

(19)



Europäisches Patentamt

European Patent Office

Office européen des brevets



(11)

**EP 1 051 473 B1**

(12)

## EUROPÄISCHE PATENTSCHRIFT

(45) Veröffentlichungstag und Bekanntmachung des Hinweises auf die Patenterteilung:

**01.06.2005 Patentblatt 2005/22**

(51) Int Cl.7: **C11D 7/54**

(86) Internationale Anmeldenummer:

**PCT/EP1998/005627**

(21) Anmeldenummer: **98948913.3**

(87) Internationale Veröffentlichungsnummer:

(22) Anmeldetag: **05.09.1998**

**WO 1999/014306 (25.03.1999 Gazette 1999/12)**

(54) **LAGERSTABILES BLEICHAKTIVATOR-GRANULAT**

BLEACHING ACTIVATORS IN THE FORM OF STORAGE-STABLE GRANULES

ACTIVATEURS DE BLANCHIMENT SOUS FORME DE GRANULES STABLES AU STOCKAGE

(84) Benannte Vertragsstaaten:

**AT BE CH DE ES FR GB IT LI NL**

• **LANG, Frank-Peter**

**D-65795 Hattersheim (DE)**

(30) Priorität: **16.09.1997 DE 19740668**

(56) Entgegenhaltungen:

**EP-A- 0 051 987**

**EP-A- 0 240 057**

**EP-A- 0 710 714**

**EP-A- 0 710 716**

**WO-A-96/17030**

**GB-A- 2 249 104**

**GB-A- 2 294 694**

(43) Veröffentlichungstag der Anmeldung:

**15.11.2000 Patentblatt 2000/46**

(73) Patentinhaber: **Clariant GmbH**

**65843 Sulzbach (DE)**

### Bemerkungen:

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

(72) Erfinder:

• **HIMMICH, Johannes**

**D-57548 Kirchen (DE)**

**EP 1 051 473 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]** Bleichaktivatoren sind wichtige Bestandteile in Kompaktwaschmitteln, Fleckensalzen und Maschinen-geschirrspülmitteln. Sie ermöglichen bereits bei 40 bis 60°C ein der Kochwäsche vergleichbares Bleichergebnis, indem sie mit Wasserstoffperoxidspendem (meist Perborate oder Percarbonate) unter Freisetzung einer organischen Peroxisäure reagieren.

**[0002]** Das erzielbare Bleichergebnis wird dabei bestimmt durch Art und Reaktivität der gebildeten Peroxycarbonsäure, die Struktur der zu perhydrolysierenden Bindung sowie die Wasserlöslichkeit des Bleichaktivators. Da es sich meist um einen reaktiven Ester oder ein Amid handelt, ist es in vielen Fällen notwendig, ihn für das vorgesehene Einsatzgebiet in granulierter oder ge-coateter Form einzusetzen, um eine Hydrolyse in Gegenwart alkalischer Waschmittelbestandteile zu verhindern und eine ausreichende Lagerstabilität zu garantieren.

**[0003]** Zur Granulierung dieser Substanzen sind in der Vergangenheit zahlreiche Hilfsstoffe und Verfahren beschrieben worden. In EP-A-0 037 026 wird ein Verfahren zur Herstellung eines leicht löslichen Aktivgranulates mit Aktivgehalten zwischen 90 und 98 Gew.-% beschrieben. Dazu wird der pulverförmige Bleichaktivator mit ebenfalls pulverförmigen Cellulose- oder Stärkeethern homogen vermischt und anschließend mit Wasser oder einer wäßrigen Lösung des Celluloseethers besprüht, gleichzeitig granuliert und anschließend getrocknet.

**[0004]** Nach EP-A-0 070 474 können ähnliche Granulate hergestellt werden, indem wäßrige Aufschlämmungen, enthaltend den Aktivator und den Celluloseether, sprühgetrocknet werden. Granulate bestehend aus Bleichaktivator, Celluloseethern und Zusätzen einer organischen C<sub>3</sub>-C<sub>4</sub>-Carbon- oder Hydroxycarbonsäure werden in WO 90/01535 und WO 92/13798 beschrieben. Während gemäß WO 90/01535 die organische Carbonsäure in den Granulatkem eingearbeitet wird, um seine Löslichkeit zu beschleunigen, wird in WO 92/13798 die Carbonsäure in einer zusätzlichen Coatingstufe auf das fertige Granulat aufgebracht. Der saure Schutzmantel soll ein Spotting des Bleichmittels verhindern und zur Farbschonung des Gewebes beitragen. In WO 94/03395 wird zum gleichen Zweck die Verwendung saurer Polymerverbindungen mit einer Wasserlöslichkeit > 5 g/l (bei 20°C) und Molekulargewichten von 1000 bis 250 000 beansprucht.

**[0005]** Ebenfalls beschrieben sind Granulate von Bleichaktivatoren, wobei Gemische von Seifen und freien Fettsäuren als Granulierungsmittel dienen (GB-A-1 507 312).

**[0006]** Ein wasserfreies Herstellverfahren ist aus EP-A-0 075 818 bekannt. Dazu wird der Bleichaktivator zusammen mit einem organischen Bindemittel, z.B. einem Fettalkoholethoxylat, durch Kompaktierung unter Druck zu Teilchen mit Durchmessern von 0,5 bis 3 mm

verpreßt.

**[0007]** Für die meisten der genannten Granulierungsverfahren ist Voraussetzung, daß der zu granulierende Bleichaktivator ein Feststoff ist und einen hohen Schmelzpunkt aufweist. Dies ist notwendig, damit er bei der Herstellung nicht mit dem Binder oder vorhandenem Wasser abreagiert und zersetzt wird. So werden z.B. in DE-OS 2 048 331 solche Aktivatoren bevorzugt, die einen Schmelzpunkt von vorzugsweise mindestens 100°C, insbesondere wenigstens 150°C aufweisen.

**[0008]** Als Bindemittel wurden bisher überwiegend organische Verbindungen verwendet. Hieraus können sich jedoch Probleme ergeben, die die Verwendung der Granulate einschränken.

**[0009]** Werden oberflächenaktive Verbindungen eingesetzt, wie Seifen, Fettsäuren, anionische Tenside oder Fettalkoholethoxylate, so sind die damit hergestellten Granulate zum Einsatz in Maschinengeschirrspülmitteln ungeeignet, da unter Waschbedingungen Schaumprobleme auftreten. Dies ist selbst bei Verwendung normalerweise schwach schäumender hochethoxylierter Fettalkohole der Fall. Zum Einsatz in Maschinengeschirrspülmitteln werden daher überwiegend Aktivatorgranulate verwendet, deren Bindemittel aus Celluloseethern besteht. Die biologische Abbaubarkeit dieser Produktgruppe ist jedoch mäßig.

**[0010]** Ein weiteres Problem stellen geeignete Granulate für Fleckensalze dar. Moderne Formulierungen bestehen aus Mischungen von Percarbonat und TA-ED-Granulaten. Um eine exotherme Zersetzung dieser Mischungen (Percarbonat als brandfördernder Stoff in Kombination mit organischem Material) bei Herstellung und Lagerung zu unterbinden, werden häufig Inertmaterialien, wie Natriumcarbonat, -hydrogencarbonat oder -sulfat zugegeben. Für diesen Anwendungsbereich wären inerte Binde- oder Coatingmittel von großem Interesse.

**[0011]** Es besteht daher weiterhin Bedarf an geeigneten Aktivator-Granulaten, die aus ökologischer Sicht unproblematisch, universell einsetzbar und kostengünstig herzustellen sind.

**[0012]** Anorganische Materialien als Träger für Bleichaktivatoren sind an sich bekannt. So wird in DE-OS 2 733 849 die Adsorption flüssiger Aktivatoren, wie Diacetylmethylamin, Diacetylbutylamin oder Acetalcaprolactam, an anorganische Adsorbentien, wie Kieselgur, Magnesium-Aluminium-silikate, Natrium- oder Calciumaluminiumsilikate, aktivierte Kieselsäure oder Aluminiumoxid, vorgeschlagen. Granulate sind dort jedoch nicht beschrieben.

**[0013]** Weiterhin können nach GB-A 2 249 104 Partikel hergestellt werden, in denen ein an sich fester Bleichaktivator in fein verteilter Form auf anorganischem Trägermaterial abgelagert ist. Hierzu werden Aktivator und Trägermaterial zunächst innig gemischt und ein organisches Lösemittel (Ethanol oder Toluol) zugefügt, wobei der Aktivator in Lösung geht. Durch anschließende Abdestillation des Lösemittels wird der Ak-

tivator in feinst verteilter Form auf dem Träger abgelagert. Die bevorzugte Korngrößenverteilung der erfindungsgemäßen Partikel liegt zwischen 60 und 250 µm.

**[0014]** Daneben sind aus EP-A-0 240 057 Bleichaktivator-Granulate bekannt, die durch Vermischen eines Aktivators mit anorganischen und organischen Salzen, filmbildenden Polymeren und geringen Mengen Smectite oder Aluminiumsilikate und anschließender Granulierung in Gegenwart von Wasser hergestellt werden. Nach erfolgter Granulierung ist eine kostenintensive Trockenstufe notwendig, um lagerstabile Granulate zu erhalten.

**[0015]** In der Offenlegungsschrift DE-OS 44 39 039 ist ein wasserfreier und lösemittelfreier Granulierprozeß beschrieben, wobei als Bindemittel Bentonite, insbesondere alkalisch aktivierte Bentonite verwendet werden.

**[0016]** Überraschenderweise wurde nun gefunden, daß die Lagerstabilität verbessert und der Aktivgehalt von Aktivatorgranulaten gesteigert werden kann, wenn als Bindemittel sauer modifizierte Schichtsilikate verwendet werden.

**[0017]** Gegenstand der Erfindung ist ein lagerstabiles Bleichaktivator-Granulat, das im wesentlichen aus einem Bleichaktivator und einem sauer modifizierten Schichtsilikat besteht und das erhältlich ist durch Vermischen des trockenen Bleichaktivators mit dem trockenen, sauer modifizierten Schichtsilikat, Verpressen dieser Mischung zu größeren Agglomeraten und Zerkleinern dieser Agglomerate auf die gewünschte Korngröße.

**[0018]** Als sauer modifizierte Schichtsilikate kommen in Frage mit Mineralsäure behandelte Schichtsilikate, vorzugsweise Bentonite, insbesondere smektitische Tone aus der Gruppe der Alkali- oder Erdalkali-Montmorillonite, Saponite oder Hectorite. Besonders bevorzugt sind die unter den Bezeichnungen ®Tonsil EX 519, Tonsil Optimum 210 FF, Tonsil Standard 310 FF und 314 FF, sowie ®Opazil SO der Firma Süd-Chemie, München (DE) im Handel erhältlichen Produkte dieser Art. Je nach Bedarf können die vorgenannten Bindematerialien als Einzelstoffe oder als Gemische eingesetzt werden. Durch die saure Modifizierung werden die Alkaliund/ oder Erdalkali-Ionen zwischen den Schichtpaketen der Schichtsilikate entfernt und durch Wasserstoff-Ionen ersetzt. Nach vollständigem Austausch erfolgt bei weiterer Säurezugabe im Randbereich der Schichtpakete eine partielle Herauslösung der Al- und Mg-Ionen aus der Oktaederschicht. Zurück bleibt voluminöse Kieselsäure, die über SiO<sub>4</sub>-Tetraeder noch mit dem nicht angegriffenen Bentonit verbunden ist. Dies führt zu einer Auflockerung des Kristallgefüges und zu einer gewissen Desorientierung der Schichtpakete. Die Teilchen der sauer modifizierten Schichtsilikate sind feiner und die spezifische Oberfläche ist stark vergrößert. Diese Produkte stellen sozusagen eine intramolekulare Kombination aus amorpher Kieselsäure und Schichtsilikat dar.

**[0019]** Gemäß der Erfindung können als Bleichakti-

vatoren solche mit Schmelzpunkten oberhalb 60°C verwendet werden. Beispiele hierfür sind Tetraacetylenhydriamin (TAED), Tetraacetylglukoluril (TAGU), Diacetyldioxohexahydrotriazin (DADHT), Acyloxibenzolsulfonate, wie Nonanoyloxibenzolsulfonat-Natrium (NOBS) oder Benzoyloxibenzolsulfonat (BOBS) und acylierte Zucker, wie Pentaacetylglucose (PAG) oder Verbindungen wie sie in EP-A-0 325 100, EP-A-0 492 000 und WO 91/10719 beschrieben sind.

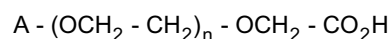
**[0020]** Weitere geeignete Bleichaktivatoren sind dem Stand der Technik entsprechend aktivierte Carbonsäureester, Carbonsäureanhydride, Lactone, Acylale, Carbonsäureamide, Acyllactame, acylierte Harnstoffe und Oxamide, daneben insbesondere aber auch Nitrile, die neben der Nitrilgruppe auch eine quaternierte Ammoniumgruppe enthalten können. Mischungen verschiedener Bleichaktivatoren können ebenfalls zum Einsatz kommen.

**[0021]** Darüberhinaus können die erfindungsgemäßen Granulate noch weitere Zusätze enthalten, wie zum Beispiel anionische und nichtionische Tenside, die die Konsistenz und Härte der erfindungsgemäßen Granulate, sowie die homogene Verteilung der Bleichaktivatoren günstig beeinflussen.

**[0022]** Bevorzugte anionische Tenside sind Alkalisalze. Ammoniumsalze, Aminsäuren und Hydroxylalkylaminsalze folgender Verbindungen:

Alkylsulfate, Alkylethersulfate, Alkylamidsulfate und -ethersulfate, Alkylarylpolyethersulfate, Monoglyceridsulfate, Alkylsulfonate, Alkylamidsulfonate, Alkylarylsulfonate, α-Olefin-sulfonate, Alkylsulfosuccinate, Alkylethersulfosuccinate, Alkylamidsulfosuccinamate, Alkylsulfoacetate, Alkylpolyglycerin-carboxylate, Alkylphosphate, Alkyletherphosphate, Alkylsarcosinate, Alkylpolypeptidate, Alkylamidopolypeptidate, Alkylethionate, Alkyltaurate. Der Alkylrest all dieser Verbindungen enthält 8 bis 31 C-Atome, bevorzugt 8 bis 22 C-Atome in linearer Kette.

**[0023]** Weitere geeignete anionische Tenside sind Fettsäuren, wie Oleinsäure, Ricinoleinsäure, Palmitinsäure, Stearinsäure und deren Salze, Kopraölsäuresalz oder hydrierte Kopraölsäuresalze, Carbonsäuren von Polyglycoethern der allgemeinen Formel



worin A C<sub>12</sub>-C<sub>18</sub>-Alkyl ist und n eine ganze Zahl zwischen 5 und 15 bedeutet, kommen ebenfalls als anionische Zusätze für die erfindungsgemäßen Granulate in Frage.

**[0024]** Als nichtionische Tenside werden polyethoxylierte, polypropoxylierte oder polyglycerinierte Ether von Fettalkoholen, polyethoxylierte, polypropoxylierte und polyglycerinierte Fettsäureester, polyethoxylierte Ester von Fettsäuren und von Sorbit, polyethoxylierte oder polyglycerinierte Fettamine bevorzugt.

**[0025]** Weitere Zusätze sind Stoffe, die in der Wasch-

lauge mit der aus dem Aktivator freigesetzten Peroxycarbonsäure unter Bildung reaktiver Zwischenstufen, wie Dioxiranen oder Oxaziridinen, reagieren und auf diese Weise die Reaktivität erhöhen können. Entsprechende Verbindungen sind Ketone und Sulfonylamine entsprechend US-A-3 822 114 und EP-A-0 446 982. Daneben sind Zusätze möglich, die das Bleichvermögen beeinflussen, wie Komplexbildner, Polycarboxylate und Eisen- bzw. manganhaltige Metallkomplexe, wie in EP-A-0 458 397 und EP-A-0 458 398 beschrieben.

**[0026]** Das Verhältnis von Bleichaktivator zu Bindemittel beträgt üblicherweise 50:50 bis 98:2, vorzugsweise 70:30 bis 96:4, bezogen auf das Gesamtgewicht des Granulats. Die Mengen der Zusatzstoffe richten sich insbesondere nach deren Art. Im allgemeinen genügen Mengen von 0 bis 20 Gew.-%, insbesondere Mengen von 1 bis 10 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht des Granulats. Metallkomplexe hingegen werden in Konzentrationen im ppm Bereich zugegeben.

**[0027]** Zur Herstellung der Granulate wird zunächst in einem Mischaggregat (z.B. Pflugscharmischer) die Mischung aus Bleichaktivator und Bindemittel innig vermischt (Schritt a). In einem zweiten Schritt wird das Gemisch zu größeren Partikeln verpreßt (Schritt b). Geeignet hierfür sind u.a. Walzenkompaktoren. Die Preßlinge werden anschließend der Zerkleinerung (Mahlung) unterworfen und auf die gewünschte Korngröße zerkleinert (Schritt c). Zu diesem Zweck eignen sich Zahnscheibenwalzen und/oder Passiersiebe.

**[0028]** Feinanteil und Grobgut werden abgesiebt und in den Prozeß zurückgeführt. Während der Grobanteil direkt einer erneuten Zerkleinerung zugeführt wird, wird der Feinanteil der Kompaktierstufe zugesetzt. Die Korngröße des Produktes liegt im allgemeinen im Bereich von 100 bis 2000 µm, vorzugsweise 300 bis 1800 µm. Das Schüttgewicht der erfindungsgemäßen Granulate liegt oberhalb 500 kg/m<sup>3</sup>, vorzugsweise oberhalb 600 kg/m<sup>3</sup>.

**[0029]** Die auf diese Weise erhaltenen Granulate sind direkt zum Einsatz in Wasch- und Reinigungsmitteln geeignet. Dies schließt Bleich- und Desinfektionsmittel mit ein. In einer besonders bevorzugten Verwendungsform können sie jedoch mit einer Coatinghülle versehen werden.

**[0030]** Hierzu wird das erfindungsgemäße Granulat in einem zusätzlichen Schritt d) mit einer filmbildenden Substanz umhüllt, wodurch die Produkteigenschaften erheblich beeinflusst werden können.

**[0031]** Als Coatingmittel geeignet sind alle filmbildenden Substanzen, wie Wachse, Silikone, Fettsäuren, Seifen, anionische Tenside, nichtionische Tenside, kationische Tenside sowie anionische und kationische Polymere, z.B. Polyacrylsäure.

**[0032]** Bevorzugt werden Coatingsubstanzen mit einem Schmelzpunkt von 30 - 100°C verwendet.

**[0033]** Durch Verwendung dieser Coatingmaterialien kann u.a. das Auflösungsverhalten verzögert werden, um Wechselwirkungen zwischen dem Bleichaktivator und

dem Enzymsystem zu Beginn des Waschprozesses zu unterbinden. Außerdem läßt sich auf diese Weise der Staubgehalt reduzieren, die Abriebfestigkeit erhöhen und die Lagerstabilität verbessern.

**[0034]** Soll das erfindungsgemäße Granulat in Maschinengeschirrspülmitteln Verwendung finden, eignen sich hierzu vor allem Wachse mit Schmelzpunkten von 40 bis 50°C.

**[0035]** Saure Coatingmittel erhöhen die Lagerstabilität der Granulate in percarbonathaltigen, hochalkalischen Formulierungen und unterdrücken Farbschäden durch Spotting. Zusätze eines Farbstoffes sind ebenfalls möglich.

**[0036]** Das Aufbringen der Coatingmaterialien erfolgt in der Regel durch Aufsprühen der geschmolzenen oder in einem Lösemittel gelösten Coatingmaterialien. Gemäß der Erfindung kann das Coatingmaterial in Mengen von 0 bis 20, vorzugsweise von 1 bis 10 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht, auf den erfindungsgemäßen Granulatkern aufgebracht werden.

**[0037]** Die erfindungsgemäßen Produkte zeichnen sich durch eine gute Lagerstabilität in pulverförmigen Wasch-, Reinigungs- und Desinfektionsmittelformulierungen aus.

**[0038]** Sie sind ideal zum Einsatz in Vollwaschmitteln, Fleckensalzen, Maschinengeschirrspülmitteln, pulverförmigen Allzweckreinigern und Gebißreinigern.

**[0039]** In diesen Formulierungen werden die erfindungsgemäßen Granulate meist in Kombination mit einer Wasserstoffperoxidquelle eingesetzt. Beispiele hierfür sind Perborat-Monohydrat, Perborat-Tetrahydrat, Percarbonate sowie Wasserstoffperoxid-Addukte an Harnstoff oder Aminoxiden.

**[0040]** Daneben kann die Formulierung dem Stand der Technik entsprechend weitere Waschmittelbestandteile aufweisen, wie organische und anorganische Builder und Co-Builders, Tenside, Enzyme, Aufheller und Parfüm.

**[0041]** Nachfolgende Beispiele sollen die Erfindung näher erläutern ohne sie darauf einzuschränken.

#### Herstellungs- und Anwendungsbeispiele

##### Beispiel 1: Herstellung

**[0042]** In einem 50 l Lödige-Mischer werden 10 kg einer Mischung aus 92 Gew.-% TAED und 8 Gew.-% eines sauer modifizierten Bentonits (@Tonsil EX 519 Fa. Süd-Chemie AG, München (DE)) mit einer Drehzahl von 70 U/min über einen Zeitraum von 10 min intensiv gemischt. Diese homogene Mischung wird anschließend auf einem Walzenkompaktor Pharmapaktor (Fa. Bepex (DE)) mit einer Preßkraft von 50 bis 60 kN zu Schülpen verpreßt, die dann in einer zweistufigen Mahlung, Vormahlung mit Zahnscheibenwalzen (Fa. Alexanderwerk (DE)) und Zerkleinerung in einem Passiersieb (Fa. Freiwitt (DE)) bei einer Maschenweite von 2000 µm zerkleinert werden. Man erhält 5.3 kg Granulat mit einer Korn-

größenverteilung von 200 bis 1600  $\mu\text{m}$  (Ausbeute: 53 %), sowie 2,8 kg Feinanteil < 200  $\mu\text{m}$  (28 %), die durch erneute Kompaktierung rezykliert werden können und 1,9 kg Grobanteil > 1600  $\mu\text{m}$  (19 %), die durch erneute Mahlung aufgearbeitet werden können.

Beispiel 2: Aktivierungsgeschwindigkeit

**[0043]** In einem 2 l Becherglas werden 8 g Standardwaschmittel WMP ohne Bleichsystem (Wäschereiforschung Krefeld (DE)) und 1,5 g Natriumperborat-Monohydrat in 1 l destilliertem Wasser bei 20°C gelöst und anschließend mit 0,5 g des Aktivators versetzt. In Abhängigkeit von der Zeit nach Aktivatorzugabe wird der Gehalt an gebildeter Peressigsäure mittels iodometrischer Titration bestimmt. Als Aktivatoren werden bei dieser Untersuchung folgende Produkte verwendet:

Granulat 1: erfindungsgemäßes Granulat gemäß Beispiel 1

Granulat 2: Vergleichsbeispiel, Granulat gemäß DE-OS 44 39 039 (Beispiel 1)

Zeit [min]	freigesetzte Peressigsäure in % aus	
	Granulat 1	Granulat 2
1	20	29
3	42	68
5	65	84
7	77	93
9	85	100
11	91	
13	95	
15	98	
17	100	

**[0044]** Das erfindungsgemäße Granulat 1 weist gegenüber dem Vergleichsbeispiel Granulat 2 bei einer Temperatur von 20°C eine verzögerte Peressigsäurebildung auf, die auf eine bessere Stabilisierung des Aktivators TAED im Granulat 1 zurückzuführen ist.

Beispiel 3: Lagerstabilität

**[0045]** Zur Bestimmung der Lagerstabilität werden 8,0 g Standardwaschmittel WMP ohne Bleichsystem (WfK (DE)) mit 1,5 g Natriumperborat-Monohydrat und 0,5 g Aktivator homogen vermischt und die Mischung anschließend in Faltschachteln bei 38°C und 80 % relativer Luftfeuchtigkeit im Klimaschrank gelagert (Schnelltest). In bestimmten Zeitabständen wird der verbleibende Aktivator-Gehalt durch iodometrische Titration ermittelt.

Als Aktivatoren werden Granulat 1 und Granulat 2 gemäß Beispiel 2 verwendet.

Tage	Restgehalt Aktivator (%)	
	Granulat 1	Granulat 2
2	98	97
7	81	62
10	65	37
14	51	27

**[0046]** Das Beispiel zeigt, daß das erfindungsgemäße Granulat 1 bei gleichem Aktivgehalt (92 %) eine deutlich bessere Lagerstabilität besitzt im Vergleich zu Granulat 2 (Vergleichsbeispiel).

Beispiel 4: Bleichaktivität

**[0047]** Die Bleichaktivität von Aktivgranulaten wird durch Waschversuche in einem Linitest-Gerät (Fa. Hereaus, Hanau (DE)) ermittelt. In einem Becher mit 200 ml Wasser (15° dH) werden 1,0 g Standardwaschmittel (WMP) ohne Bleichsystem (WfK (DE)), 150 mg Natriumperborat-Monohydrat und 50 mg Aktivator zusammengegeben, die Testanschmutzung hinzugefügt und anschließend im Linitest-Gerät 10 min unter Aufheizung von 20°C auf 40°C sowie 20 min bei 40°C gewaschen. Als Testanschmutzung zur Prüfung der Bleichaktivität wird Tee auf Baumwolle (WfK (DE)) verwendet. Der Weißgrad der Gewebe wird mittels eines Elrepho-Farbmeßgerätes 2000 (Fa. Datacolor (DE)) bestimmt. Als Aktivatoren werden Granulat 1 und Granulat 2 gemäß Beispiel 2 verwendet.

Testanschmutzung	Remissionsdifferenz (%)	
	Granulat 1	Granulat 2
Tee auf Baumwolle	26,8	27,2

**[0048]** Das Beispiel zeigt, daß das erfindungsgemäße Granulat 1 bei verbesserter Lagerstabilität eine dem Stand der Technik vergleichbare Bleichaktivität besitzt.

## Patentansprüche

1. Lagerstabiles Bleichaktivator-Granulat, bestehend im wesentlichen aus einem Bleichaktivator und einem sauer modifizierten Schichtsilikat, erhältlich durch Vermischen eines trockenen Bleichaktivators mit einem trockenen, sauer modifizierten Schichtsilikat, Verpressen dieser Mischung zu größeren Agglomeraten und Zerkleinern dieser Agglomerate auf die gewünschte Korngröße.
2. Lagerstabiles Bleichaktivator-Granulat nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet, daß** als sauer modifizierte Schichtsilikate natürliche und/oder künstliche Bentonite verwendet werden.

3. Lagerstables Bleichaktivator-Granulat nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet, daß** als Bleichmittelaktivator N-acylierte Amine, Amide, Lactame, Lactone, Oxamide, Nitrile die neben der Nitrilgruppe auch eine quaternierte Ammoniumgruppe enthalten können, aktivierte Carbonsäureester und/oder Carbonsäureanhydride verwendet werden.
4. Lagerstables Bleichaktivator-Granulat nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet, daß** das Gewichtsverhältnis von Bleichaktivator zu sauer modifiziertem Schichtsilikat 50:50 bis 98:2, vorzugsweise 70:30 bis 96:4 beträgt.
5. Lagerstables Bleichaktivator-Granulat nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet, daß** das Granulat 0 bis 20 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht, eines Zusatzstoffes enthält.
6. Lagerstables Bleichaktivator-Granulat nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet, daß** das Granulat eine Korngröße im Bereich von 100 bis 2000 µm, vorzugsweise 300 bis 1800 µm, aufweist.
7. Lagerstables Bleichaktivator-Granulat nach Anspruch 1 bis 6, **dadurch gekennzeichnet, daß** das Granulat zusätzlich mit einer Coatingschicht überzogen ist.
8. Verwendung der lagerstabilen Bleichaktivator-Granulate nach einem der Ansprüche 1 bis 7 in Wasch- und Reinigungsmitteln.

## Claims

1. Storage-stable bleach activator granules consisting essentially of a bleach activator and an acid-modified phyllosilicate, obtainable by mixing a dry bleach activator with a dry, acid-modified phyllosilicate, compressing this mixture to give relatively large agglomerates and comminuting these agglomerates to the desired particle size.
2. Storage-stable bleach activator granules as claimed in claim 1, wherein the acid-modified phyllosilicates used are natural and/or artificial bentonites.
3. Storage-stable bleach activator granules as claimed in claim 1, wherein the bleach activator used comprises N-acylated amines, amides, lactams, lactones, oxamides, nitriles, which, in addition to the nitrile group, may also contain a quaternized ammonium group, activated carboxylic acid esters and/or carboxylic anhydrides.

4. Storage-stable bleach activator granules as claimed in claim 1, wherein the weight ratio of bleach activator to acid-modified phyllosilicate is from 50:50 to 98:2, preferably from 70:30 to 96:4.
5. Storage-stable bleach activator granules as claimed in claim 1, wherein the granules comprise from 0 to 20% by weight, based on the total weight, of an additive.
6. Storage-stable bleach activator granules as claimed in claim 1, wherein the granules have a particle size in the range from 100 to 2000 µm, preferably from 300 to 1800 µm.
7. Storage-stable bleach activator granules as claimed in claims 1 to 6, wherein the granules are additionally coated with a coating layer.
8. The use of the storage-stable bleach activator granules as claimed in one of claims 1 to 7 in detergents and cleaning compositions.

## Revendications

1. Granulé d'activateur de blanchiment stable au stockage, constitué pour l'essentiel d'un activateur de blanchiment et d'un phyllosilicate à modification acide, pouvant être obtenu par mélange d'un activateur de blanchiment sec avec un phyllosilicate sec à modification acide, compression de ce mélange pour obtenir de gros agglomérats, et broyage de ces agglomérats à la granulométrie souhaitée.
2. Granulé d'activateur de blanchiment stable au stockage selon la revendication 1, **caractérisé en ce qu'on** utilise en tant que phyllosilicates à modification acide des bentonites naturelles et/ou artificielles.
3. Granulé d'activateur de blanchiment stable au stockage selon la revendication 1, **caractérisé en ce qu'on** utilise en tant qu'activateurs de blanchiment des amines N-acylées, des amides, des lactames, des lactones, des oxamides, des nitriles, qui outre le groupe nitrile peuvent aussi contenir un groupe ammonium quaternaire, des esters d'acides carboxyliques activés et/ou des anhydrides carboxyliques activés.
4. Granulé d'activateur de blanchiment stable au stockage selon la revendication 1, **caractérisé en ce que** le rapport en poids de l'activateur de blanchiment au phyllosilicate à modification acide est de 50:50 à 98:2, de préférence de 70:30 à 96:4.
5. Granulé d'activateur de blanchiment stable au stoc-

kage selon la revendication 1, **caractérisé en ce que** le granulé contient de 0 à 20 % en poids, par rapport au poids total, d'un additif.

6. Granulé d'activateur de blanchiment stable au stockage selon la revendication 1, **caractérisé en ce que** le granulé présente une granulométrie comprise dans la plage de 100 à 2000  $\mu\text{m}$ , de préférence de 300 à 1800  $\mu\text{m}$ . 5
7. Granulé d'activateur de blanchiment stable au stockage selon les revendications 1 à 6, **caractérisé en ce que** le granulé est en outre revêtu d'une couche de revêtement. 10
8. Utilisation des granulés d'activateur de blanchiment stables au stockage selon l'une des revendications 1 à 7 dans des détergents. 15

20

25

30

35

40

45

50

55