschließend getrocknet wird.

2. Verfahren nach Anspruch 1, weiterhin dadurch gekennzeichnet, daß es sich bei dem Polymeren um ein Homo- oder Copolymerisat von Acrylsäure, Methacrylsäure, alpha-Hydroxyacrylsäure, Maleinsäure, Fumarsäure oder Crotonsäure handelt.

3. Verfahren nach Anspruch 2, weiterhin dadurch gekennzeichnet, daß es sich bei dem Polymeren um ein Copolymerisat aus Acrylsäure und Maleinsäure im Molverhältnis 1 : 5 bis 5 : 1 oder, vorzugsweise, um Polyacrylsäure handelt.

4. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 3, weiterhin dadurch gekennzeichnet, daß 0,2 bis 10 Gew.-%, vorzugsweise 0,5 bis 5 Gew.-%, des Polymeren, gerechnet als Trockensubstanz und bezogen auf das fertig umhüllte Granulat, aufgebracht werden.

5. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 4, weiterhin dadurch gekennzeichnet, daß das Polymere in Form einer 10 bis 40 prozentigen, vorzugsweise 15 bis 30 prozentigen, wäßrigen Lösung aufgesprüht wird.

6. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 5, weiterhin dadurch gekennzeichnet, daß das Aufsprühen des Polymeren und das Trocknen des Granulates weitgehend gleichzeitig im Wirbelbett unter Zuleitung von erwärmter Luft durchgeführt werden.

7. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 6, weiterhin dadurch gekennzeichnet, daß als vorgefertigtes Persäuregranulat ein solches eingesetzt wird, das eine feste aliphatische Peroxycarbonsäure, ein hydratisierbares anorganisches Salz und eine organische, in alkalisch-wäßrigem Milieu lösliche Polymerverbindung als Granulierhilfsmittel enthält, bei dem alle Komponente gleichmäßig in den einzelnen Körnern des Granulates verteilt sind und das in Wasser allein einen pH-Wert im schwach sauren Bereich ergibt.

Ansprüche

8. Umhülltes Persäuregranulat, dessen einzelne Teilchen aus einem eine feste Peroxycarbonsäure enthaltenden Kern und einer Hülle bestehen, wobei der Kern durch Aufbaugranulierung hergestellt wurde, dadurch gekennzeichnet, daß die Hülle von einem in wäßrig-alkalischer Lösung löslichen Homo-oder Copolymerisat einer ungesättigten, 3 bis 6 Kohlenstoffatome enthaltenden Carbonsäure gebildet wird. 5
9. Persäuregranulat nach Anspruch 8, dadurch gekennzeichnet, daß die Hülle von einem Homo- oder Copolymerisat von Acrylsäure, Methacrylsäure, alpha-Hydroxyacrylsäure, Maleinsäure, Fumarsäure oder Crotonsäure gebildet wird. 10 15
10. Persäuregranulat nach Anspruch 9 dadurch gekennzeichnet, daß die Hülle von einem Copolymerisat aus Acrylsäure und Maleinsäure im Molverhältnis 1 : 5 bis 5 : 1 oder, vorzugsweise, Polyacrylsäure gebildet wird. 20
11. Persäuregranulat nach einem der Ansprüche 8 bis 10, weiterhin dadurch gekennzeichnet, daß es in der Hülle 0,2 bis 10 Gew.-%, vorzugsweise 0,5 bis 5 Gew.-%, an dem umhüllenden Polymerisat enthält. 25
12. Persäuregranulat nach einem der Ansprüche 8 bis 11, weiterhin dadurch gekennzeichnet, daß der umhüllte Kern ein Granulat ist, das eine feste aliphatische Peroxycarbonsäure, ein hydratisierbares anorganisches Salz und eine organische, in alkalisch-wäßrigem Milieu lösliche Polymerverbindung als Granulierhilfsmittel enthält, bei dem alle Komponente gleichmäßig in den einzelnen Körnern des Granulates verteilt sind und das in Wasser allein einen pH-Wert im schwach sauren Bereich ergibt. 30 35 40
13. Verwendung eines Persäuregranulats gemäß einem der Ansprüche 8 bis 12 zur Oxidation, Bleiche oder Desinfektion, vorzugsweise als Bleichmittel in Kombination mit Waschmitteln. 45
2. A process as claimed in claim 1, characterized in that the polymer is a homopolymer or copolymer of acrylic acid, methacrylic acid, α -hydroxyacrylic acid, maleic acid, fumaric acid or crotonic acid.
3. A process as claimed in claim 2, characterized in that the polymer is a copolymer of acrylic acid and maleic acid in a molar ratio of 1 : 5 to 5 : 1 or, preferably, polyacrylic acid.
4. A process as claimed in any of claims 1 to 3, characterized in that from 0.2 to 10% by weight and preferably from 0.5 to 5% by weight of the polymer, expressed as dry matter and based on the coated granules, is applied.
5. A process as claimed in any of claims 1 to 4, characterized in that the polymer is sprayed on in the form of a 10 to 40% and preferably 15 to 30% aqueous solution.
6. A process as claimed in any of claims 1 to 5, characterized in that the polymer is sprayed on and the granules dried at largely the same time in a fluidized bed into which heated air is introduced.
7. A process as claimed in any of claims 1 to 6, characterized in that the preformed peracid granules used are granules containing a solid aliphatic peroxycarboxylic acid, a hydratable inorganic salt and an organic polymer compound soluble in alkaline aqueous medium as granulation aid and in which all the components are uniformly distributed in the individual granules and which, in water alone, give a pH value in the mildly acidic range.
8. Coated peracid granules of which the individual particles consist of a core containing solid peroxycarboxylic acid and a shell, the core being produced by build-up granulation, characterized in that the shell is formed by a homopolymer or copolymer of an unsaturated C₃₋₆ carboxylic acid soluble in aqueous-alkaline solution.

Claims

1. A-process for coating granulated solid peroxycarboxylic acids, characterized in that preformed peracid granules are sprayed under agitation with an aqueous solution or dispersion of a homopolymer or copolymer of an unsaturated C₃₋₆ carboxylic acid soluble in alkaline-aqueous medium and are simultaneously and/or subsequently dried. 50 55
9. Peracid granules as claimed in claim 8, characterized in that the shell is formed by a homopolymer or copolymer of acrylic acid, methacrylic acid, α -hydroxyacrylic acid, maleic acid, fumaric acid or crotonic acid.
10. Peracid granules as claimed in claim 9, characterized in that the shell is formed by a copolymer of acrylic acid and maleic acid in a

molar ratio of from 1 : 5 to 5 : 1 or, preferably, polyacrylic acid.

11. Peracid granules as claimed in any of claims 8 to 10, characterized in that they contain from 0.2 to 10% by weight and preferably from 0.5 to 5% by weight of the coating polymer in the shell.
12. Peracid granules as claimed in any of claims 8 to 11, characterized in that the coated core consists of granules containing a solid aliphatic peroxycarboxylic acid, a hydratable inorganic salt and an organic polymer compound soluble in alkaline aqueous medium as granulation aid and in which all the components are uniformly distributed in the individual granules and which, in water alone, give a pH value in the mildly acidic range.
13. The use of the peracid granules claimed in any of claims 8 to 12 for oxidation, bleaching or disinfection, preferably as a bleach in combination with detergents.

Revendications

1. Procédé de gainage d'acides peroxycarboxyliques solides granulaires, caractérisé en ce que des granulés de peracide préparés au préalable sont, en agitant, aspergés par une solution aqueuse ou une dispersion d'un homopolymère ou copolymère soluble en milieu aqueux alcalin d'un acide carboxylique non saturé contenant 3 à 6 atomes de carbone et sont séchés simultanément et/ou par la suite.
2. Procédé selon la revendication 1, caractérisé par ailleurs en ce que le polymère est un homopolymère ou un copolymère d'acide acrylique, d'acide méthacrylique, d'acide alpha-hydroxyacrylique, d'acide maléique, d'acide fumarique ou d'acide crotonique.
3. Procédé selon la revendication 2, caractérisé par ailleurs en ce que le polymère est un copolymère d'acide acrylique et d'acide maléique en rapport molaire de 1 : 5 à 5 : 1 ou, de préférence, d'acide polyacrylique.
4. Procédé selon une des revendications 1 à 3, caractérisé par ailleurs en ce qu'une quantité de 0,2 à 10 % en poids, de préférence 0,5 à 5 % en poids de polymère, calculé en substance sèche et par rapport aux granulés gainés préparés est appliquée.
5. Procédé selon une des revendications 1 à 4, caractérisé par ailleurs en ce que le polymère est aspergé sous forme d'une solution aqueuse à 10 à 40 % de préférence de 15 à 30 %.
6. Procédé selon une des revendications 1 à 5, caractérisé par ailleurs en ce que l'aspersion du polymère et le séchage des granulés sont accomplis essentiellement en même temps dans un lit de turbulence soumis à l'arrivée d'air chauffé.
7. Procédé selon une des revendications 1 à 6, caractérisé par ailleurs en ce que les granulés de peracide utilisés, préparés au préalable, contiennent un acide peroxycarboxylique aliphatique solide, un sel inorganique hydratable et un composé polymère soluble en milieu aqueux alcalin en tant qu'auxiliaire de granulation, dans lequel tous les éléments sont répartis uniformément dans les différents granulés et qui ne donne dans l'eau qu'un pH d'acide faible.
8. Granulés de peracide gainés où les différents granulés se composent d'un noyau contenant un acide peroxycarboxylique solide et d'une gaine, où le noyau a été fabriqué par granulation, caractérisés en ce que la gaine est formée d'un homopolymère ou d'un copolymère soluble en solution aqueuse alcaline d'un acide carboxylique insaturé contenant 3 à 6 atomes C.
9. Granulés de peracide selon la revendication 8, caractérisés en ce que la gaine est formée d'un homopolymère ou d'un copolymère d'acide acrylique, d'acide méthacrylique, d'acide alpha-hydroxyacrylique, d'acide maléique, d'acide fumarique ou d'acide crotonique.
10. Granulés de peracide selon la revendication 9, caractérisés en ce que la gaine est formée d'un copolymère d'acide acrylique et d'acide maléique dans un rapport molaire de 1 : 5 à 5 : 1, ou, de préférence, d'acide polyacrylique.
11. Granulés de peracide selon une des revendications 8 à 10, caractérisés par ailleurs en ce qu'ils contiennent dans la gaine 0,2 à 10 % en poids, de préférence 0,5 à 5 % en poids de polymère gainant.
12. Granulés de peracide selon une des revendications 8 à 11, caractérisés par ailleurs en ce que le noyau gainé est un granulé qui contient un acide peroxycarboxylique aliphatique solide, un sel inorganique hydratable et un com-

posé polymère organique soluble en milieu aqueux alcalin comme agent de granulation, ou tous les éléments sont répartis uniformément dans les différents granulés et qui ne donne dans l'eau qu'un pH de la gamme des acides faibles. 5

13. Mise en oeuvre de granulés de peracide selon une des revendications 8 à 12 pour l'oxydation, le blanchiment et la désinfection, de préférence comme agent de blanchiment en combinaison avec des agents lavants. 10

15

20

25

30

35

40

45

50

55