



(12) Ausschließungspatent

Erteilt gemäß § 17 Absatz 1
Patentgesetz der DDR
vom 27. 10. 1983
in Übereinstimmung mit den entsprechenden
Festlegungen im Einigungsvertrag

(11) DD 284 812 A5

5(51) B 01 J 2/28
C 11 D 11/00
C 11 D 17/06
C 11 D 3/16

DEUTSCHES PATENTAMT

In der vom Anmelder eingereichten Fassung veröffentlicht

(21)	DD B 01 J / 329 405 3	(22)	09.06.89	(44)	28.11.90
------	-----------------------	------	----------	------	----------

(71)	VEB Leuna-Werke „Walter Ulbricht“, Leuna 3, 4220, DD
(72)	Voigt, Dietrich, Dr. Dipl.-Chem.; Gehrke, Günther, Dipl.-Ing.; Beckhaus, Wolfgang, Dipl.-Ing.; Schmidt, Harald, Dr. Dipl.-Chem.; Heynisch, Eberhard, Dipl.-Ing.; Schmidt, Eberhard, Dr. Dipl.-Ing.; Meinhard, Bernd-Rüdiger, Dr. Dipl.-Ing.; Winkler, Hans-Peter, Dipl.-Ing., DD
(73)	VEB Leuna-Werke „Walter Ulbricht“, Leuna 3, 4220; VEB Waschmittelwerk Genthin, Genthin, 3280, DD

(54)	Verfahren zur Granulierung von 1,5-Diacetyl-2,4-dioxohexahydro-1,3,5-triazin
------	--

(55) 1,5-Diacetyl-2,4-dioxohexahydro-1,3,5-triazin; Granulierung; Granulierungshilfsmittel; wäßrige Lösung; brückenbildende Substanz; Tensidlösung; Oberflächenspannung; Viskosität; Verdunstungszahl

(57) Die Erfindung beinhaltet ein Verfahren zur Granulierung von 1,5-Diacetyl-2,4-dioxohexahydro-1,3,5-triazin-Pulver. Ziel der Erfindung ist es, pulverförmiges DADHT mit einem flüssigen Granulierungshilfsmittel in der Wirbelschicht zu einem mechanisch stabilen trockenen Granulat zu agglomerieren. Dazu wird als Granulierungshilfsmittel eine Mischung mit einer Oberflächenspannung von 25 bis 35 mN/m (bei 298 K), einer Viskosität von 1,8 bis 2,5 mm²/s (bei 298 K) und einer Verdunstungszahl von 1,2 bis 1,5 (gegenüber Wasser) verwendet, hergestellt aus 40 bis 90 Masseteilen einer wäßrigen Lösung mit einem Gehalt von 0,05 bis 0,25 kg/kg brückenbildender Substanzen und 60 bis 10 Masseteilen einer Tensidlösung mit einem Gehalt von 0,15 bis 0,30 kg/kg waschaktiver Substanz.

Patentansprüche:

1. Verfahren zur Granulierung von 1,5-Diacetyl-2,4-dioxohexahydro-1,3,5-triazin-Pulver mit einem flüssigen Granulierhilfsmittel in der Wirbelschicht bei erhöhter Temperatur, **dadurch gekennzeichnet**, daß als Granulierhilfsmittel eine Mischung mit einer Oberflächenspannung von 25 bis 35 mN/m (bei 298 K), einer Viskosität von 1,8 bis 2,5 mm²/s (bei 298 K) und einer Verdunstungszahl von 1,2 bis 1,5 (gegenüber Wasser), hergestellt aus 40 bis 90 Masseteilen einer wäßrigen Lösung mit einem Gehalt von 0,05 bis 0,25 kg/kg brückenbildender Substanzen bei einem Gesamtabdampfdruckstand von 0,25 bis 0,50 kg/kg sowie 60 bis 10 Masseteilen einer Tensidlösung mit einem Gehalt von 0,15 bis 0,30 kg/kg waschaktiver Substanz, wobei sich die Zahl der Masseteile beider Bestandteile in der Mischung auf jeweils 100 ergänzen, verwendet wird.
2. Verfahren nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet**, daß das Gemisch von Lösungen aus brückenbildenden Substanzen und Tensiden einen Abdampfdruckstand von 0,20 bis 0,40, vorzugsweise von 0,25 bis 0,35 kg/kg besitzt.
3. Verfahren nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet**, daß auf 200 bis 400 Masseteile DADHT-Pulver 100 Masseteile der Granulierhilfsmittel-Mischung verwendet werden.

Anwendungsgebiet der Erfindung

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von Granulaten aus pulverförmigen 1,5-Diacetyl-2,4-dioxohexahydro-1,3,5-triazin (DADHT). Das granuliert DADHT wird als Aktivator Waschmittelkompositionen mit peroxidischen Bleichmitteln zugesetzt, damit diese bereits bei einer Temperatur ab 300 K eine hohe Bleich- und Desinfektionswirkung erreichen. Durch die Granulierung ist der Verlust an Wirkstoff bei mit Bleichmittelaktivatoren ausgerüsteten Waschmitteln gering.

Charakteristik des bekannten Standes der Technik

DADHT wird im technischen Maßstab nur als Pulver mit einer Korngröße von kleiner als 0,1 mm hergestellt. In dieser Form in Waschmitteln eingesetztes DADHT wird bei der Lagerung derselben innerhalb kürzester Zeit nahezu quantitativ hydrolysiert und damit beim Waschprozeß unwirksam. Eine Kornvergrößerung, eventuell verbunden mit Maßnahmen zur chemischen und mechanischen Stabilisierung sowie für eine ausreichende Lösegeschwindigkeit, ist deshalb eine unbedingte Voraussetzung für den Erhalt der Wirksamkeit des DADHT in Waschmittelkompositionen.

Für die Granulierung von Bleichmittelaktivatoren wurden bereits eine Anzahl Verfahren beschrieben, wie die Kompaktierung im trockenen und feuchten Zustand, die Sprühtrocknung von Suspensionen und Lösungen sowie die Wirbelschichtgranulierung. Diese Verfahren sind überwiegend durch eine Reihe technologisch notwendiger Schritte arbeitsaufwendig, ohne daß sie in allen Anforderungen genügendes Granulat liefern. Bezüglich der Oberfläche des Granulats, der Menge des zu verdampfenden Wassers und der Herstellung eines eng begrenzten Korngrößenspektrums stellt die Wirbelschichtgranulierung von DADHT-Pulver mit einem flüssigen Granulierhilfsmittel eine vorteilhafte technische Lösung dar (DD 255880, 255881). Allerdings stellt die Wirbelschichtgranulierung mit einer Anzahl von gleichzeitig und hintereinander ablaufenden Prozessen ein schwierig zu beherrschendes Verfahren dar. Um das Verfahren kontinuierlich sicher betreiben zu können, werden in das Granulat große Mengen brückenbildender Substanzen und Gerüstsubstanzen eingearbeitet, so daß der Wirkstoffgehalt meist bei 0,60 kg/kg liegt. Werden als Brückenbildner Tenside verwendet, dann sind die Granulate weich, klebrig und verformen sich unter Druck. Durch den Zusatz von Gerüstsubstanzen, vor allem von Phosphaten, wird dieser Erscheinung entgegengewirkt, ohne sie vollständig unterdrücken zu können. Durch diese Maßnahme wird aber der Wirkstoffgehalt der Granulate weiter erniedrigt und ein Phosphatzusatz ist aus ökologischen Gründen unerwünscht. Die Verwendung eines als DHT-Filtrat bezeichneten Granulierhilfsmittels (DD 255884, 255881) für die Wirbelschichtgranulierung von DADHT führt zwar zu einem festen, trockenen Granulat, aber durch eine ungenügende Benetzung des Pulvers reichert sich der Staub im Prozeß an, so daß eine kontinuierliche Betriebsführung unmöglich wird. Daneben tritt eine Sprühtrocknung des Granulierhilfsmittels ein, die dabei entstehenden Produkte verkleben den Siebboden des Granulators, so daß ebenfalls eine Unterbrechung des Granulierprozesses erzwungen wird.

Ziel der Erfindung

Ziel der Erfindung ist es, pulverförmiges DADHT mit einem flüssigen Granulierhilfsmittel in der Wirbelschicht so zu agglomerieren, daß ein mechanisch stabiles, trockenes Granulat mit einem Wirkstoffgehalt von größer als 0,75 kg/kg und einem engen Korngrößenspektrum in einem kontinuierlichen Prozeß mit einem geringen Energiebedarf hergestellt werden kann.

Darlegung des Wesens der Erfindung

Es bestand somit die Aufgabe, für die Granulierung von DADHT-Pulver in einer Wirbelschicht ein Granulierhilfsmittel zu finden, das den Bleichmittelaktivator ausreichend benetzt, das als Flüssigkeitsfilm auf dem wachsenden Granulat Korn DADHT-Staub bindet und aus dem Wasser mit hoher Geschwindigkeit verdampft, um das Korn nicht nur aufzubauen, sondern auch

ausreichend zu trocknen. Weiterhin muß sich das Granulierhilfsmittel auf geeignete Weise in feinste Flüssigkeitströpfchen verteilen lassen.

Die Aufgabe wird durch ein Verfahren zur Granulierung von 1,5-Diacetyl-2,4-dioxohexahydro-1,3,5-triazin-Pulver mit einem flüssigen Granulierhilfsmittel in der Wirbelschicht bei erhöhter Temperatur erfindungsgemäß dadurch gelöst, daß als Granulierhilfsmittel eine Mischung mit einer Oberflächenspannung von 25 bis 35 mN/m (bei 298 K), einer Viskosität von 1,8 bis 2,5 mm²/s (bei 298 K) und einer Verdunstungszahl von 1,2 bis 1,5 (gegenüber Wasser), hergestellt aus 40 bis 90 Masseteilen einer wäßrigen Lösung mit einem Gehalt von 0,05 bis 0,25 kg/kg brückenbildender Substanzen bei einem Gesamtdampfrückstand von 0,25 bis 0,50 kg/kg sowie 60 bis 10 Masseteilen einer Tensidlösung mit einem Gehalt von 0,15 bis 0,30 kg/kg waschaktiver Substanz, wobei sich die Zahl der Masseteile beider Bestandteile in der Mischung auf jeweils 100 ergänzen, verwendet wird. Das als Granulierhilfsmittel nach dem erfindungsgemäßen Verfahren verwendete Gemisch soll einen Abdampfrückstand (bei 393 K) von insgesamt 0,20 bis 0,40 kg/kg, vorzugsweise von 0,25 bis 0,35 kg/kg besitzen. Eine Einstellung einer solchen Konzentration ist neben der Mischung von Lösungen geeigneter Konzentration auch durch die Zugabe von Wasser möglich. Die brückenbildenden Substanzen in der einen, das Granulierhilfsmittel bildenden wäßrigen Lösung sind vorzugsweise Harnstoff-Formaldehyd-Kondensationsprodukte, können aber auch andere geeignete Substanzen von ausreichender Löslichkeit, wie beispielsweise Carboxymethylzellulose sein. Die restlichen, den Abdampfrückstand dieser Komponente des Granulierhilfsmittels ausfüllenden Substanzen sind solche, die sowohl die Löslichkeit der brückenbildenden Substanzen als auch die des Granulats günstig beeinflussen, wie beispielsweise Natriumsulfat oder Harnstoff. Die Viskosität solcher Lösungen sollte bei etwa 2,0 mm²/s (298 K), die Oberflächenspannung bei etwa 65 mN/mm (298 K) und die Verdunstungszahl bei etwa 1,10 bezogen auf Wasser liegen.

Vorzugsweise ist die nach dem erfindungsgemäßen Verfahren als brückenbildende Substanzen enthaltene Lösung ein sogenanntes DHT-Filtrat (vgl. DD 255884) mit den Inhaltsstoffen Harnstoff-Formaldehyd-Kondensationsprodukte, Harnstoff, Methylenbischarnstoff, Biuret, Cyanursäure und 2,4-Dioxohexahydro-1,3,5-triazin.

Als Tensidlösungen sind nach dem erfindungsgemäßen Verfahren wäßrige Lösungen von beispielsweise Natriumalkylbenzolsulfonat (Rodapon N-50), Natriumalkansulfonat (Emulgator E-30) oder ethoxylierten Fetalkoholen (Prävozell) anwendbar. Die Viskosität dieser Tensidlösungen sollte zwischen 5 bis 150 mm²/s (bei 298 K), die Oberflächenspannung unter 30 mN/m (bei 298 K) und die Verdunstungszahl bei mindestens 0,9 liegen. Wenn diese Lösungen nicht neutral reagieren, so muß ihr pH-Wert auf kleiner 10 eingestellt werden. Für das erfindungsgemäße Verfahren können technisch zugängliche Tenside mit technologisch bedingten Gehalten an Salzen und Neutralsubstanzen eingesetzt werden. Die für das Granulierhilfsmittel verwendeten wäßrigen Lösungen werden auf bekannte Art in einem Rührbehälter chargenweise vorgemischt oder kontinuierlich in einer Mischstrecke vor der Verdüsung in der Wirbelkammer zusammengeführt. Für eine schnelle Homogenisierung ist eine Temperatur der Ausgangslösungen bzw. der hergestellten Mischungen von 293 bis 335 K zweckmäßig.

Nach dem erfindungsgemäßen Verfahren ist das Verhältnis zwischen DADHT-Pulver und dem Granulierhilfsmittel oberhalb eines Mindestanteils Feststoff aus dem Granulierhilfsmittel im Granulat von 5 Masseteilen in % frei wählbar entsprechend dem im Granulat gewünschten Anteil Bleichmittelaktivator. Vorzugsweise werden auf 200 bis 400 Masseteile DADHT-Pulver 100 Masseteile der Granulierhilfsmittelmischung verwendet.

Nach dem erfindungsgemäßen Verfahren lassen sich die in der Wirbelschicht hergestellten Granulate bei Ablufttemperaturen (gemessen zwischen Granulator und Zyklon) von mindestens 315 K bis zu einem Wassergehalt (bestimmt als flüchtige Komponenten bei 378 K) von maximal 0,01 kg/kg überwiegend bis zu 0,005 bis 0,008 kg/kg trocknen, wodurch die chemische Stabilität der Granulate gesteigert wird.

Das Korngrößenspektrum des nach dem erfindungsgemäßen Verfahren hergestellten Granulats läßt sich durch eine zum Stand der Technik gehörende Gestaltung des klassierenden Austrags des Wirbelschichtapparats weitestgehend frei einstellen. Die Herstellung eines Granulats mit einem engen Korngrößenspektrum für die Einarbeitung in ein Waschmittel, beispielsweise im Korngrößenspektrum 0,5 bis 1,6 mm, bereitet keine Schwierigkeiten.

Die analytische Kontrolle des Granulierprozesses erfolgt durch die Bestimmung der Wirksubstanz im DADHT-Pulver und -Granulat mittels HPLC und/oder nach der sog. Perboratmethode (jodometrische Titration der bei der Hydrolyse des DADHT freigesetzten Peressigsäure). Die Oberflächenspannung, kinematische Viskosität werden nach den üblichen Methoden ermittelt. Die Verdunstungszahl wurde als der Quotient aus der Menge des aus dem Granulierhilfsmittel verdampften Wassers (in % bezogen auf Gesamt-H₂O) und dem Masseverlust von destilliertem Wasser (in %) unter vergleichbaren Bedingungen definiert. Zur Ermittlung der Lagerbeständigkeit wurde ein sogenannter Kurzzeitlagertest durchgeführt, also die Einarbeitung des Granulats in ein Waschmittel und dessen Lagerung bei 313 K und 80 % rel. Luftfeuchtigkeit, wobei der Verlust an DADHT während dieser Lagerung ermittelt wurde.

Ausführungsbeispiele

Für die Ausführungsbeispiele zur Granulierung von DADHT wird ein Wirbelschichtapparat mit einem Siebbodendurchmesser von 400 bzw. 1200 mm, einem kontinuierlich arbeitenden, pneumatisch unterstützten Rohstoffförderorgan, einem zentral im Siebbodenhoden angeordneten pneumatisch separierend wirkenden Austrag und einer oberhalb der Wirbelschicht angeordneten Düse verwendet. Der durch den Siebbodenhoden eingeleitete Gasstrom zur Erzeugung der Wirbelschicht wird mittels eines vorgeschalteten Wärmetauschers erwärmt. Der Volumenstrom beträgt 400 bzw. 6000 Nm³/h, die Sekundärgasmengen für die Rohstoffförderung, den separierend wirkenden Austrag und die Verdüsung betragen insgesamt etwa 190 bzw. 1500 Nm³/h und sie sind getrennt temperierbar. Die Temperaturen der Gasströme werden vor dem Eintritt in die Wirbelschicht und nach ihrem Durchströmen erfaßt. Das mit der Abluft ausgetragene Material wird mittels Staubabscheideeinrichtungen dem Abgasstrom entzogen und dem Prozeß unmittelbar wieder zugeführt.

Beispiele 1 bis 5 vgl. Tabelle 1

Beispiele 6 bis 11 vgl. Tabelle 2

Tabelle 1

Beispiel	1	2	3	4	5
Granulator					
Siebboden-Ø mm	400	400	400	400	400
DADHT-Pulver					
DADHT-Gehalt kg/kg	0,932	0,932	0,932	0,884	0,960
Menge kg/h	43,5	45,6	42,4	34,5	34,4
Granulierhilfsmittel					
Menge kg/h	25,1	18,4	14,9	14,1	28,7
Feststoffgehalt kg/kg	0,335	0,404	0,170	0,356	0,250
Viskosität mm ² /s	2,13	1,12	2,40	2,27	1,76
Oberflächensp. mN/m	31,8	33,8	30,1	31,1	30,4
Verdunstungszahl	1,28	1,26	1,24	1,22	1,27
pH-Wert	7,9	8,1	8,0	7,8	7,9
aus (I)	DHT-F	DHT-F	DHT-F	DHT-F	DHT-F
Feststoffgehalt kg/kg	0,422	0,422	0,422	0,412	0,355
kg/kg brückenbildend	0,197	0,197	0,197	0,123	0,108
und (II)	Rod	Rod	Rod	E-30	E-30
Feststoffgehalt kg/kg	0,248	0,248	0,248	0,271	0,271
kg/kg WAS	0,223	0,223	0,223	0,241	0,241
sowie Wasser Ma.-T.	—	—	—	—	27,9
Verh. I/II Ma.-T.	1:1	9:1	7:3	6:4	65:28
Granulierbedingungen					
Temp. Bodenluft K	462	433	431	463	454
Abluft K	331	325	321	333	334
Granulat					
DADHT-Gehalt kg/kg	0,775	0,801	0,822	0,767	0,789
Restfeuchte kg/kg	0,0076	0,0082	0,0064	0,0050	0,0059
Korngrößenverteilung					
in kg/kg > 1,6 mm	0,065	0,024	0,084	0,167	0,066
0,5–1,6 mm	0,934	0,904	0,884	0,818	0,907
< 0,5 mm	0,001	0,072	0,032	0,015	0,027
chemische Beständigkeit					
nach Kurzzeitlagertest					
DADHT-Verlust in %	8,8	9,4	7,3	6,5	7,2

Erläuterungen:

- DADHT-Gehalte: ermittelt nach der Perboratmethode
- Restfeuchte: = Gehalt an flüchtigen Substanzen bei 378 K über 2 h
- Feststoffgehalt: = Abdampfückstand bei 393 K
- Kurzzeitlagertest: 14 Tage bei 313 K und 80 % rel. Luftfeuchtigkeit

Tabelle 2

Beispiel	6	7	8	9	10	11
Granulator						
Siebboden-Ø mm	400	400	400	1 200	1 200	1 200
DADHT-Pulver						
DADHT-Gehalt kg/kg	0,932	0,932	0,932	0,920	0,920	0,920
Menge kg/h	42,8	42,8	42,8	481	481	481
Granulierhilfsmittel						
Menge kg/h	20,5	20,5	16,8	123,1	134,7	110,6
Feststoffgehalt kg/kg	0,258	0,273	0,266	0,303	0,319	0,308
Viskosität mm ² /s	2,50	2,43	2,25	1,89	2,43	2,36
Oberflächensp. mN/m	30,5	30,0	31,0	31,0	30,0	30,4
Verdunstungszahl	1,32	1,30	1,26	1,25	1,26	1,28
pH-Wert	6,8	6,8	7,2	8,0	7,8	7,2
aus (I)	H/F	H/F	H/F	DHT-F	DHT-F	DHT-F
Feststoffgehalt kg/kg	0,282	0,282	0,282	0,348	0,348	0,348
brückenbildend kg/kg	0,052	0,052	0,052	0,136	0,136	0,136
und (II)	Rod	E-30	Präw	Rod	E-30	Präw
Feststoffgehalt kg/kg	0,223	0,190	0,204	0,236	0,250	0,216

Beispiel	6	7	8	9	10	11
kg/kg WAS	0,199	0,185	0,200	0,218	0,232	0,198
Verhältnis I/II Ma.-T.	6:4	7:3	8:2	6:4	7:3	7:3
Granulierbedingungen						
Temp. Bodenluft K	467	461	465	425	427	427
Abluft K	337	332	334	324	325	326
Granulat						
DADHT-Gehalt kg/kg	0,824	0,818	0,837	0,846	0,838	0,852
Restfeuchte kg/kg	0,0064	0,0071	0,0083	0,0078	0,0076	0,0082
Korngrößenverteilung						
in kg/kg >1,6mm	0,062	0,089	0,103	0,087	0,088	0,096
0,5-1,6mm	0,884	0,902	0,858	0,847	0,902	0,851
<0,5mm	0,054	0,009	0,039	0,066	0,010	0,053
chemische Beständigkeit						
nach Kurzzeitlagertest						
DADHT-Verlust in %	9,6	10,1	7,4	7,8	9,6	8,2

Erläuterungen:

DHT-F	Abprodukt der Herstellung von 2,4-Dioxohexahydro-1,3,5-triazin (vgl. DD 255884)
H/F	wäßrige Lösung von Harnstoff-Formaldehyd-Kondensationsprodukten und Harnstoff
Rod	wäßrige Lösung von Natriumalkylbenzolsulfonat
E-30	wäßrige Lösung von Natriumalkansulfonat
Präw	wäßrige Lösung von Ethoxylaten von Fettalkoholen
WAS	waschaktive Substanz