

(19)



Europäisches Patentamt

European Patent Office

Office européen des brevets



(11)

EP 0 618 960 B1

(12)

EUROPÄISCHE PATENTSCHRIFT

(45) Veröffentlichungstag und Bekanntmachung des Hinweises auf die Patenterteilung:
10.07.1996 Patentblatt 1996/28

(21) Anmeldenummer: **93901014.6**

(22) Anmeldetag: **15.12.1992**

(51) Int Cl.⁶: **C11D 3/39, C11D 17/06**

(86) Internationale Anmeldenummer:
PCT/EP92/02909

(87) Internationale Veröffentlichungsnummer:
WO 93/13194 (08.07.1993 Gazette 1993/16)

(54) **BLEICHAKTIVATOREN IN GRANULATFORM (II)**

BLEACH ACTIVATORS IN GRANULAR FORM (II)

ACTIVATEURS DE BLANCHIMENT SOUS FORME GRANULAIRE (II)

(84) Benannte Vertragsstaaten:
BE DE ES FR GB IE IT NL

(30) Priorität: **24.12.1991 DE 4143016**

(43) Veröffentlichungstag der Anmeldung:
12.10.1994 Patentblatt 1994/41

(73) Patentinhaber: **Henkel Kommanditgesellschaft auf Aktien**
40191 Düsseldorf (DE)

(72) Erfinder:
• **BAUER, Volker**
D-4000 Düsseldorf 13 (DE)

- **JACOBS, Jochen**
D-5600 Wuppertal 12 (DE)
- **ZEISE, Christiane**
D-4052 Korschenbroich 2 (DE)
- **FASSBACH, Uwe**
D-5657 Haan (DE)

(56) Entgegenhaltungen:
EP-A- 0 106 634 **EP-A- 0 456 109**
WO-A-91/02047 **WO-A-92/02608**
DE-A- 2 224 509 **GB-A- 2 178 075**
US-A- 4 486 327

EP 0 618 960 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

Die Erfindung betrifft neue schütt- und rieselfähige Granulate, die als Hauptbestandteil Bleichaktivatoren für die Textilwäsche eingebettet in eine Bindemittelphase enthalten, wobei die Bindemittelphase Tenside enthält, die bei Raumtemperatur und mäßig erhöhten Temperaturen fest sind. Die Erfindung betrifft weiterhin ein Verfahren zur Herstellung dieser neuen Bleichaktivatorgranulate.

Anorganische Peroxyverbindungen, die sich in Wasser unter Freisetzung von Wasserstoffperoxid lösen, wie Natriumperborat und Natriumpercarbonat, werden seit langem als Oxidationsmittel zu Desinfektions- und Bleichzwecken verwendet. Die Oxidationswirkung dieser Substanzen hängt in verdünnten Lösungen stark von der Temperatur ab. So erzielt man mit Perborat in alkalischen Bleichflotten erst bei Temperaturen oberhalb 60°C eine ausreichend schnelle Bleiche verschmutzter Textilien. Bei niedrigeren Temperaturen kann die Oxidationswirkung der anorganischen Perverbindungen durch Zusatz von Aktivatoren verbessert werden, für die zahlreiche Vorschläge in der Literatur bekannt geworden sind. Der Zusatz dieser Aktivatoren kann die Bleichwirkung wäßriger Peroxidflotten so weit steigern, daß diese schon im Temperaturbereich von 30 bis 60 °C aktiv sind, d. h. bei Temperaturen, die für das Waschen empfindlicher Textilien gefordert werden.

Diese Aktivatoren, beispielsweise aus der Klasse der N- und O-Acylverbindungen sind allerdings stark hydrolyseempfindlich, vor allem in Gegenwart der in Waschmitteln allgemein üblichen Alkalien. Die sich daraus für die Lagerstabilität der Textilwaschmittel ableitenden Probleme werden dadurch verstärkt, daß die Aktivatoren häufig in Wasser schlecht löslich sind, so daß zum Einsatz feinstpulvrige Materialien mit schneller Dispergierbarkeit kommen sollen. Diese feinstteilige Form ermöglicht aber aufgrund der vergrößerten Oberfläche die verstärkte Hydrolyse der Aktivatoren bei ihrer Lagerung.

Zur Abhilfe sieht die Praxis vor, die Bleichaktivator Komponente in Form getrennt hergestellter Granulate den trockenen Wasch- bzw. Reinigungsmittelgemischen zuzusetzen, wobei die Agglomerate feinsten Bleichmittelteilchen mit Hilfsstoffen überzogen sind. Als Granulierhilfsstoffe und Überzugsmaterialien für solche Aktivatorgranulate sind die verschiedenartigsten organischen und anorganischen Substanzen vorgeschlagen worden. Bekannt ist insbesondere der Einsatz von bei Raumtemperatur festen tensidischen Verbindungen aus den Klassen der anionischen, kationischen und/oder nichtionischen Tenside, polymere Materialien oder Wachse. Bezüglich Einzelheiten zum Stand der Technik wird auf die ältere, nicht vorveröffentlichte deutsche Patentanmeldung P 40 24 759.7 hingewiesen, die ebenfalls Bleichaktivatoren in Granulatform betrifft.

Gegenstand der US-Patentschrift 4 486 327 und der älteren deutschen Anmeldung P 40 24 759.7 sind Granulate, in denen der feinteilige Bleichaktivator in eine als Bindemittel dienende praktisch wasserfreie Phase aus einem Gemisch anionischer und nichtionischer Tensidverbindungen eingebettet ist, wobei diese Granulate durch Extrusion des plastifizierten Gemisches bei erhöhter Temperatur hergestellt werden. Je nach Qualität des verwendeten nichtionischen Tensids haben sich diese Granulate entweder als zu langsam löslich bei niedrigen Temperaturen erwiesen oder aber sie besaßen eine so hohe Sprödigkeit, daß beim Abrunden der Granulatkörner ein unvertretbar hoher Anteil an feinkörnigem Material anfiel.

Aufgabe der vorliegenden Erfindung war es daher, die oben genannten Nachteile der bisherigen Granulate zu vermeiden, ohne deren Vorteile, insbesondere die hohe Lagerstabilität und die leichte Herstellbarkeit, aufzugeben.

Die Lösung dieser Aufgabe gelang durch besondere Auswahl der als Bindemittel dienenden Komponenten so, daß das Herstellverfahren im übrigen beibehalten werden konnte.

Gegenstand der Erfindung ist ein schütt- und rieselfähiges Granulat, das als Hauptbestandteil Bleichaktivatoren für die Textilwäsche als feindisperse Feststoffphase eingebettet in eine das Granulat Korn durchdringende und als Bindemittel dienende praktisch wasserfreie Phase enthält und das durch Extrusion eines praktisch wasserfreien Gemisches aus Bleichaktivator, Anionensid, Solubilisierungshilfsmittel und gegebenenfalls weiteren Zusatzstoffen hergestellt wird, dadurch gekennzeichnet, daß das Solubilisierungshilfsmittel ausgewählt ist aus der Gruppe Polyethylenglykol, Polypropylenglykol, an einer oder beiden Hydroxylgruppen anionisch modifiziertes Polyethylenglykol, an einer oder beiden Hydroxylgruppen anionisch modifiziertes Polypropylenglykol und Gemische dieser Verbindungen.

Ein weiterer Gegenstand der Erfindung ist ein Verfahren zur Herstellung des Granulats, bei dem man den feinteiligen Bleichaktivator mit den übrigen Komponenten vormischt, das Stoffgemisch bei bevorzugt erhöhter Temperatur zu einer strangförmig verpreßbaren Masse homogenisiert und unter Anwendung erhöhten Drucks strangförmig extrudiert, die austretenden Stränge, gegebenenfalls nach Kühlung, in kurze Stücke schneidet und diese Stücke gegebenenfalls abrundet und, soweit gewünscht, nach Größe klassiert.

Wesentlich an der Lehre der Erfindung ist der gemeinsame Einsatz von anionischen Tensiden und Solubilisierungshilfsmitteln in den Bleichaktivatorgranulaten. Beide Komponenten zusammen können Binderfunktionen und Hüllfunktionen übernehmen und dabei so ausgewählt werden, daß die Mischung aller Granulatbestandteile bei Raumtemperatur oder nur mäßig erhöhter Temperatur plastische Eigenschaften annehmen und strangförmig extrudierbar sind. Trotz dieser Eigenschaft sind die erhaltenen Granulate bei den Temperaturen, denen sie während der späteren Lagerung üblicherweise ausgesetzt sind, nicht klebrig und bleiben rieselfähig. Gleichzeitig wird durch die Verwendung der

oben genannten Komponenten als Bindemittel eine hohe Lagerstabilität, insbesondere in feuchter Atmosphäre und in Gegenwart anderer Waschmittelbestandteile erreicht.

Vorzugsweise wird das als Bindemittel dienende Gemisch aus Aniontensid und Solubilisierungshilfsmittel so gewählt, daß dieses Gemisch erst bei Temperaturen oberhalb der höchsten üblichen Lagertemperaturen, d. h. oberhalb von Temperaturen von etwa 35 bis 40 °C erweicht. Die Granulierung erfolgt dann im darüberliegenden Temperaturbereich, wobei dann, wenn temperaturempfindliche Bleichaktivatoren oder Granulatkomponenten verwendet werden, entsprechende obere Grenztemperaturen eingehalten werden müssen. Vorzugsweise liegen die Arbeitstemperaturen bei der Granulierung nicht über 90 °C, insbesondere nicht über 80 °C, wobei Arbeitstemperaturen im Bereich von etwa 45 bis 75 °C besonders geeignet sein können.

Erfindungsgemäß kann es bevorzugt sein, die Aniontensidkomponente als den größeren Anteil im Bindemittelgemisch zu wählen. Insbesondere ist hier bevorzugt, entsprechende bei Raum- und Granulatbildungstemperatur feste aniontensidische Verbindungen einzusetzen, die wenigstens 55 Gew.-% und bis zu 98 Gew.-% des Bindemittelgemisches ausmachen können. In zweckmäßiger Ausgestaltung liegt der Aniontensidanteil im Bereich von 60 bis 95 Gew.-%, insbesondere 60 bis 85 Gew.-%, bezogen auf Gewicht des Bindemittelgemisches. Bezogen auf das Gesamtgewicht des Granulats liegt der Anteil vorzugsweise bei 4 bis 25 Gew.-%, insbesondere bei 6 bis 15 Gew.-%.

Geeignete feste Aniontenside sind die in der Waschmitteltechnologie insbesondere im Rahmen von Textilwaschmitteln bekannten festen Komponenten, die insbesondere zu den nachfolgenden Stoffklassen zählen: Alkylsulfate, Alkylsulfonate, Alkylarylsulfonate, sulfonierte Fettsäureester und/oder Seifen. Besonders geeignete Aniontenside sind beispielsweise C₁₂-C₁₈-Fettalkoholsulfate, die einzeln oder im Gemisch vorliegen können wie Laurylsulfat, Myristylsulfat und hier insbesondere C₁₆-C₁₈-Talgalkoholsulfat. Andere geeignete spezielle Aniontensidkomponenten sind Alkylbenzolsulfonate (ABS) mit 9 bis 13 C-Atomen in der Alkylkette, insbesondere C₁₂-Alkylbenzolsulfonat, waschaktive Salze von alpha-sulfonierten Fettsäuremethylestern und/oder Natriumseifen von Fettsäuren, insbesondere der Fettsäuren mit 12 bis 18 C-Atomen. Ebenfalls können sich die Salze langkettiger Estercarbonsäuren eignen, wie sie aus Fettalkoholen mit 8 bis 18 C-Atomen und Di- oder Polycarbonsäuren, beispielsweise Maleinsäureanhydrid oder Zitronensäure, erhältlich sind. Vorzugsweise werden die anionischen Tenside in Form der Natriumsalze eingesetzt. Durch Mitverwendung ungesättigter Komponenten und/oder durch Einsatz von Kaliumseifen kann auf die Plastifizierbarkeit des Bindemittelgemisches bei den erhöhten Arbeitstemperaturen Einfluß genommen werden.

Bei den erfindungsgemäß als Solubilisierungshilfsmittel eingesetzten Verbindungen handelt es sich um Polyethylen- und/oder Polypropylenglykole oder Derivate dieser Verbindungen. Das mittlere Molekulargewicht dieser Polymeren liegt vorzugsweise im Bereich zwischen etwa 200 und etwa 12 000. Besonders bevorzugt werden Polyethylen- glykole mit einem mittleren Molekulargewicht zwischen 600 und 4000. Bei den erfindungsgemäß geeigneten Derivaten der Polyalkylenglykole handelt es sich um Polymere, die an einer oder beiden endständigen Hydroxylgruppen anionisch modifiziert sind. Geeignet sind die Sulfate und/oder insbesondere die Disulfate der oben genannten Polyalkylenglykole. Ebenso geeignet sind die Sulfosuccinate und/oder Disulfosuccinate dieser Polyalkylenglykole. Vorzugsweise leiten sich diese anionischen Derivate von Polyglykolen mit mittleren Molekulargewichten zwischen 600 und 6000, insbesondere von solchen mit mittleren Molekulargewichten zwischen 1000 und 4000 ab. Die anionischen Derivate können als Salze beliebiger Kationen vorliegen, werden jedoch vorzugsweise als Alkalisalze, insbesondere als Natrium- oder Kaliumsalze, sowie als Salze organischer Amine, beispielsweise von Triethanolamin eingesetzt.

Vorzugsweise werden auch Mischungen der Polyalkylenglykolether und ihrer anionisch modifizierten Derivate in einem beliebigen Mischungsverhältnis eingesetzt. Insbesondere ist dabei eine Mischung aus Polyalkylenglykol und den Sulfosuccinaten und/oder Disulfosuccinaten der Polyalkylenglykole bevorzugt. Geeignet ist aber auch eine Mischung aus Polyalkylenglykol und den entsprechenden Sulfaten und/oder Disulfaten und eine Mischung aus Polyalkylenglykol, den entsprechenden Sulfaten und/oder Disulfaten und den entsprechenden Sulfosuccinaten und/oder Disulfosuccinaten. Der Anteil des Solubilisierungshilfsmittels am Granulat beträgt vorzugsweise 0,5 bis 15 Gew.-%, insbesondere 1 bis 6 Gew.-%.

In der erfindungsgemäß wichtigsten Ausführungsform werden als Bindemittel solche Gemische aus Aniontensid und Solubilisierungshilfsmittel eingesetzt, die bei Arbeitstemperatur der Granulierung hochwirksame Plastifizierungsmittel sind, so daß schon mit beschränkten Mengen des Bindemittels die gewünschte plastifizierte Gutbeschaffenheit eingestellt werden kann. Die Bindemittelmengen liegen in dieser Ausführungsform vorzugsweise unterhalb etwa 50 Gew.-% des Gesamtgemisches, vorzugsweise liegt in diesem Gesamtgemisch der Bleichaktivator in Mengen von etwa 70 bis 95 Gew.-% vor. Besonders geeignete Aktivatorgehalte können im Bereich von etwa 75 bis 90 Gew.-%, bezogen auf das gesamte Granulat, liegen. Der Rest des Granulatkorns wird durch das Bindemittel oder wenigstens zu einem substantiellen Anteil durch dieses tensidische Bindemittel gebildet. In wichtigen Ausführungsformen enthalten die Granulate das Bindemittelgemisch wenigstens zu etwa 3 Gew.-%, vorzugsweise zu wenigstens etwa 5 Gew.-%, bezogen jeweils auf das gesamte Granulat, wobei Bindemittelmengen im Bereich von etwa 7 bis 25 Gew.-% besonders bevorzugt sein können.

Die im Verfahren unmittelbar anfallenden rieselfähigen praktisch wasserfreien Kompaktate können als Bleichaktivatoren alle heute für diesen Einsatzzweck bekannten Stoffe bzw. Stoffgemische enthalten. Der Vollständigkeit halber

seien die Stoffe noch einmal wie folgt zusammengefaßt: Geeignete Bleichaktivatoren für Perverbindungen sind dementsprechend 0- und/ oder N-acylierte Verbindungen wie Pentaacetylglucose (PAG), Pentapropionylglucose (PPG), Tetraacetylthylendiamin (TAED), Tetraacetylglycoluril (TAGU), Triacetyl ethanolamin (TAEA), acylierte Triazinderivate wie 1,5-Diacetyl-2,4-dioxohexahydro-1,3,5-triazin (DADHT), Carbonsäureanhydride, wie Bernsteinsäure-, Benzoesäure- oder Phthalsäureanhydrid, Salze gemischter Anhydride, wie Natrium- oder Magnesiumdiacetylphosphat (NAD-AP bzw. MGDAP), Phenolester wie p-Carboxylphenylacetat, p-Sulfonylphenylacetat, sowie weitere Phenolester mit einem anionischen Substituenten am Phenylrest. Das erfindungsgemäße Verfahren zur Herstellung der Bleichaktivatorgranulate ist in einer besonderen Ausführungsform dadurch gekennzeichnet, daß man das Mehrstoffgemisch zunächst im Bereich der Raumtemperatur oder nur mäßig erhöhter Temperaturen in einer geeigneten Mischungsvorrichtung möglichst gleichmäßig vermischt. Als Mischvorrichtung sind alle üblichen entsprechenden Geräte, beispielsweise von der Art des Lödige-Pflugschar-Mischers geeignet. Dieses Vorgemisch wird dann der Stufe der Homogenisierung und strangförmigen Verpressung zugeführt. Wenn auch grundsätzlich beliebige Homogenisier- und Extrusionsvorrichtungen - beispielsweise linear arbeitende Schneckenextruder - geeignet sind, so hat sich doch für die Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens eine Verarbeitungsvorrichtung als besonders geeignet erwiesen. Hierbei handelt es sich um die strangförmige Verpressung mittels einer Pelletpresse. Dabei kann das Arbeiten in Vorrichtungen dieses Typs mit temperierbarem Koller (Preßrolle) zweckmäßig sein, wie sie im einzelnen in der DE 38 16 842 beschrieben sind. Mittels dieses temperierbaren Kollers kann die Guttemperatur im Arbeitsraum der Pelletpresse auf vorbestimmte Werte eingestellt werden, wobei hier der zuvor genannte Temperaturbereich bis maximal 90 °C und vorzugsweise von 45 bis 70 °C gewählt wird.

Das abgelängte Granulat wird erforderlichenfalls einer Schockkühlung unterworfen. Als Kühlmedium kann hier Luft oder gekühlte Luft eingesetzt werden. Zusätzlich oder alternativ kann das primär extrudierte und abgelängte Granulat mit feinstteiligen Feststoffen oberflächlich beladen werden. Beispiele hierfür sind pulverförmige Zeolithe, insbesondere Zeolith NaA von Waschmittelqualität, Talkum, Kieselsäure und dergleichen.

Es kann erwünscht oder zweckmäßig sein, in das Granulat Korn neben den feinstteiligen festen Bleichaktivatoren und dem Bindemittel weitere Hilfs- oder Zusatzstoffe einzuarbeiten. Der Anteil dieser Zusatzstoffe beträgt vorzugsweise nicht über 10 Gew.-%, bezogen auf das Granulat.

Besonders zu erwähnen sind in diesem Zusammenhang feinstverteilte leicht lösliche Alkalisalze anorganischer oder organischer Säuren. Der Zusatz dieser Stoffe kann in Einzelfällen eine weitere Beschleunigung der Aktivatorfreisetzung beim Eintrag des Granulats in Wasser bewirken. Besonders geeignete Salze sind Natriumcarbonat, Natriumsulfat und Natriumcitrat. Der Anteil dieser Salze an den Granulaten liegt vorzugsweise nicht über 10 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht des Granulats, insbesondere liegt er zwischen etwa 0,5 Gew.-% und etwa 5 Gew.-%.

Als weitere Zusatzstoffe kommen beispielsweise Farbstoffe in Betracht, wie sie im Waschmittelsektor üblich sind. Zur Einarbeitung dieser Stoffe kann es zweckmäßig sein, sie in flüssigen Granulatbestandteile vor deren Einmischung zu suspendieren oder zu lösen. Bevorzugte Farbstoffe sind Pigmentfarbstoffe, wie Kupferphthalocyanin-Farbstoffe. Zur besseren Verteilung des Farbstoffs in den Granulaten kann es vorteilhaft sein, den Farbstoff vor der Zugabe in geringen Mengen an Wasser zu dispergieren. Die Wassermenge soll dabei nicht über 1 Gew.-%, vorzugsweise nicht mehr als 0,5 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht des Granulats betragen. Beispiele weiterer geeigneter Hilfsstoffe sind Sprengmittel und Gleitmittel.

Bei der Extrusion des auf Arbeitstemperatur gebrachten Mehrstoffgemisches können Verdichtungsverhältnisse dergestalt eingestellt werden, daß die fertigen Granulate Schüttgewichte von wenigstens 500 g/l aufweisen. Geeignet sind hier insbesondere Schüttgewichte im Bereich bis 1000 g/l, wobei Schüttgewichte im Bereich von 600 bis 900 g/l bevorzugt sein können. Dabei kann durch Wahl der jeweils vorgegebenen Extrusionsdrucke und sonstigen Verarbeitungsbedingungen in Abhängigkeit von den Stoffeigenschaften des Mehrkomponentengemisches praktisch jeder im Einzelfall gewünschte Dichtebereich im Granulat Korn zielgerichtet eingestellt werden.

Bevorzugte Granulat Körner besitzen entweder Zylinder- oder Kugelform. Die zusätzliche Abrundung der zylindrischen Formen kann zweckmäßigerweise unmittelbar im Anschluß an das Ablängen am noch hinreichend warmen Granulat Korn erfolgen. Zur Abrundung geeignete Hilfsvorrichtungen sind bekannt, zu nennen sind hier beispielsweise die zu diesem Zweck eingesetzten Marumerizer.

Die Korngröße der Granulate wird in an sich bekannter Weise geregelt und zweckmäßigerweise auf den Bereich von 0,7 bis 3 mm eingestellt. So kann die Ablängung der Granulate beispielsweise auf die gewünschte Kornlänge von 0,7 bis 3 mm oder darüber hinaus, beispielsweise auf eine Kornlänge von 5 mm erfolgen. Diese zylinderförmigen Granulate mit Längen oberhalb 3 mm werden anschließend auf eine vorbestimmte Länge gebrochen und gegebenenfalls verrundet, so daß eine Länge von 3 mm nicht überschritten wird. Zylinderförmige Granulate besitzen vorzugsweise eine Länge bis zu 2 mm, während zusätzlich abgerundete, vorzugsweise kugelförmige Granulate einen Teildurchmesser im Bereich von 0,4 mm bis 1,6 mm aufweisen.

Beispiele

Zur Herstellung der granularen Bleichaktivatoren wurden die jeweiligen Bestandteile in den in der Tabelle dargestellten Mischungsverhältnissen in einem Pflugscharmischer (Fa. Lödige, Deutschland) eine Minute intensiv vermischt. Das so erhaltene Vorgemisch wurde anschließend kontinuierlich einer Ringmatrizenpresse (Pelletpresse, Ausführungsform gemäß DE 38 16 842, Fa. Schlüter, Deutschland), deren temperierbarer Koller (Preßrolle) auf 50°C aufgeheizt war, zugeführt. Während der Durchführung des Verfahrens kam es zu leichten Temperaturschwankungen, wobei die Temperatur der Preßrolle nicht unter 45°C absank und nicht über 60°C anstieg. Der Durchmesser der Preßkanäle, mit denen die Ringmatrize durchsetzt war, betrug 1,2mm. Der Abstand zwischen Preßrolle und Ringmatrize betrug 1,5 mm. Durch ein an der Außenseite der Ringmatrize angebrachtes Messer wurde der austretende Strang jeweils in einer Länge von 1,5 mm abgeschnitten. Die Schüttgewichte der Granulate lagen zwischen 630 und 700 g/l. Anschließend wurden die abgelängten Granulate in einem marktgängigen Rondiergerät vom Typ Marumerizer verrundet. Dabei ging der Gutkornanteil (Siebfraktion zwischen 0,4 und 1,6 mm) der Granulate nur wenig zurück.

Zur Bestimmung der Lösegeschwindigkeit der Granulate wurde je 0,5 g der abgerundeten und gesiebten Granulate in 1 Liter Wasser (17° deutsche Härte) von 40 °C in einem Becherglas 5 Minuten lang mit einem Flügelrührer bei 700 Umdrehungen pro Minute gerührt. Nach dieser Zeit wurde der gesamte Inhalt durch ein Metallsieb der Maschenweite 0,1 mm filtriert und das Sieb mit dem Rückstand bis zur Gewichtskonstanz bei Raumtemperatur getrocknet. Die Menge des Rückstands wird in der Tabelle in % bezogen auf die Einwaage an Granulat angegeben. Die Löslichkeit wurde zum einen an frisch hergestelltem Granulat, zum anderen an solchem Granulat bestimmt, das 5 Tage bei 40 °C gelagert worden war.

Aus den in der Tabelle angegebenen Werten sind die vorteilhaften Eigenschaften der erfindungsgemäßen Granulate 1 bis 6 gegenüber den analog zur älteren Anmeldung DE P 40 24 759.7 hergestellten Granulate 7 bis 12 klar erkennbar. (EO in der Tabelle bedeutet Ethylenoxid.)

Tabelle

	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
<u>Zusammensetzung in Gew.-%</u>												
Tetraacetylethylendiamin	78,4	83,4	78,4	78,4	78,4	78,4	78,4	85,0	78,4	78,4	85,0	78,4
Natriumdodecylbenzolsulfonat (96 %ig)	12,7	12,7	12,7	12,7	12,7	12,7	21,6	10,0	14,7	14,7	10,0	14,2
Polyethylenglykol												
Molekulargewicht 1000				3,9								
4000	8,9	3,9	3,9		3,9							
12000						3,9						
C16-C18-Fettaalkohol/5EO								5,0	1,9	1,9		
80 : 20 Gemisch aus											5,0	1,9
C12-C14-Fettaalkohol/5EO												
C12-C14-Fettaalkohol/3EO												
Na ₂ CO ₃			4,0	5,0	5,0	5,0			5,0			
Zeolith NaA										5,0		5,0
Löserückstand (in %)	0,4	5,3	1,4	1,1	0,4	0,3	11,4	4,7	7,7	11,0	41,6	16,9
Löserückstand nach Lagerung	1,0	5,7	2,4	8,4	1,0	2,4	18,5	12,2	14,0	15,3	45,7	28,0

Patentansprüche

1. Schütt- und rieselfähiges Granulat, das als Hauptbestandteil Bleichaktivatoren für die Textilwäsche als feindisperse Feststoffphase eingebettet in eine das Granulat Korn durchdringende und als Bindemittel dienende praktisch wasserfreie Phase enthält und das durch Extrusion eines praktisch wasserfreien Gemisches aus Bleichaktivator, Aniontensid, Solubilisierungshilfsmittel und gegebenenfalls weiteren Zusatzstoffen hergestellt wird, dadurch gekennzeichnet, daß das Solubilisierungshilfsmittel ausgewählt ist aus der Gruppe Polyethylenglykol, Polypropylenglykol, an einer oder beiden Hydroxylgruppen anionisch modifiziertes Polyethylenglykol, an einer oder beiden Hydroxylgruppen anionisch modifiziertes Polypropylenglykol und Gemische dieser Verbindungen.
2. Granulat gemäß Anspruch 1, das als weiteren Zusatzstoff wasserlösliches Alkalisalz enthält.
3. Granulat gemäß einem der Ansprüche 1 oder 2, enthaltend
 - 70 bis 95 Gew.-% Bleichaktivator
 - 4 bis 25 Gew.-% anionisches Tensid
 - 0,5 bis 15 Gew.-% Solubilisierungshilfsmittel
 - 0 bis 10 Gew.-% Alkalisalz
4. Granulat gemäß Anspruch 3, enthaltend
 - 75 bis 90 Gew.-% Bleichaktivator
 - 6 bis 15 Gew.-% anionisches Tensid
 - 1 bis 6 Gew.-% Solubilisierungshilfsmittel
 - 0,5 bis 5 Gew.-% Alkalisalz
5. Granulat nach einem der Ansprüche 1 oder 2, bei dem der Bleichaktivator ausgewählt ist aus der Gruppe Pentaacetylglucose, Tetraacetylenhildiamin, 1,5-Diacetyl-2,4-dioxohexahydro-1,3,5-triazin und deren Mischungen.
6. Granulat nach einem der Ansprüche 1 oder 2, bei dem das Aniontensid ausgewählt ist aus der Gruppe C₁₂-C₁₈-Fettalkoholsulfate, Alkylbenzolsulfonate mit 9 bis 13 C-Atomen in der Alkylkette, α-Sulfofettsäuremethylester mit 12 bis 18 C-Atomen im Carbonsäureteil und deren Mischungen.
7. Granulate nach einem der Ansprüche 1 oder 2, bei denen das Solubilisierungshilfsmittel ausgewählt ist aus der Gruppe Polyethylenglykol, Polypropylenglykol, Sulfate und/oder Disulfate von Polyethylenglykol oder Polypropylenglykol, Sulfosuccinate und/oder Disulfosuccinate von Polyethylenglykol oder Polypropylenglykol, und deren Mischungen.
8. Granulat nach Anspruch 2, bei dem das Alkalisalz ausgewählt ist aus der Gruppe Natriumcarbonat, Natriumsulfat, Natriumcitrat und deren Mischungen.
9. Verfahren zur Herstellung eines Bleichaktivatorgranulats nach Anspruch 1, bei dem man den feinteiligen Bleichaktivator mit den übrigen Komponenten vormischt, das Stoffgemisch bei bevorzugt erhöhter Temperatur zu einer strangförmig verpreßbaren Masse homogenisiert und unter Anwendung erhöhten Drucks strangförmig extrudiert, die austretenden Stränge, gegebenenfalls nach Kühlung, in kurze Stücke schneidet und diese Stücke gegebenenfalls abrundet und, soweit gewünscht, nach Größe klassiert.
10. Verfahren nach Anspruch 9, bei dem man die Arbeitstemperatur auf Werte bis maximal 80 °C ansteigen läßt und bevorzugt im Temperaturbereich von etwa 45 bis 75 °C hält.

Claims

1. Pourable and free-flowing granules which contain as their principal component bleach activators for the washing of laundry embedded as a finely dispersed solid phase in a substantially water-free phase permeating the granules and serving as binder and which are produced by extrusion of a substantially water-free mixture of bleach activator, anionic surfactant, solubilizing aid and optionally other additives, characterized in that the solubilizing aid is selected from the group consisting of polyethylene glycol, polypropylene glycol, polyethylene glycol anionically modified at

one or both hydroxyl groups, polypropylene glycol anionically modified at one or both hydroxyl groups and mixtures of these compounds.

- 5
2. Granules as claimed in claim 1 containing water-soluble alkali metal salt as a further additive.
3. Granules as claimed in claim 1 or 2 containing
- 10 70 to 95% by weight of bleach activator
4 to 25% by weight of anionic surfactant
0.5 to 15% by weight of solubilizing aid
0 to 10% by weight of alkali metal salt.
4. Granules as claimed in claim 3 containing
- 15 75 to 90% by weight of bleach activator
6 to 15% by weight of anionic surfactant
1 to 6% by weight of solubilizing aid
0.5 to 5% by weight of alkali metal salt.
- 20 5. Granules as claimed in claim 1 or 2 in which the bleach activator is selected from the group consisting of pentaacetyl glucose, tetraacetyl ethylenediamine, 1,5-diacetyl-2,4-dioxohexahydro-1,3,5-triazine and mixtures thereof.
6. Granules as claimed in claim 1 or 2, in which the anionic surfactant is selected from the group consisting of C₁₂₋₁₈ fatty alcohol sulfates, alkylbenzenesulfonates containing 9 to 13 carbon atoms in the alkyl chain, α-sulfofatty acid
- 25 methyl esters containing 12 to 18 carbon atoms in the carboxylic acid component and mixtures thereof.
7. Granules as claimed in claim 1 or 2, in which the solubilizing aid is selected from the group consisting of polyethylene glycol, polypropylene glycol, sulfates and/or disulfates of polyethylene glycol or polypropylene glycol, sulfosuccinates and/or disulfosuccinates of polyethylene glycol or polypropylene glycol and mixtures thereof.
- 30 8. Granules as claimed in claim 2, in which the alkali metal salt is selected from the group consisting of sodium carbonate, sodium sulfate, sodium citrate and mixtures thereof.
9. A process for the production of the bleach activator granules claimed in claim 1, in which the fine-particle bleach
- 35 activator is mixed with the other components, the resulting mixture is homogenized, preferably at elevated temperature, to form a paste extrudable in strand form and the paste obtained is extruded in strand form under elevated pressure, the issuing strands are cut into short pieces, optionally after cooling, and the pieces obtained are optionally spheronized and, if desired, graded according to size.
- 40 10. A process as claimed in claim 9, in which the working temperature is allowed to rise to a value of at most 80°C and preferably to a value of about 45 to 75°C.

Revendications

- 45
1. Granulé déversable et coulant, qui contient comme constituant principal des activateurs de blanchiment pour le lavage des textiles, incorporés comme phase de matières solides finement dispersée dans une phase quasiment anhydre traversant le grain de granulé et servant de liant et qui est fabriqué par extrusion d'un mélange quasiment anhydre d'activateur de blanchiment, de tensioactif anionique, d'adjuvant de solubilisation et, le cas échéant,
- 50 d'autres additifs, caractérisé en ce que l'adjuvant de solubilisation est sélectionné parmi le groupe constitué du polyéthylèneglycol, du polypropylèneglycol, du polyéthylèneglycol à modification anionique sur un ou sur les deux groupes hydroxyle, du polypropylèneglycol à modification anionique sur un ou sur les deux groupes hydroxyle et des mélanges de ces composés.
- 55 2. Granulé conforme à la revendication 1, renfermant comme autre additif, un sel de métal alcalin soluble dans l'eau.
3. Granulé selon une des revendications 1 ou 2, renfermant

EP 0 618 960 B1

70 à 95 % en poids d'activateur de blanchiment
4 à 25 % en poids de surfactif anionique
0,5 à 15 % en poids d'adjuvant de solubilisation
0 à 10 % en poids de sel de métal alcalin.

- 5
4. Granulé selon la revendication 3, renfermant
- 75 à 90 % en poids d'activateur de blanchiment
6 à 15 % en poids de surfactif anionique
1 à 6 % en poids d'adjuvant de solubilisation
0,5 à 5 % en poids de sel de métal alcalin.
- 10
5. Granulé selon une des revendications 1 ou 2, pour lequel l'activateur de blanchiment est sélectionné parmi le groupe constitué du pentaacétylglucose, de la tétraacétyléthylènediamine, de la 1,5-diacétyl-2,4-dioxohexahydro-1,3,5-triazine et des mélanges de ceux-ci.
- 15
6. Granulé selon une des revendications 1 ou 2, pour lequel le tensioactif anionique est sélectionné parmi le groupe constitué des sulfates d'alcools gras en C₁₂-C₁₈, des alkylbenzènesulfonates dont la chaîne alkyle comporte 9 à 13 atomes de C, des méthylesters d'acides gras α -sulfoniques dont la fraction d'acide gras possède 12 à 18 atomes et des mélanges de ceux-ci.
- 20
7. Granulés selon une des revendications 1 ou 2, pour lesquels l'agent de solubilisation est sélectionné parmi le groupe constitué du polyéthylène glycol, du polypropylène glycol, des sulfates et/ou des disulfates de polyéthylène glycol ou de polypropylène glycol, des sulfosuccinates et/ou des disulfosuccinates de polyéthylène glycol ou de polypropylène glycol et des mélanges de ces composés.
- 25
8. Granulé selon la revendication 2, pour lequel le sel de métal alcalin est sélectionné parmi le groupe constitué du carbonate de sodium, du sulfate de sodium, du citrate de sodium et des mélanges de ceux-ci.
- 30
9. Procédé de fabrication d'un granulé d'activateur de blanchiment selon la revendication 1, pour lequel on mélange préalablement l'activateur de blanchiment à fines particules avec les autres composants, homogénéise le mélange de substances à température de préférence augmentée en une masse comprimable en boudin, l'extrude en boudin en appliquant une pression accrue, coupe les boudins sortants, le cas échéant après refroidissement, en tronçons courts, arrondit ceux-ci le cas échéant et les classe par la taille, si on le souhaite.
- 35
10. Procédé selon la revendication 9, dans lequel on laisse monter la température de travail jusqu'à des valeurs atteignant 80 °C au maximum et qu'on la maintient de préférence dans le domaine de températures d'environ 45 à 75 °C.
- 40
- 45
- 50
- 55