

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES
PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum
Internationales Büro



(43) Internationales Veröffentlichungsdatum
11. November 2004 (11.11.2004)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 2004/096756 A1

(51) Internationale Patentklassifikation⁷: **C07C 255/24**,
C11D 3/395

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP2004/004426

(22) Internationales Anmeldedatum:
27. April 2004 (27.04.2004)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:
103 20 796.1 2. Mai 2003 (02.05.2003) DE

(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von
US): **CLARIANT GMBH** [DE/DE]; Brüningstrasse 50,
65929 Frankfurt am Main (DE).

(72) Erfinder; und

(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): **BORCHERS, Georg**
[DE/DE]; Lessingstrasse 6a, 61231 Bad Nauheim (DE).
SCHOTTSTEDT, Andreas [DE/DE]; Schmelzweg 17,
65719 Hofheim (DE).

(74) Anwalt: **PACZKOWSKI, Marcus**; Clariant Service
GmbH, Patente, Marken, Lizenzen, Am Unisys-Park 1,
65843 Sulzbach (DE).

(81) Bestimmungsstaaten (soweit nicht anders angegeben, für
jede verfügbare nationale Schutzrechtsart): AE, AG, AL,
AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BW, BY, BZ, CA, CH,
CN, CO, CR, CU, CZ, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI,
GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE,
KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD,
MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NA, NI, NO, NZ, OM, PG,
PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SY, TJ, TM,
TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM,
ZW.

(84) Bestimmungsstaaten (soweit nicht anders angegeben, für
jede verfügbare regionale Schutzrechtsart): ARIPO (BW,
GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG,
ZM, ZW), eurasisches (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU,
TJ, TM), europäisches (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK,
EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL, PL, PT,
RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA,
GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Veröffentlicht:

- mit internationalem Recherchenbericht
- vor Ablauf der für Änderungen der Ansprüche geltenden
Frist; Veröffentlichung wird wiederholt, falls Änderungen
eintreffen

Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes und der anderen Ab-
kürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on Co-
des and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe der
PCT-Gazette verwiesen.



WO 2004/096756 A1

(54) Title: METHOD FOR PRODUCING GRANULATED AMMONIUM NITRILE

(54) Bezeichnung: VERFAHREN ZUR HERSTELLUNG VON GRANULIERTEN AMMONIUMNITRILEN

(57) Abstract: The invention relates to a method for producing granulated ammonium nitrile consisting in granulating ammonium nitrile with a binder, possibly with another additive, in a pneumatically produced fluidised bed and in simultaneously drying the thus obtained granules.

(57) Zusammenfassung: Es wird ein Verfahren zur Herstellung von granulierten Ammoniumnitriden beansprucht, das darin besteht, dass man ein Ammoniumnitrid zusammen mit einem Bindemittel sowie gegebenenfalls einem weiteren Additiv in einer pneumatisch erzeugten Wirbelschicht granuliert und gleichzeitig trocknet.

Verfahren zur Herstellung von granulierten Ammoniumnitrilen

- 5 Gegenstand der Erfindung ist ein Verfahren zur Herstellung von Bleichaktivator-Granulaten aus einem oder mehreren Ammoniumnitrilen, wobei man das Ammoniumnitril zusammen mit einem Bindemittel sowie gegebenenfalls weiteren Additiven in Gegenwart von Wasser in einer pneumatisch erzeugten Wirbelschicht granuliert und gleichzeitig trocknet. Die Wirbelschichtgranulate zeichnen sich
10 durch eine sehr gleichmäßige Morphologie, hoher Abriebfestigkeit, guter Lagerstabilität, sowie durch hohe Wirkstoffgehalte aus.

- Bleichaktivatoren sind wichtige Bestandteile in Kompaktwaschmitteln, Fleckensalzen und Maschinengeschirrspülmitteln. Herkömmliche
15 Bleichaktivatoren ermöglichen bei 40°C bis 60°C ein der Kochwäsche vergleichbares Bleichergebnis, indem sie mit Wasserstoffperoxydpendern (meist Perborate, Percarbonate, Persilicate und Perphosphate) unter Freisetzung einer organischen Peroxycarbonsäure reagieren.
- 20 Das erzielbare Bleichergebnis wird bestimmt durch Art und Reaktivität der gebildeten Peroxycarbonsäure, die Struktur der zu perhydrolysierenden Bindung, sowie die Wasserlöslichkeit des Bleichaktivators. Viele Substanzen sind nach dem Stand der Technik als Bleichaktivatoren bekannt. Gewöhnlich handelt es sich
25 dabei um reaktive organische Verbindungen mit einer O-Acyl- oder N-Acyl-Gruppe, die bereits in der Waschpulvermischung, begünstigt durch die vorhandene Restfeuchte, mit dem Bleichmittel wie z.B. Natriumperborat reagieren kann, wenn beide Komponenten ungeschützt vorliegen.

- Repräsentative Beispiele für Bleichaktivatoren sind etwa N,N,N',N'-
30 Tetraacetylethylendiamin (TAED), Nonanoylcaprolactamphenylsulfonatester (APES), Glucosepentaacetat (GPA), Xylosetetraacetat (TAX), Acyloxybenzolsulfonate (z.B. Nonanoyloxybenzolsulfonat (NOBS), Natrium-4-benzoyloxybenzolsulfonat (SBOBS), Natriumtrimethylhexanoyloxybenzolsulfonat

(STHOBS)), Diacetyldioxohexahydrotriazin (DADHT), Tetraacetylglucoluril (TAGU), Tetraacetylcyansäure (TACA), Di-N-acetyldimethylglyoxin (ADMG) und 1-Phenyl-3-acetylhydantoin (PAH) und Nitrilotriacetat (NTA). Diese Bleichaktivatoren haben im Temperaturbereich von 40°C bis 60°C den größten

5 Wirkungsgrad.

Ammoniumnitrile ("Nitrilquats") bilden eine besondere Klasse kationischer Bleichaktivatoren. Verbindungen dieser Art entfalten ihre Wirkungen bei tiefen Temperaturen im Bereich von 10°C bis 50°C.

10 Die Herstellung von Nitrilquats und deren Verwendung als Bleichaktivator in Bleichmitteln sind in EP-A-0 303 520, EP-A-0 464 880, EP-A-0 458 396, EP-A-0 897 974 und EP-A-0 790 244 beschrieben.

In WO 98/23531, WO 00/58273 und WO 00/36061 wird beschrieben, dass

15 Ammoniumnitrile, insbesondere cyclische Ammoniumnitrile zur Einarbeitung in feste Wasch- und Reinigungsmittel in eine feste Form überführt werden, indem ein Trägermaterial mit möglichst großer Oberfläche, beispielsweise Kieselsäure in eine wässrige Ammoniumnitrillösung eingerührt bzw. die wässrige Lösung auf den Träger aufgesprüht bzw. vermischt wird und die resultierende Mischung im

20 Vakuum bei erhöhten Temperaturen getrocknet wird. Die in den Schriften beschriebenen Granulate bzw. Partikel haben Wassergehalte von bis zu 20 Gew.-%, bevorzugt weniger als 1 Gew.-%. Unbefriedigend ist die Hygroskopizität und folglich die Lagerstabilität dieser Produkte, insbesondere der linearen Ammoniumnitrile bei schwankender Luftfeuchtigkeit, sowie eine teilweise

25 Zersetzung der hydrolyseempfindlichen Ammoniumnitrile während des thermischen Trocknungsprozesses.

In EP 1 122 300 werden Bleichmittel beschrieben, die als Bleichaktivator ein Ammoniumnitril, gegebenenfalls in Abmischung mit weiteren Bleichaktivatoren,

30 beispielsweise Alkanoyloxybenzolsulfonsäure oder Tetraacetylethylendiamin sowie ein anorganisches Peroxyd und ein Alkalicarbonat enthalten. Die Schrift lehrt nicht, auf welche Weise die Hydrolyseempfindlichkeit der Ammoniumnitrile minimiert werden kann.

Alle bisher beschriebenen Methoden zur Konfektionierung von Ammoniumnitrilen erfüllen die Anforderungen an Mittel mit guter Bleichwirkung über einen breiten Temperaturbereich, sowie hoher Lagerstabilität fester Partikel mit hohen Wirkstoffgehalten nicht in befriedigender Weise.

5

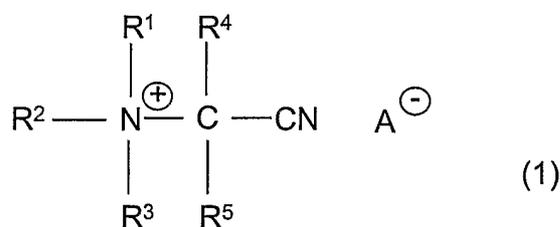
Es bestand daher die Aufgabe, Nitrilquats, gegebenenfalls mit weiteren Bleichaktivatoren und Zusatzstoffen so zu konfektionieren, dass diese lagerstabil sind und problemlos in Wasch- und Reinigungsmittelformulierungen eingearbeitet werden können.

10

Gegenstand der Erfindung ist ein Verfahren zur Herstellung von granulierten Ammoniumnitrilen, dadurch gekennzeichnet, dass man ein Ammoniumnitril zusammen mit einem Bindemittel, sowie gegebenenfalls einem weiteren Additiv in Gegenwart von Wasser in einer pneumatisch erzeugten Wirbelschicht granuliert und gleichzeitig trocknet.

15

Erfindungsgemäß können Ammoniumnitrile der Formel 1

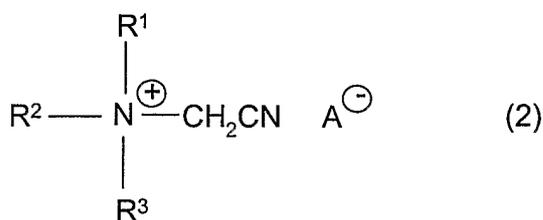


20

granuliert werden, worin R^1 , R^2 , R^3 gleich oder verschieden sind, und für lineare oder verzweigte C_1 - C_{24} -Alkylgruppen, C_2 - C_{24} -Alkenylgruppen oder für C_1 - C_4 -Alkoxy- C_1 - C_4 -Alkylgruppen, substituiert oder unsubstituiertes Benzyl stehen, oder worin R^1 und R^2 zusammen mit dem Stickstoffatom, an das sie gebunden sind, einen Ring mit 4 bis 6 C-Atomen bilden, der mit C_1 - C_5 -Alkyl, C_1 - C_5 -Alkoxy, C_1 - bis C_5 -Alkanoyl, Phenyl, Amino, Ammonium, Cyano, Cyanamino, Chlor oder Brom substituiert sein kann und zusätzlich zum Stickstoffatom anstelle von Kohlenstoffatomen ein oder zwei Sauerstoff- oder Stickstoffatome, eine Gruppe $\text{N}-\text{R}^6$ oder eine Gruppe $\text{R}^3-\text{N}-\text{R}^6$ enthalten kann, worin R^6 Wasserstoff, C_1 - bis C_5 -

25

- Alkyl, C₂- bis C₅-Alkenyl, C₂- bis C₅-Alkynyl, Phenyl, C₇- bis C₉-Arylalkyl, C₅- bis C₇- Cycloalkyl, C₁- bis C₆-Alkanoyl, Cyanomethyl oder Cyan ist, R⁴ und R⁵ Wasserstoff, C₁-C₄-Alkyl, C₁-C₄-Alkenyl, C₁-C₄-Alkoxy-C₁-C₄-alkyl, Phenyl oder C₁-C₃-Alkylphenyl, vorzugsweise Wasserstoff, Methyl oder Phenyl sind, wobei
- 5 insbesondere R⁴ Wasserstoff bedeutet, wenn R⁵ keinen Wasserstoff bedeutet, und A für ein Anion, beispielsweise Chlorid, Bromid, Iodid, Fluorid, Sulfat, Hydrogensulfat, Carbonat, Hydrogencarbonat, Phosphat, Mono- und Di-Hydrogenphosphat, Pyrophosphat, Metaphosphat, Nitrat, Methylsulfat, Phosphonat, Methylphosphonat, Methandisulfonat, Methylsulfonat, Ethansulfonat
- 10 oder für ein Anion der Formeln R⁷SO₃[⊖], R⁷SO₄[⊖] oder R⁷COO[⊖] steht, worin R⁷ C₁-C₂₀-, vorzugsweise C₁₀-C₁₈-Alkyl, und zusätzlich auch C₁-C₁₈-Alkylphenyl bedeutet. Besonders bevorzugt sind Cumolsulfonat und C_{12/18}-Alkoholsulfat als Anion.
- 15 Bevorzugt sind Ammoniumnitrile der Formel 2



- wobei R¹, R² und R³ für eine lineare oder verzweigte, gesättigte oder ungesättigte
- 20 Alkylgruppe mit 1 bis 24 Kohlenstoffatomen, eine Alkenylgruppe mit 2 bis 24 Kohlenstoffatomen oder substituiert oder unsubstituiertes Benzyl steht und A für ein beliebiges ladungsausgleichendes Ion steht, beispielsweise Chlorid, Bromid, Iodid, Fluorid, Sulfat, Hydrogensulfat, Carbonat, Hydrogencarbonat, Phosphat, Mono- und Di-Hydrogenphosphat, Pyrophosphat, Metaphosphat, Nitrat,
- 25 Methylsulfat, Phosphonat, Methylphosphonat, Methandisulfonat, Methylsulfonat, Ethansulfonat oder für ein Anion der Formeln R⁷SO₃[⊖], R⁷SO₄[⊖] oder R⁷COO[⊖] steht, wobei R⁷ die oben angegebenen Bedeutungen hat. Besonders bevorzugt sind Cumolsulfonat und C_{12/18}-Alkoholsulfat als Anion.

Besonders bevorzugt sind Verbindungen gemäß Formel 2, in denen R¹, R² und R³ jeweils für eine Methylgruppe steht. Das ladungsausgleichende Anion kann beliebig sein, bevorzugt Chlorid oder Methosulfat oder ein Gemisch verschiedener Anionen, beispielsweise Chlorid oder Methosulfat und Cumolsulfonat und/oder

5 Laurylsulfat und/oder Fettsäurealkylcarboxylate.

In einer bevorzugten Ausführungsform werden die Ammoniumnitrile zusammen mit weiteren (zweiten) Bleichaktivatoren gemischt. Diese weiteren Bleichaktivatoren sind fest und haben naturgemäß eine andere Struktur als die

10 Ammoniumnitrile. In Betracht kommen hier N,N,N',N'-Tetraacetylenylendiamin (TAED), Nonanoylcaprolactam-phenylsulfonatester (APES), Glucosepentaacetat (GPA), Xylosetetraacetat (TAX), Acyloxybenzolsulfonate (z.B. Nonanoyloxybenzolsulfonat (NOBS), Natrium-4-benzoyloxybenzolsulfonat (SBOBS), Natriumtrimethyl-hexanoyloxybenzolsulfonat (STHOBS)),

15 Diacetyldioxohexahydrotriazin (DADHT), Tetraacetylglucoluril (TAGU), Tetraacetylcyansäure (TACA), Di-N-acetyldimethyl-glyoxin (ADMG), 1-Phenyl-3-acetylhydantoin (PAH), Nitrilotriacetat (NTA). Bevorzugter Co-Bleichaktivator ist TAED.

20 Die Gesamtmenge aller Bleichaktivatoren, d.h. der Mischung aus Ammoniumnitril und weiteren Bleichaktivatoren bezogen auf das fertige, trockene, nicht gecoatete Granulat, beträgt im allgemeinen 25 bis 70 Gew.-%, vorzugsweise 30 bis 60 Gew.-%, insbesondere 45 bis 55 Gew.-%. Der Gewichtsanteil an Ammoniumnitril allein, bezogen auf das fertige, trockene, nicht gecoatete Granulat

25 liegt im allgemeinen bei 1 bis 50 Gew.-%, bevorzugt 10 bis 40 Gew.-%, besonders bevorzugt 15 bis 35 Gew.-%.

Als Bindemittel kommen in Frage Cellulose und Stärke sowie deren Ether oder Ester, beispielsweise Carboxymethylcellulose (CMC), Methylcellulose (MC) oder

30 Hydroxyethylcellulose (HEC) und die entsprechenden Stärkederivate, aber auch filmbildende Polymere, beispielsweise Polyacrylsäuren oder deren Salze. Als Bindemittel im Sinne dieser Erfindung eignen sich insbesondere auch pulverförmige anionische Komponenten, insbesondere Alkansulfonate,

Alkylarylsulfonate, Arylsulfonate, insbesondere Cumol-, Xylol-, Toluolsulfonat, Alkylethersulfate, Alkylsulfate, α -Olefinsulfonate und Seifen.

Die Menge an Bindemittel, bezogen auf das fertige Granulat, kann 1 bis 45 Gew.-%, vorzugsweise 5 bis 30 Gew.-% betragen.

5

In einer bevorzugten Ausführungsform enthält das erfindungsgemäße Granulat zusätzlich weitere Additive, vorzugsweise saure Additive, die die Hygroskopizität und Hydrolyseempfindlichkeit des Ammoniumnitrils herabsetzen.

Als saure Additive sind geeignet Schwefelsäure, Natriumhydrogensulfat,

10 Phosphorsäure, Natriumhydrogenphosphat, Phosphonsäuren und deren Salze, Carbonsäuren oder deren Salze, wie Zitronensäure in wasserfreier oder hydratisierter Form, Glykolsäure, Bernsteinsäure, Bernsteinsäureanhydrid, Glutarsäure, Glutarsäureanhydrid, Adipinsäure, Adipinsäureanhydrid, Maleinsäure, Maleinsäureanhydrid oder Milchsäure, aber auch saure Polymere.

15 Besonders geeignete saure Additive sind Polyacrylsäure, Polymaleinsäure oder Copolymere aus Acrylsäure und Maleinsäure (Sokalan[®]-Typen).

Die Menge an saurem Additiv ist so bemessen, dass der Anteil des sauren Additivs in dem fertigen Granulat ungefähr 0 bis 30 Gew.-%, bevorzugt 1 bis

20 20 Gew.-%, insbesondere 10 bis 18 Gew.-% beträgt.

Das erfindungsgemäße Verfahren kann grundsätzlich so durchgeführt werden, dass man alle Komponenten separat oder gemeinsam in fester Form in die Wirbelschichtapparatur eindosiert und zur Granulierung Wasser zugibt. Eine

25 andere Möglichkeit besteht darin, dass man alle Komponenten separat oder gemeinsam in Form von wässrigen Lösungen oder Suspensionen in die Wirbelschichtapparatur einträgt. In der Praxis sind verschiedene Varianten dieser Verfahren bevorzugt, wie im folgenden beschrieben. Da die Ammoniumnitrile hygroskopisch sind und daher schlecht in fester Form isoliert werden können,

30 empfiehlt es sich, diese Ammoniumnitrile bei dem erfindungsgemäßen Granulierverfahren in Form einer wässrigen Lösung einzusetzen, wie sie bei der Synthese dieser Ammoniumverbindungen anfällt. Zusätzliche weitere Bleichaktivatoren, die keine Ammoniumnitrile sind, sowie Bindemittel und

gegebenenfalls saure Additive, können dann entweder in fester Form, gelöst in der wässrigen Lösung der Ammoniumnitrite oder als separate wässrige Lösung eindosiert werden.

- 5 In einer bevorzugten Ausführungsform wird eine wässrige Sprühslurry aus Ammoniumnitrit, einem weiteren Bleichaktivator, Bindemitteln und saurem Additiv, hergestellt bei Raumtemperatur, in einem Rührbehälter unter Rühren mit einem (mobilen) Ultra-Turrax, gegebenenfalls erwärmt auf eine Temperatur von 25°C bis 85°C, über eine geeignete Pumpe (z.B. Schlauchquetschpumpe) zur Düse
10 gepumpt und von unten in das Wirbelbett eingesprüht.

Beispielsweise kann man auf diese Weise eine Sprühslurry granulieren, die je 25 bis 30 Gew.-%, bevorzugt 27,8 Gew.-% Ammoniumnitrit, Na-Cumolsulfonat und TAED sowie 15 bis 20 Gew.-%, bevorzugt 16,7 Gew.-% Sokalan CP45 enthält,
15 berechnet als Wirkstoffanteil der jeweiligen Komponenten im Endgranulat. Diese Verfahrensvariante, d.h. der Eintrag aller Komponenten in Form einer wässrigen Sprühslurry, kann sowohl in runden als auch in rechteckigen Wirbelschichtapparaturen durchgeführt werden.

- 20 Gemäß einer anderen bevorzugten Ausführungsform wird nur ein Teil des zweiten Blechkatalysators in der Sprühslurry, enthaltend Ammoniumnitrit, Bindemittel und saures Additiv, zudosiert, wie zuvor beschrieben, während der Rest dieses zweiten Katalysators separat in fester Form zugegeben wird. Auch die Staubanteile an fertigem Granulat, wie sie bei dem erfindungsgemäßen Verfahren
25 anfallen, können als Feststoff in die Wirbelschicht zurückgeführt werden. Diese Rückführung der Staubanteile ist grundsätzlich bei allen Varianten des erfindungsgemäßen Verfahrens möglich.

Eine solche zusätzliche Feststoffeinspeisung, beispielsweise von staubförmigen
30 Feianteilen der fertigen Granulate oder von pulverförmigen Formulierungskomponenten, beispielsweise TAED, kann auch vorteilhaft sein, um die Keimkonzentration in der Wirbelschicht zu erhöhen. Die Zugabe erfolgt entweder vor der Verdüsung der Ammoniumnitrit- Lösung oder bevorzugt

gleichzeitig mit dieser. Der Feststoff kann auch zusammen mit der Lösung des Ammoniumnitrils zugegeben werden, wobei die Mischung dieser flüssigen Bestandteile vorzugsweise entweder vor der Verdüsung oder unmittelbar in der Düse erfolgt. Bevorzugt erfolgt die Zudosierung von gemahlenem Keimmaterial,
5 bevorzugt mit einer Korngröße < 1250 µm.

Der Austrag des fertigen Granulats aus der Wirbelschicht erfolgt vorteilhafterweise über eine Größenklassierung der Granulate. Diese Klassierung kann über ein Zentralrohr mit entgegengeführtem Luftstrom (Sichterluft) erfolgen, der so reguliert wird, dass erst Teilchen ab einer bestimmten Teilchengröße aus der Wirbelschicht
10 ausgetragen und kleinere Teilchen in der Wirbelschicht zurückgehalten werden. Die oberhalb der Wirbelschicht vom Gasstrom ausgetragenen Teilchen werden abgeschieden (z.B. Filter oder Zyklon), ggf. vom Gas mitgerissener Feinstaub kann in einem nachgeschalteten Abscheider, z.B. Nasswäscher abgeschieden werden. Der abgetrennte Staub wird zurück in das Wirbelbett in den Bereich der
15 Sprühdüse geführt, wo eine erneute Benetzung stattfindet.

Erfindungsgemäß bevorzugte Granulate haben einen d50-Wert zwischen 0,4 und 2,5 mm. In einer besonders bevorzugten Ausführungsform wird der Kornanteil der größer als 1,4 mm ist zurückgeführt. Dieser Grobanteil kann entweder nach einer Mahlung als feste Komponente der Wirbelschicht zugesetzt werden oder er wird
20 erneut gelöst und in die Wirbelschicht eingesprüht.

In einer bevorzugten Ausführungsform setzt sich die von unten einströmende Luft aus der beheizten oder unbeheizten Sichterluft und der beheizten Bodenluft zusammen. Die Bodenlufttemperatur liegt dabei vorzugsweise zwischen 85 und
25 95°C, bevorzugt zwischen 90 und 93°C. Die Wirbelluft kühlt sich durch Wärmeverluste und durch die Verdampfungswärme der Bestandteile des Lösungsmittels ab. Dadurch stellt sich die Temperatur der Schichtmasse im Wirbelbett auf 50 bis 70°C, vorzugsweise 60 bis 63°C ein. Die Luftaustrittstemperatur liegt vorzugsweise zwischen 55°C und 65°C.

30

Bei der Wirbelschichtgranulation lässt sich der Wassergehalt der Produkte in breiten Grenzen einstellen. Im erfindungsgemäßen Verfahren erfolgt gleichzeitig mit der Granulation in der Wirbelschicht eine Trocknung.

In einer bevorzugten Ausführungsform der Erfindung führt die Trocknung dazu, dass der Wassergehalt der Granulate < 2 Gew.-% und der Bleichaktivatorgehalt > 50 Gew.-% beträgt, bezogen auf nicht-gecoatetes Co-Granulat.

- 5 Bevorzugt eingesetzte runde Wirbelschicht-Apparate besitzen Bodenplatten mit Abmessungen von mindestens 0,4 m. Insbesondere sind Wirbelschicht-Apparate bevorzugt, die eine Bodenplatte mit einem Durchmesser zwischen 0,4 m und 3 m, beispielsweise 1,2 m oder 2,5 m besitzen. In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform können die Wirbelschicht-Apparate eine rechteckige Form
- 10 aufweisen. Als Bodenplatte kann eine Lochbodenplatte oder eine Conidurplatte, ein Drahtgewebe oder ein Kombinationsboden aus einer Lochplatte mit einem Gitternetz eingesetzt werden.

Die erfindungsgemäß erhaltenen Granulate sind direkt zum Einsatz in Wasch- und

15 Reinigungsmitteln geeignet. In einer besonders bevorzugten Verwendungsform können sie jedoch nach an sich bekannten Verfahren mit einer Coatinghülle versehen werden. Hierzu wird das Granulat in einem zusätzlichen Schritt mit einer filmbildenden Substanz umhüllt, wodurch die Produkteigenschaften erheblich beeinflusst werden können. Als Coatingmittel geeignet sind alle filmbildenden

20 Substanzen wie Wachse, Silikone, Fettsäuren, Fettalkohole, Seifen, anionische Tenside, nichtionische Tenside, kationische Tenside, anionische und kationische Polymere, Polyethylenglykole sowie Polyalkylenglykole.

In Betracht kommen C₈-C₃₁-Fettsäuren (z.B.: Laurin-, Myristin-, Stearinsäure), Dicarbonsäuren, beispielsweise Glutarsäure, Adipinsäure oder deren Anhydride ;

25 Phosphonsäuren, gegebenenfalls Phosphonsäuren in Abmischung mit anderen gängigen Coatingmitteln, insbesondere Fettsäuren, beispielsweise Stearinsäure, C₈-C₃₁-Fettalkohole; Polyalkenylglykole (z.B. Polyethylenglykole mit einer Molmasse von 1000 bis 50000 g/mol); Nonionics (z.B. C₈-C₃₁-Fettalkoholpolyalkoxylate mit 1 bis 100 Molen EO); Anionics (z.B. Alkansulfonate,

30 Alkylbenzolsulfonate, α -Olefin sulfonate, Alkylsulfate, Alkylethersulfate mit C₈-C₃₁-Kohlenwasserstoff-resten); Polymere (z.B. Polyvinylalkohole); Wachse (z.B.: Montanwachse, Paraffinwachse, Esterwachse, Polyolefinwachse); Silikone.

In der im Bereich von 30 bis 100°C erweichenden oder schmelzenden Coatingsubstanz können darüber hinaus weitere in diesem Temperaturbereich nicht erweichende oder schmelzende Substanzen in gelöster oder suspendierter Form vorliegen, z.B.: Polymere (z.B. Homo-, Co- oder Pfropfcopolymerisate ungesättigter Carbonsäuren und/oder Sulfonsäuren sowie deren Alkalisalze, Celluloseether, Stärke, Stärkeether, Polyvinylpyrrolidon); Organische Substanzen (z.B. ein- oder mehrwertige Carbonsäuren, Hydroxycarbonsäuren oder Ethercarbonsäuren mit 3 bis 8 C-Atomen sowie deren Salze); Farbstoffe; Anorganische Substanzen (z.B.: Silikate, Carbonate, Bicarbonate, Sulfate, Phosphate, Phosphonate).

Je nach den gewünschten Eigenschaften des gecoateten Aktivatorgranulates kann der Gehalt an Hüllsubstanz 1 bis 30 Gew.-%, bevorzugt 5 bis 15 Gew.-%, bezogen auf gecoatetes Aktivatorgranulat, betragen.

Zum Aufbringen der Hüllsubstanzen können Mischer (mechanisch induzierte Wirbelschicht) und Wirbelschichtapparate (pneumatisch induzierte Wirbelschicht) benutzt werden. Als Mischer sind z.B. Pflugscharmischer (kontinuierlich und chargenweise), Ringschichtmischer oder auch Schugi-Mischer möglich. Die Temperung kann bei Verwendung eines Mixers in einem Granulatvorwärmer und/oder im Mischer direkt und/oder in einem dem Mischer nachgeschalteten Fließbett erfolgen. Zur Kühlung des gecoateten Granulates können Granulatkühler oder Fließbettkühler eingesetzt werden. Im Falle von Wirbelschichtapparaturen erfolgt die Temperung über das zur Aufwirbelung verwendete Heißgas. Das nach dem Wirbelschichtverfahren gecoatete Granulat kann ähnlich wie beim Mischerverfahren über einen Granulatkühler oder einen Fließbettkühler abgekühlt werden. Sowohl beim Mischerverfahren als auch beim Wirbelschichtverfahren kann die Coatingsubstanz über eine Einstoff- oder eine Zweistoffdüsvorrichtung aufgesprüht werden.

Die Temperung besteht in einer Wärmebehandlung bei einer Temperatur von 30 bis 100°C, jedoch gleich oder unterhalb der Schmelz- oder Erweichungstemperatur der jeweiligen Hüllsubstanz. Bevorzugt arbeitet man bei

einer Temperatur, die knapp unterhalb der Schmelz oder Erweichungstemperatur liegt.

Die genaue Temperatur bei der Temperung bzw. die Temperaturdifferenz zum
5 Schmelzpunkt der Coatingsubstanz ist abhängig von der Coatingmenge, der
Temperzeit und den für das gecoatete Bleichaktivatorgranulat gewünschten
Eigenschaften und muss für das jeweilige System in Vorversuchen ermittelt
werden.

10 Beispiele hierfür sowie ein Verfahren zur Aufbringung werden in EP-A-0 835 926
beschrieben.

Durch Verwendung dieser Coatingmaterialien kann die Lagerstabilität und
Hygroskopizität, sowie die Kompatibilität mit anderen Waschmittelbestandteilen,
insbesondere stark alkalischen Komponenten weiter verbessert werden und die
15 Reaktionskinetik kann gezielt beeinflusst werden, um auf diese Weise
Wechselwirkungen zwischen dem Bleichaktivator und dem Enzymsystem zu
Beginn des Waschprozesses zu unterbinden.

Darüber hinaus können die erfindungsgemäßen Granulate noch weitere geeignete
20 Zusätze enthalten, wie anionische und nichtionische Tenside, die zu einer
schnelleren Auflösung der erfindungsgemäßen Granulate beitragen, und
Bleichmittelstabilisatoren wie beispielsweise Phosphonate und Polyphosphonate.
erfindungsgemäßen Granulatkern aufgebracht werden.

25 Bevorzugte anionische Tenside sind Alkalisalze, Ammoniumsalze, Aminsalze und
Salze von Aminoalkoholen von folgenden Verbindungen: Alkylethersulfate,
Alkylamidsulfate und -ethersulfate, Alkylarylpolyethersulfate, Monoglyceridsulfate,
Alkylamidsulfonate, Alkylsulfosuccinate, Alkylethersulfosuccinate,
Alkylamidsulfosuccinate, Alkylsulfoacetate, Alkylpolyglycerin-carboxylate,
30 Alkylphosphate, Alkyletherphosphaten, Alkylsarcosinate, Alkylpolypeptidate,
Alkylamidopolypeptidate, Alkylisethionate, Alkyltaurate,
Alkylpolyglykoethercarbonsäuren oder Fettsäuren, wie Oleinsäure,

Ricinoleinsäure, Palmitinsäure, Stearinsäure, Kopraölsäuresalz oder hydrierte Kopraölsäuresalze. Der Alkylrest all dieser Verbindungen enthält normalerweise 8 – 32, vorzugsweise 8 – 22 C-Atome.

5 Als nichtionische Tenside werden polyethoxylierte, polypropoxylierte oder polyglycerinierte Ether von Fettalkoholen, polyethoxilierte, polypropoxylierte und polyglycerinierte Fettsäureester, polyethyloxylierte Ester von Fettsäuren und von Sorbit, polyethoxilierte oder polyglycerinierte Fettamide bevorzugt.

10 Ebenfalls geeignete Zusätze sind Komplexbildner und Übergangsmetallkomplexe, z.B. Eisen-, Cobalt- bzw. Mangan-haltige Metallkomplexe wie in EP-A-0 458 397 und EP-A-0 458 398 beschrieben.

15 Weitere mögliche Zusätze sind Stoffe, die in der Waschlauge 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-O 446 982.

20 Die Menge des Zusatzstoffes richtet sich insbesondere nach seiner Art. So werden acidifizierende Zusätze und organische Aktivatoren zur Leistungssteigerung der Persäure in Mengen von 0 bis 20 Gew.-%, insbesondere in Mengen von 1 bis 10 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht, zugesetzt, Metallkomplexe hingegen in Konzentrationen im ppm Bereich.

25 Die erfindungsgemäß hergestellten Granulate zeichnen sich durch eine sehr gute Lagerstabilität in pulverförmigen Wasch-, Reinigungs- und Desinfektionsmittelformulierungen aus. Sie sind ideal zum Einsatz in Vollwaschmitteln, Fleckensalzen, Maschinengeschirrspülmitteln, pulverförmigen Allzweckreinigern und Gebissreinigern.

30 In diesen Formulierungen werden die erfindungsgemäßen Granulate in Kombination mit einer Wasserstoffperoxidquelle eingesetzt. Beispiele hierfür sind Perborat-Monohydrat, Perborat-Tetrahydrat, Percarbonate, Alkalipersulfate, -persilikate und -percitrate, wobei Natrium das bevorzugte Alkalimetall ist, sowie Wasserstoffperoxid-Addukte an Harnstoff oder Aminoxiden. Zusätzlich oder

alternativ können Peroxycarbonsäuren, zum Beispiel Dodecandipersäure oder Phthalimidopercarbonsäuren, die gegebenenfalls am Aromaten substituiert sein können, enthalten sein. Der Zusatz geringer Mengen bekannter Bleichmittelstabilisatoren wie beispielsweise von Phosphonaten, Boraten, 5 beziehungsweise Metaboraten und Metasilikaten, sowie Magnesiumsalzen wie Magnesiumsulfat kann vorteilhaft sein.

Daneben kann die Formulierung dem Stand der Technik entsprechend weitere Waschmittelbestandteile aufweisen, wie Tenside nichtionischer, anionischer, 10 kationischer oder amphoterer Natur, organische und anorganische Builder und Co-Builder, Enzyme, Bleichaktivatoren, Bleichkatalysatoren, Salze, optische Aufheller, Vergrauungsinhibitoren, Schauminhibitoren, Sequestriermittel sowie Duft- und Farbstoffe.

15 Bevorzugte nichtionische Tenside sind Fettalkoholoxethylate mit ca. 1 bis ca. 25 mol Ethylenoxid. Die Alkylkette der aliphatischen Alkohole kann linear oder verzweigt, primär oder sekundär sein, und enthält im allgemeinen von 8 bis 22 Kohlenstoffatome. Besonders bevorzugt sind die Kondensationsprodukte von Alkoholen, die eine Alkylkette von 10 bis 20 Kohlenstoffen enthalten, mit 2 bis 20 18 mol Ethylenoxid pro mol Alkohol. Die Alkylkette kann gesättigt oder auch ungesättigt sein. Ebenso können die Alkoholethoxylate eine enge Homologenverteilung des Ethylenoxides („Narrow Range Ethoxylates“) oder eine breite Homologenverteilung des Ethylenoxides („Broad Range Ethoxylates“) aufweisen. Beispiele von kommerziell erhältlichen nichtionischen Tensiden dieses 25 Types sind Tergitol™ 15-S-9 (Kondensationsprodukt eines C₁₁-C₁₅ linearen sekundären Alkohols mit 9 mol Ethylenoxid), Tergitol™ 24-L-NMW (Kondensationsprodukt eines C₁₂-C₁₄-linearen primären Alkohols mit 6 mol Ethylenoxid mit enger Molgewichtsverteilung). Ebenfalls unter diese Produktklasse fallen die Genapol™-Marken der Clariant GmbH.

30

Darüber hinaus kommen auch andere bekannte Typen von nichtionischen Tensiden in Frage, wie Polyethylen-, Polypropylen-, Polybutylen- und Polypentylendioxidaddukte von Fettalkoholen mit 8 - 22 C-Atomen und

Alkylphenolen mit 6 bis 12 C-Atomen in der Alkylkette, Additionsprodukte von Ethylenoxid mit einer hydrophoben Base, gebildet aus der Kondensation von Propylenoxid mit Propylenglykol oder Additionsprodukte von Ethylenoxid mit einem Reaktionsprodukt von Propylenoxid und Ethylendiamin.

- 5 Des weiteren können semipolare nichtionische Tenside, beispielsweise Aminoxide eingesetzt werden.

Als Aminoxide kommen besonders C₁₀-C₁₈-Alkyldimethylaminoxide und C₈-C₁₂-Alkoxyethyl-Dihydroxyethylaminoxide in Frage.

Als anionische Tenside kommen in Betracht vor allem geradkettige und verzweigte

- 10 Alkylsulfate, -sulfonate, -carboxylate, -phosphate, Alkylestersulfonate, Arylalkylsulfonate, Alkylethersulfate und Mischungen aus den genannten Verbindungen. Im folgenden sollen einige der in Frage kommenden Typen von anionischen Tensiden näher beschrieben werden.

- 15 Alkylestersulfonate

Alkylestersulfonate stellen lineare Ester von C₈-C₂₀-Carboxylsäuren (d.h. Fettsäuren) dar, die durch SO₃ sulfoniert werden, wie in "The Journal of the American Oil Chemists Society", 52 (1975), pp. 323-329 beschrieben. Geeignete Ausgangsmaterialien sind natürliche Fettderivate, wie z.B. Talg- oder

- 20 Palmölfettsäure.

Alkylsulfate

Alkylsulfate sind wasserlösliche Salze oder Säuren der Formel ROSO₃M, worin R bevorzugt einen C₁₀-C₂₄-Kohlenwasserstoffrest, bevorzugt einen Alkyl- oder

- 25 Hydroxyalkylrest mit 10 bis 20 C-Atomen, besonders bevorzugt einen C₁₂-C₁₈-Alkyl- oder Hydroxyalkylrest darstellt. M ist Wasserstoff oder ein Kation, z.B. ein Alkalimetallkation (z.B. Natrium, Kalium, Lithium) oder Ammonium oder substituiertes Ammonium, z.B. ein Methyl-, Dimethyl- und

- 30 Trimethylammoniumkation oder ein quaternäres Ammoniumkation, wie Tetramethylammonium- und Dimethylpiperidiniumkation und quatäre Ammoniumkationen, abgeleitet von Alkylaminen wie Ethylamin, Diethylamin, Triethylamin und deren Mischungen. Alkylketten mit C₁₂-C₁₆ sind dabei bevorzugt

für niedrige Waschttemperaturen (z.B. unter ca. 50°C) und Alkylketten mit C₁₆-C₁₈ bevorzugt für höhere Waschttemperaturen (z.B. oberhalb ca. 50°C).

Alkylethersulfate

- 5 Die Alkylethersulfate sind wasserlösliche Salze oder Säuren der Formel RO(A)_mSO₃M, worin R einen unsubstituierten C₁₀-C₂₄-Alkyl- oder Hydroxyalkylrest mit 10 bis 24 C-Atomen, bevorzugt einen C₁₂-C₂₀-Alkyl- oder Hydroxyalkylrest, besonders bevorzugt einen C₁₂-C₁₈-Alkyl- oder Hydroxyalkylrest darstellt. A ist eine Ethoxy- oder Propoxyeinheit, m ist eine Zahl von größer als 0, typischerweise
10 zwischen ca. 0,5 und ca. 6, besonders bevorzugt zwischen ca. 0,5 und ca. 3 und M ist ein Wasserstoffatom oder ein Kation wie z.B. ein Metallkation (z.B. Natrium, Kalium, Lithium, Calcium, Magnesium, etc.), Ammonium oder ein substituiertes Ammoniumkation. Beispiele für substituierte Ammoniumkationen sind Methyl-, Dimethyl-, Trimethylammonium- und quaternäre Ammoniumkationen wie
15 Tetramethylammonium und Dimethylpiperidiniumkationen, sowie solche, die von Alkylaminen, wie Ethylamin, Diethylamin, Triethylamin, Mischungen davon und ähnliche, abgeleitet sind. Als Beispiele seien genannt C₁₂-C₁₈-Alkyl-polyethoxylat-(1,0)-sulfat, C₁₂-C₁₈-Alkyl-polyethoxylat (2,25)sulfat, C₁₂-C₁₈-Alkyl-polyethoxylat (3,0)sulfat, C₁₂-C₁₈-Alkyl-polyethoxylat (4,0)sulfat, wobei das Kation Natrium oder
20 Kalium ist.

- Andere anionische Tenside, die nützlich für den Einsatz in Wasch- und Reinigungsmitteln sind, sind C₈-C₂₄-Olefinsulfonate, sulfonierte Polycarboxylsäuren, hergestellt durch Sulfonierung der Pyrolyseprodukte von
25 Erdalkalimetallcitrat, wie z.B. beschrieben im britischen Patent GB 1,082,179, Alkylglycerinsulfate, Fettacylglycerinsulfate, Oleylglycerinsulfate, Alkylphenolethersulfate, lineare oder verzweigte Alkylbenzolsulfonate, primäre und sekundäre Paraffinsulfonate, Alkylphosphate, Alkyletherphosphate, Isethionate, wie Acylisethionate, N-Acyltauride, Alkylsuccinamate, Sulfosuccinate, Monoester
30 der Sulfosuccinate (besonders gesättigte und ungesättigte C₁₂-C₁₈-Monoester) und Diester der Sulfosuccinate (besonders gesättigte und ungesättigte C₁₂-C₁₈-Diester), Acylsarcosinate, Sulfate von Alkylpolysacchariden wie Sulfate von Alkyloliglycosiden, verzweigte primäre Alkylsulfate und

Alkylpolyethoxycarboxylate wie die der Formel $RO(CH_2CH_2)_kCH_2COO^-M^+$ worin R ein C_8 - C_{22} Alkyl, k eine Zahl von 0 bis 10 und M ein lösliches Salz bildendes Kation ist. Harzsäuren oder hydrierte Harzsäuren, wie Rosin oder hydriertes Rosin oder Tallöharze und Tallöharzsäuren sind ebenfalls einsetzbar. Weitere Beispiele sind
5 in "Surface Active Agents and Detergents" (Vol. I und II, Schwartz, Perry und Berch) beschrieben. Eine Vielzahl solcher Tenside sind auch im US-Patent 3,929,678 beansprucht.

Beispiele für amphotere Tenside, die in den Formulierungen der vorliegenden
10 Erfindung Einsatz finden können, sind vor allem solche, die breit als Derivate von aliphatischen sekundären and tertiären Aminen beschrieben werden, in denen der aliphatische Rest linear oder verzweigt sein kann und in denen einer der aliphatischen Substituenten zwischen 8 bis 18 Kohlenstoffatome enthält und eine anionische, wasserlösliche Gruppe, wie z.B. Carboxy, Sulfonat, Sulfat, Phosphat
15 oder Phosphonat enthält.

Bevorzugte amphotere Tenside sind Monocarboxylate und Dicarboxylate wie
Cocoamphocarboxypropionat, Cocoamidocarboxypropionsäure,
Cocoamphocarboxyglycinat (oder auch als Cocoamphodiaceat bezeichnet) und
20 Cocoamphoacetat.

Weitere bevorzugte amphotere Tenside sind Alkyldimethylbetaine,
Alkylamidobetaine und Alkyldipolyethoxybetaine mit einem Alkylrest, der linear
oder verzweigt sein, mit 8 bis 22 Kohlenstoffatomen, bevorzugt mit 8 bis 18
25 Kohlenstoffatomen und besonders bevorzugt mit 12 bis 18 Kohlenstoffatomen.
Diese Verbindungen werden z.B. von der Clariant GmbH unter dem Handelsnamen
Genagen[®] CAB und LAB vermarktet.

Typische Beispiele für kationische Tenside sind quartäre
30 Ammoniumverbindungen, Esterquats, Etherquats, Hydroxyethylquats, ethoxylierte
Quats, insbesondere quaternierte Fettsäurealkanolaminester-Salze und
Dialkylaminopropylaminester-Salze.

Als organische und anorganische Gerüststoffe eignen sich neutral oder insbesondere alkalisch reagierende Salze, die Calciumionen auszufällen oder komplex zu binden vermögen. Geeignete und insbesondere ökologisch unbedenkliche Buildersubstanzen, wie feinkristalline, synthetische wasserhaltige

5 Zeolithe von Typ NaA, die ein Calciumbindevermögen im Bereich von 100 bis 200 mg CaO/g aufweisen, finden eine bevorzugte Verwendung. Neben Zeolith werden auch bevorzugt Schichtsilikate und amorphe Silikate eingesetzt. Ebenso geeignet sind Alkaliphosphate, die in Form ihrer alkalischen, neutralen oder sauren Natrium- oder Kaliumsalze vorliegen können. Beispiele hierfür sind

10 Trinatriumphosphat, Tetranatriumdiphosphat, Dinatriumdihydrogendiphosphat, Pentanatriumtriphosphat, sogenanntes Natriumhexametaphosphat, oligomereres Trinatriumphosphat mit Oligomerisierungsgraden von 5 bis 1000, insbesondere 5 bis 50, sowie Gemische aus Natrium- und Kaliumsalzen.

Brauchbare organische Gerüstsubstanzen sind beispielsweise die bevorzugt in

15 Form ihrer Natriumsalze eingesetzten Carbonsäuren, wie Citronensäure, Nitriloacetat (NTA) sowie Ethylendiamintetraessigsäure, sofern ein derartiger Einsatz aus ökologischen Gründen nicht zu beanstanden ist und Phosphon- und Polyphosphonsäuren. Analog hierzu können auch polymere Carboxylate und deren Salze eingesetzt werden. Hierzu gehören beispielsweise die Salze

20 homopolymerer oder copolymerer Polyacrylate, Polymethacrylate und insbesondere Copolymere der Acrylsäure mit Maleinsäure, vorzugsweise solche aus 50 % bis 10 % Maleinsäure, sowie Polyasparaginsäure und auch Polyvinylpyrrolidon und Urethane. Die relative Molekülmasse der Homopolymeren liegt im allgemeinen zwischen 1000 und 100 000, die der Copolymeren zwischen

25 2000 und 200 000, vorzugsweise 50 000 bis 120 000, bezogen auf die freie Säure, insbesondere sind auch wasserlösliche Polyacrylate geeignet, die beispielsweise mit etwa 1 % eines Polyallylethers der Subrose quervernetzt sind und die eine relative Molekülmasse oberhalb einer Million besitzen. Beispiele hierfür sind die unter dem Namen Carbopol 940 und 941 erhältlichen Polymere.

30

Als Enzyme kommen solche aus der Klasse der Proteasen, Lipasen, Amylasen, Pullinasen, Cutinasen, und Cellulasen bzw. deren Gemische in Frage. An Proteasen stehen zur Verfügung BLAP[®], Opticlean[®], Maxacal[®], Maxapem[®],

Esperase[®], Savinase[®], Purafect[®], OxP und/oder Duraxym[®], an Amylasen Termamyl[®], Amylase-LT[®], Maxamyl[®], Duramyl[®] und/oder Pruafect[®] OxAm, an Lipasen, Lipolase[®], Lipomax[®], Lumafast[®] und/oder Lipozym[®].

Die Enzyme können an Trägersubstanzen adsorbiert werden und/oder in
5 Hüllsubstanzen eingebettet sein.

Zusätzlich zu den erfindungsgemäß hergestellten Bleichaktivatorgranulaten oder können die Waschmittelformulierungen auch die aus EP 446 982 und EP 453 003 bekannten Sulfonylamine und/oder bleichverstärkende Übergangsmetallsalze bzw.
10 Übergangsmetallkomplexe als sogenannte Bleichkatalysatoren enthalten.

Als Salze bzw. Stellmittel kommen beispielsweise Natriumsulfat, Natriumcarbonat oder Natriumsilikat (Wasserglas) zum Einsatz.

15 Weitere Bestandteile der Waschmittelformulierung können sein optische Aufheller, beispielsweise Derivate der Diaminostilbendisulfonsäure bzw. deren Alkalimetallsalze und Schauminhibitoren wie Fettsäurealkylesteralkoxylate, Organopolysiloxane und deren Gemische mit mikrofeiner, gegebenenfalls silanierter Kieselsäure sowie Paraffine, Wachse, Mikrokristallinwachse und deren
20 Gemische mit silanierter Kieselsäure. Mit Vorteil können auch Gemische verschiedener Schauminhibitoren verwendet werden, z.B. solche aus Silikonöl, Paraffinöl oder Wachsen. Vorzugsweise sind Schauminhibitoren an eine granulare, in Wasser lösliche oder dispergierbare Trägersubstanz gebunden. Um Spuren von Schwermetallen zu binden, können die Salze von
25 Polyphosphonsäuren, wie 1-Hydroxyethan-1,1-diphosphonsäure (HEDP), Ethylendiamintetramethylen-phosphonsäure (EDTMP) und Diethylentriaminpentamethylenphosphonsäure (DTPMP) zugesetzt werden. Typische Einzelbeispiele für weitere Zusatzstoffe sind Natriumborat, Cellulose und Stärke sowie deren Ether oder Ester, Saccharose, Polydextrose und polymere
30 Additive.

Nachfolgende Beispiele sollen die Erfindung näher erläutern ohne sie darauf einzuschränken.

Granulierung von Trimethylacetonitrilmethosulfat/ TAED-Cogranulat
Im Wirbelschichtverfahren

Beispiel 1: Laborgranulierung

5

1) Herstellung einer Sprühslurry:

Im ersten Schritt wurden 486,1 g einer 40 %igen, wässrigen Na-cumolsulfonat-Lösung mit 259,3 g einer 45 %igen, wässrigen Sokalan C45-Lösung bei Raumtemperatur gemischt. Anschließend wurden schrittweise 422,7 g einer
10 55,6 %igen, wässrigen Ammoniumnitrit-Lösung zugegeben, wobei der Aktivgehalt der Lösung ca. 46 % betrug. Um bei der Zugabe der Ammoniumnitrit-Lösung partielle, temporäre Ausfällungen eines Mischsalzes aus Ammoniumnitrit und Na-cumolsulfonat zu vermeiden, wurde die Mischlösung während der Zugabe intensiv mit einem Ultra-Turrax homogenisiert. Im letzten Schritt wurden 194,4 g TAED-
15 Pulver (ohne Vorzerkleinerung) zugegeben und die Suspension für ca. 5 min ebenfalls mit dem Ultra-Turrax behandelt, um die TAED-Kristalle zu zerkleinern. Die derart hergestellte Suspension wies zwar eine erhöhte Viskosität auf und musste zur Vermeidung von Sedimentationen ständig gerührt werden. Andererseits war die Slurry hochkonzentriert (Feststoffgehalt ca. 55 %) und konnte
20 bei Raumtemperatur (d.h. ohne aufwendige Temperierung) problemlos mit einer Schlauchquetschpumpe gefördert und über eine Zweistoffdüse zerstäubt werden.

2) Wirbelschicht-Granulierung:

25 Für Labor-Versuche kam eine batchweise arbeitende Labor-Wirbelschicht des Typs GPCG 1.1, der Fa. Glatt mit einem Anströmdurchmesser von $D = 150$ mm zum Einsatz, wobei die Sprühdüse von unten in das Wirbelbett sprühte.

30 Um das Granulierverfahren betreiben zu können, ist eine Wirbelmasse erforderlich, auf die die Wirkstoff-Lösung aufgesprüht werden kann. Speziell zu Beginn einer Verfahrensentwicklung steht i.d.R. die geeignete Wirbelmasse noch nicht zur Verfügung, so dass üblicherweise mit einem Trägermaterial gestartet werden muss. Dies hat jedoch den Nachteil, dass der Prozess über einen sehr

langen Zeitraum betrieben werden muss, bis das ursprüngliche Startermaterial sicher ausgetauscht ist und nur noch das eigentliche Zielprodukt im Wirbelbett enthalten ist. Bei der hier untersuchten Rezeptur zeigte es sich, dass diese sehr gut im Wirbelschichtapparat sprühgetrocknet werden konnte. Damit konnte auf

5 den Einsatz eines Trägerstoffes verzichtet und als Wirbelbett ein sprühgetrocknetes Pulver mit der gewünschten Zielzusammensetzung erzeugt werden. Ein langwieriger Austauschprozess war damit nicht mehr erforderlich. Nachdem die zuvor beschriebene Anfahr- und Austauschphase durchlaufen war, konnte problemlos eine gezielte Granulierung des Produktes durchgeführt werden.

10 Der Gasvolumenstrom zur Verwirbelung des Bettmaterials betrug ca. 33 m³/h. Die Zulufttemperatur war auf ca. 95°C begrenzt, was einen hinreichenden Abstand von bei ca. 110°C beginnenden Erweichungs- und Sinterungseffekten des Produktes sicherstellte. Mit Einstellung einer Sprühleistung von ca. 12 – 19 g/min Lösung (entsprechend ca. 8 - 10 g/min Feststoff) stellte sich eine Temperatur im

15 Wirbelbett von ca. 62 – 63°C ein, wobei sich dieses Temperaturniveau stabil halten ließ. Mit diesen Betriebsbedingungen stellte sich eine Ablufttemperatur von ca. 56 – 57°C ein. Bei dem zunächst gewählten Sprühgasdruck von $p = 0,8$ bar zeigte sich, dass das Granulat einen eher ungleichmäßigen Aufbau aufwies (keine Kugelform, unregelmäßige Oberfläche). Bessere Ergebnisse und ein

20 gleichmäßigeres Granulat konnte mit Anheben des Sprühgasdrucks auf $p = 1$ bar erzielt werden.

Mit diesen Versuchseinstellungen wurde für den Zielkornbereich von 630 – 1250 µm eine Granulatausbeute von ca. 81 % erzielt. Das Schüttgewicht des

25 Granulates betrug 510 g/l. Die Zusammensetzung des Endgranulates betrug 26,3 Gew.-% Ammoniumnitrit, 26,3 Gew.-% TAED, 26,3 Gew.-% Nacumolsulfonat, 15,8 Gew.-% Sokalan CP 45 (Verhältnis WS-bezogen = 1:1:1:0,6), sowie 5,3 Gew.-% Nebenkomponenten.

Beispiel 2: Laborgranulierung mit TAED als separate Feststoff-Dosierung

1) Herstellung einer Sprühslurry:

5 Im ersten Schritt wurden 347,2 g einer 40 %igen, wässrigen Na-cumolsulfonat-Lösung mit 185,2 g einer 45 %igen, wässrigen Sokalan C45-Lösung bei Raumtemperatur gemischt. Anschließend wurden schrittweise 284,6 g einer 59 %igen, wässrigen Ammoniumnitrit-Lösung zugegeben, wobei der Aktivgehalt der Lösung ca. 49 % betrug. Um bei der Zugabe der Ammoniumnitrit-Lösung
10 partielle, temporäre Ausfällungen eines Mischsalzes aus Ammoniumnitrit und Na-cumolsulfonat zu vermeiden, wurde die Mischlösung während der Zugabe intensiv mit einem Ultra-Turrax homogenisiert.

2) Wirbelschicht-Granulierung:

15

Für Labor-Versuche kam eine batchweise arbeitende Labor-Wirbelschicht des Typs GPCG 1.1, der Fa. Glatt mit einem Anströmdurchmesser von $D = 150$ mm zum Einsatz, wobei die Sprühdüse von oben auf das Wirbelbett sprühte.

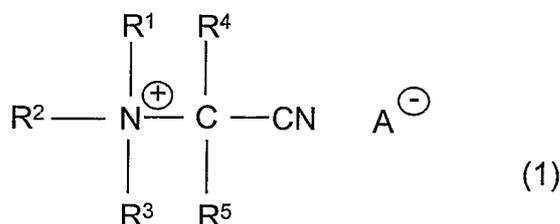
20 Die zur Vervollständigung der Rezeptur notwendige TAED-Menge von 139 g wurde zusammen mit 495,7 g Wirbelbettmaterial aus Vorversuchen (Granulat und zerkleinertes Grobgut) in der Labor-Wirbelschicht vorgelegt. Das Material wurde mit einem Gasvolumenstrom von ca. $22 - 31$ m³/h verwirbelt, wobei die Gaseintrittstemperatur ca. $90 - 95^{\circ}\text{C}$ betrug. Über einen Zeitraum von 45 min
25 wurden 810 g der Sprühslurry mit einer Dosierleistung von $14 - 22$ g/min in die Wirbelschicht eingesprüht. Dabei stellte sich eine Temperatur im Wirbelbett von ca. $63 - 71^{\circ}\text{C}$ ein.

Mit diesen Versuchseinstellungen wurde für den Zielkornbereich von $630 - 1250$ μm eine Granulatausbeute von ca. 49 % erzielt. Das Schüttgewicht des
30 Granulates betrug 472 g/l. Die Zusammensetzung des Endgranulates betrug 26,3 Gew.-% Ammoniumnitrit, 26,3 Gew.-% TAED, 26,3 Gew.-% Na-cumolsulfonat, 15,8 Gew.-% Sokalan CP 45 (Verhältnis WS-bezogen = 1:1:1:0,6), sowie 5,3 Gew.-% Nebenkomponenten.

Patentansprüche:

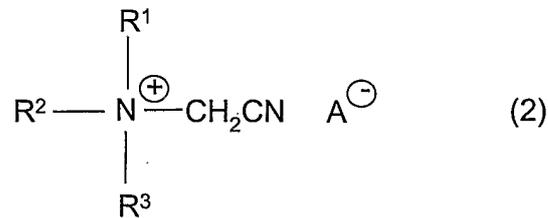
1. Verfahren zur Herstellung von granulierten Ammoniumnitrilen, dadurch gekennzeichnet, dass man ein Ammoniumnitril zusammen mit einem Bindemittel
5 sowie gegebenenfalls einem weiteren Additiv in einer pneumatisch erzeugten Wirbelschicht granuliert und gleichzeitig trocknet.
2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass man als Ammoniumnitril eine Verbindung der Formel 1

10

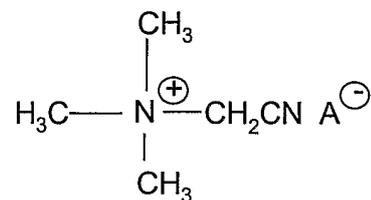


- granuliert, worin R^1 , R^2 , R^3 gleich oder verschieden sind, und für lineare oder verzweigte C_1 - C_{24} -Alkylgruppen, C_2 - C_{24} -Alkenylgruppen oder für C_1 - C_4 -Alkoxy- C_1 - C_4 -Alkylgruppen, substituiert oder unsubstituiertes Benzyl stehen, oder worin R^1
15 und R^2 zusammen mit dem Stickstoffatom, an das sie gebunden sind, einen Ring mit 4 bis 6 C-Atomen bilden, der mit C_1 - C_5 -Alkyl, C_1 - C_5 -Alkoxy, C_1 - bis C_5 -Alkanoyl, Phenyl, Amino, Ammonium, Cyano, Cyanamino, Chlor oder Brom substituiert sein kann und zusätzlich zum Stickstoffatom anstelle von
20 Kohlenstoffatomen ein oder zwei Sauerstoff- oder Stickstoffatome, eine Gruppe $\text{N}-\text{R}^6$ oder eine Gruppe $\text{R}^3-\text{N}-\text{R}^6$ enthalten kann, worin R^6 Wasserstoff, C_1 - bis C_5 -Alkyl, C_2 - bis C_5 -Alkenyl, C_2 - bis C_5 -Alkinyl, Phenyl, C_7 - bis C_9 -Arylalkyl, C_5 - bis C_7 -Cycloalkyl, C_1 - bis C_6 -Alkanoyl, Cyanomethyl oder Cyan ist, R^4 und R^5 Wasserstoff, C_1 - C_4 -Alkyl, C_1 - C_4 -Alkenyl,
25 C_1 - C_4 -Alkoxy- C_1 - C_4 -alkyl, Phenyl oder C_1 - C_3 -Alkylphenyl, vorzugsweise Wasserstoff, Methyl oder Phenyl sind, wobei insbesondere R^4 Wasserstoff bedeutet, wenn R^5 keinen Wasserstoff bedeutet, und A ein Anion bedeutet.

3. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass man als Ammoniumnitril eine Verbindung der Formel 2



- 5 granuliert, wobei R^1 , R^2 und R^3 für eine lineare oder verzweigte, gesättigte oder ungesättigte Alkylgruppe mit 1 bis 24 Kohlenstoffatomen, eine Alkenylgruppe mit 2 bis 24 Kohlenstoffatomen oder substituiert oder unsubstituiertes Benzyl steht und A
- 10 4. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass man eine Verbindung der Formel



- 15 granuliert, wobei A ein Anion bedeutet.
5. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass man ein Ammoniumnitril zusammen mit einem weiteren Bleichaktivator granuliert.
- 20 6. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass man ein Ammoniumnitril zusammen mit TAED granuliert.
7. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass man als Bindemittel Alkansulfonate, Alkylarylsulfonate, Arylsulfonate, insbesondere
- 25 Cumol-, Xylol-, Toluolsulfonat, Alkylethersulfate, Alkylsulfate, α -Olefinsulfonate oder Seifen einsetzt.

8. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass man als saure Additive Polyacrylsäure, Polymaleinsäure oder Copolymere aus Acrylsäure und Maleinsäure einsetzt.
- 5 9. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass man solche Granulate herstellt, bei denen die Gesamtmenge aller Bleichaktivatoren 25 bis 70 Gew.-%, die Menge an Bindemittel 1 bis 45 Gew.-% und die Menge an saurem Additiv 0 bis 30 Gew.-%, jeweils bezogen auf das fertige Granulat, beträgt.
- 10 10. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass man eine wässrige Sprühslurry aus Ammoniumnitrit, Bindemittel, einem weiteren Bleichaktivator und saurem Additiv granuliert.
- 15 11. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass man eine wässrige Sprühslurry aus Ammoniumnitrit, Bindemittel und saurem Additiv granuliert bei gleichzeitiger separater Zudosierung eines weiteren Bleichaktivators in fester Form.
- 20 12. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass man eine wässrige Sprühslurry granuliert, die Ammoniumnitrit, Bindemittel, saures Additiv und eine Teilmenge eines weiteren Bleichaktivators enthält bei gleichzeitiger separater Zudosierung der restlichen Teilmenge des weiteren Bleichaktivators in fester Form.
- 25 13. Wasch-, Bleich- und Reinigungsmittel enthaltend ein granuliertes Ammoniumnitrit, hergestellt gemäß Anspruch 1.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/EP2004/004426

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
 IPC 7 C07C255/24 C11D3/395

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
 IPC 7 C07C C11D

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

EPO-Internal, WPI Data

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category °	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	DE 100 38 180 A (RECKITT BENCKISER NV) 14 February 2002 (2002-02-14) Absätze '0021!, '0022!, '0028!, '0029!, '0034!, '0035!, '0042!;	1-13
A	DE 197 50 424 A (HENKEL KGAA) 20 May 1999 (1999-05-20) claims 1-12	1-13
P, X	WO 03/048289 A (ASSMANN GEORG ; HENKEL KGAA (DE); BLASEY GERHARD (DE); POETHKOW JOERG) 12 June 2003 (2003-06-12) claims 1-10; examples 1-4	1-13

Further documents are listed in the continuation of box C.

Patent family members are listed in annex.

° Special categories of cited documents :

- *A* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- *E* earlier document but published on or after the international filing date
- *L* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- *O* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- *P* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- *T* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- *X* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- *Y* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.
- *G* document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

8 September 2004

Date of mailing of the international search report

22/09/2004

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
 NL - 2280 HV Rijswijk
 Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
 Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Kleidernigg, O

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/EP2004/004426

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
DE 10038180	A	14-02-2002	DE 10038180 A1	14-02-2002
			AU 7993701 A	18-02-2002
			EP 1305385 A1	02-05-2003
			WO 0212427 A1	14-02-2002
			GB 2368586 A , B	08-05-2002
<hr/>				
DE 19750424	A	20-05-1999	DE 19750424 A1	20-05-1999
			WO 9925805 A2	27-05-1999
			EP 1032641 A2	06-09-2000
			US 6362157 B1	26-03-2002
<hr/>				
WO 03048289	A	12-06-2003	DE 10159386 A1	12-06-2003
			WO 03048289 A1	12-06-2003
			EP 1451283 A1	01-09-2004
<hr/>				

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES
IPK 7 C07C255/24 C11D3/395

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

B. RESEARCHIERTE GEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)
IPK 7 C07C C11D

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

EPO-Internal, WPI Data

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie°	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	DE 100 38 180 A (RECKITT BENCKISER NV) 14. Februar 2002 (2002-02-14) Absätze '0021!', '0022!', '0028!', '0029!', '0034!', '0035!', '0042!;	1-13
A	DE 197 50 424 A (HENKEL KGAA) 20. Mai 1999 (1999-05-20) Ansprüche 1-12	1-13
P,X	WO 03/048289 A (ASSMANN GEORG ; HENKEL KGAA (DE); BLASEY GERHARD (DE); POETHKOW JOERG) 12. Juni 2003 (2003-06-12) Ansprüche 1-10; Beispiele 1-4	1-13

Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen

Siehe Anhang Patentfamilie

° Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

A Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

E älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

L Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

O Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

P Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

T Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

X Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden

Y Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

Z Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

8. September 2004

Absendedatum des internationalen Recherchenberichts

22/09/2004

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde
Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Kleidernigg, 0

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2004/004426

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument		Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
DE 10038180	A	14-02-2002	DE 10038180 A1	14-02-2002
			AU 7993701 A	18-02-2002
			EP 1305385 A1	02-05-2003
			WO 0212427 A1	14-02-2002
			GB 2368586 A , B	08-05-2002
DE 19750424	A	20-05-1999	DE 19750424 A1	20-05-1999
			WO 9925805 A2	27-05-1999
			EP 1032641 A2	06-09-2000
			US 6362157 B1	26-03-2002
WO 03048289	A	12-06-2003	DE 10159386 A1	12-06-2003
			WO 03048289 A1	12-06-2003
			EP 1451283 A1	01-09-2004