



(19)  
Bundesrepublik Deutschland  
Deutsches Patent- und Markenamt

(10) **DE 696 05 945 T3** 2009.08.13

(12) **Übersetzung der geänderten europäischen Patentschrift**

(97) **EP 0 863 842 B2**

(21) Deutsches Aktenzeichen: **696 05 945.2**

(86) PCT-Aktenzeichen: **PCT/EP96/04986**

(96) Europäisches Aktenzeichen: **96 939 035.0**

(87) PCT-Veröffentlichungs-Nr.: **WO 1997/019890**

(86) PCT-Anmeldetag: **14.11.1996**

(87) Veröffentlichungstag  
der PCT-Anmeldung: **05.06.1997**

(97) Erstveröffentlichung durch das EPA: **16.09.1998**

(97) Veröffentlichungstag  
der Patenterteilung beim EPA: **29.12.1999**

(97) Veröffentlichungstag  
des geänderten Patents beim EPA: **24.12.2008**

(47) Veröffentlichungstag im Patentblatt: **13.08.2009**

(51) Int Cl.<sup>8</sup>: **C01B 15/10** (2006.01)

**C11D 3/39** (2006.01)

**C11D 3/08** (2006.01)

**C11D 17/00** (2006.01)

**Patentschrift wurde im Einspruchsverfahren geändert**

(30) Unionspriorität:

**19544293**      **28.11.1995**      **DE**

(73) Patentinhaber:

**Evonik Degussa GmbH, 45128 Essen, DE**

(84) Benannte Vertragsstaaten:

**AT, BE, DE, ES, FR, GB, IT, NL, SE**

(72) Erfinder:

**SCHÜTTE, Rüdiger, D-63755 Alzenau, DE;**  
**BEWERSDORF, Martin, D-63571 Gelnhausen, DE;**  
**KLASEN, Claas-Jürgen, D-63579 Freigericht, DE**

(54) Bezeichnung: **UMHÜLLTE NATRIUMPERCARBONATPARTIKEL, VERFAHREN ZU DEREN HERSTELLUNG UND DEREN VERWENDUNG**

Die Übersetzung ist gemäß Artikel II § 3 Abs. 1 IntPatÜG 1991 vom Patentinhaber eingereicht worden. Sie wurde vom Deutschen Patent- und Markenamt inhaltlich nicht geprüft.

**Beschreibung**

**[0001]** Die vorliegende Erfindung betrifft Natriumpercarbonatpartikel mit einer einschichtigen Umhüllung, umfassend einen Kern im wesentlichen aus Natriumpercarbonat und eine diesen Kern umgebende, fest daran haftende Hüllschicht. Trotz Verwendung eines einzigen Umhüllungsmaterials zeichnen sich die umhüllten Natriumpercarbonatpartikel durch ihre sehr guten Lager- und Siliereigenschaften aus. Die Erfindung betrifft ferner die Verwendung der umhüllten Natriumpercarbonatpartikel in Wasch-, Reinigungs- und Bleichmitteln.

**[0002]** Natriumpercarbonat ( $2 \text{Na}_2\text{CO}_3 + 3 \text{H}_2\text{O}_2$ ) findet als Aktivsauerstoffkomponente in Wasch-, Bleich- und Reinigungsmitteln Verwendung. Aufgrund der ungenügenden Lagerstabilität des Natriumpercarbonats in warm-feuchter Umgebung sowie in Gegenwart bestimmter Wasch- und Reinigungsmittelkomponenten muß Natriumpercarbonat gegen den Verlust von Aktivsauerstoff (Oa) stabilisiert werden. Ein wesentliches Stabilisierungsprinzip besteht darin, die Natriumpercarbonatpartikel mit einer Hülle aus stabilisierend wirkenden Komponenten zu umgeben.

**[0003]** Das GB-Patent 174 891 lehrt, durch den Einfluß von Witterung oder Katalysatoren zersetzbare Verbindungen durch Umhüllung zu stabilisieren. Die Umhüllung erfolgt durch Aufsprühen einer Hüllkomponente in flüssiger Form auf das zu stabilisierende pulverförmige Material, das in Bewegung gehalten wird; um eine Verflüssigung oder Verbackung zu vermeiden, wird das Material mit Hilfe eines Luftstroms gekühlt oder getrocknet. Mit diesem Verfahren lassen sich Perverbindungen wie Natriumpercarbonat mit Wasserglas umhüllen. Bei Natriumpercarbonat läßt sich durch alleinige Umhüllung mit einer Wasserglasschicht keine ausreichende Stabilisierung erzielen. In Zusammenhang mit der Umhüllung von kristallwasserhaltiger Soda wird in diesem Dokument auch Glaubersalz, also Natriumsulfatdecahydrat, als mögliche Hüllkomponente erwähnt. Die Umhüllung von Natriumpercarbonat mit einer Schicht aus im wesentlichen Natriumsulfat, das nicht oder nur teilweise in Form seiner Hydrate anwesend ist, wird durch dieses Dokument nicht nahegelegt.

**[0004]** Die DE-OS 24 17 572 offenbart ein umhülltes Natriumpercarbonat, wobei die Hüllsubstanz eine gemischte Verbindung ist, die durch Kristallisation von Natriumcarbonat oder -bicarbonat mit Natriumsulfat gebildet wurde. Gemäß DE-Patent 26 22 610 enthält die einschichtige Umhüllung außer Natriumsulfat und Natriumcarbonat zusätzlich ein Natriumsilicat. Bei beiden in den zuvor genannten Dokumenten beschriebenen Verfahren wird eine wäßrige Lösung der Bestandteile des Hüllmaterials auf Natriumpercarbonatpartikel in einer Wirbelschicht unter Aufrechterhaltung einer Wirbelschichttemperatur zwischen 30 und 80°C aufgesprüht, wobei sich durch Verdampfen des eingebrachten Wassers eine feste Umhüllung ausbildet. Trotz deutlich verbesserter Stabilität der auf diese Weise umhüllten Natriumpercarbonatpartikel nimmt der Aktivsauerstoffgehalt bei längerer Lagerung in Gegenwart eines Waschmittelpulvers noch zu stark ab. Es wurde ferner gefunden, daß umhüllte Natriumpercarbonatpartikel, deren Umhüllung in der äußersten Schicht ausschließlich oder als Hauptkomponente eines Gemischs Soda enthält, ein unbefriedigendes Silierverhalten zeigen, indem sich Schüttungen solcher Produkte mit zunehmender Lagerzeit verfestigen und somit ein schlechtes Fließverhalten zeigen und die Handhabung erschweren.

**[0005]** Als Vergleich wurde Natriumpercarbonat unter Anwendung des Verfahrens der DE-OS 24 17 572 auch ausschließlich mit Soda und ausschließlich mit Natriumsulfat umhüllt. Gemäß Tabelle IV dieses Dokumentes zeigen die daraus hervorgehenden umhüllten Produkte eine wesentlich geringere Stabilität bei feucht-warmer Lagerung als Produkte, deren Umhüllung sowohl Natriumsulfat als auch Natriumcarbonat in Form einer Mischverbindung enthält. Die genannte DE-OS 24 17 572 legt nicht dar, wie das zu umhüllende Natriumpercarbonat hergestellt wurde. Gemäß GB 1 300 855 kann Natriumpercarbonat mit einem Kristallisationsverfahren oder mit einem Wirbelschichtverfahren hergestellt werden. Es wird weder die Umhüllung von Natriumpercarbonat noch die Stabilität umhüllter Partikel offenbart.

**[0006]** Gemäß DE-OS 43 15 380 besteht das Hüllmaterial von umhülltem Natriumpercarbonat aus einem Mineralsalzgemisch, das im wesentlichen aus Alkalimetallsulfat und Alkalimetallchlorid besteht. Zwar weisen solche umhüllten Produkte eine zufriedenstellende Aktivsauerstoffstabilität und, sofern kein Alkalimetallsilicat zusätzlich anwesend ist, auch eine erhöhte Auflösungsgeschwindigkeit auf, doch werden sie aufgrund ihres Gehaltes an Alkalimetallchlorid und der damit verbundenen Korrosionsgefahr als nachteilig angesehen. In diesem Dokument wird kein Hinweis auf die Verwendung von Natriumsulfat als alleiniges Hüllmaterial gegeben.

**[0007]** Gemäß US-Patent 4,325,933 läßt sich mit einer Umhüllung aus Magnesiumsalzen, insbesondere Magnesiumsulfat, der hygroskopische Charakter von Natriumpercarbonat mindern und die Stabilität erhöhen. Eine ausschließlich Magnesiumsalze enthaltende Umhüllung entspricht aber nicht mehr den derzeitigen Anforderungen an die Aktivsauerstoffstabilität. Demgemäß betreffen die WO 95/02555 und die EP-A 0 623 553

umhüllte Natriumpercarbonatpartikel, deren Umhüllung außer Magnesiumsulfat und einem Silicat zusätzlich Soda oder ein Alkalimetallsalz aus der Reihe der Carbonate, Bicarbonate und Sulfate enthält. Die ein- oder mehrschichtige Umhüllung führt zwar in der Tat zu einer sehr guten Aktivsauerstoffstabilität, nachteilig ist jedoch das Erfordernis, drei verschiedene Hüllkomponenten verwenden zu müssen. Zudem neigen Produkte mit mehrschichtigem Aufbau und Soda in der äußersten Hüllschicht zum Verbacken.

**[0008]** Die WO 95/15291 offenbart ein Verfahren zur Herstellung von Natriumpercarbonatpartikeln mit verbesserter Stabilität. In diesem Verfahren wird Natriumpercarbonat mit einem Gas mit erhöhtem CO<sub>2</sub>-Gehalt und mit Feuchtigkeit in Kontakt gebracht, um eine kontinuierliche Natriumbicarbonatschicht auf den Natriumpercarbonatpartikeln zu bilden. Eine Schicht aus Natriumsulfat kann zusätzlich auf die Natriumbicarbonatschicht aufgebracht werden. Das Verfahren wird in einer Wirbelschichtumhüllungsapparatur durchgeführt.

**[0009]** Es ist Aufgabe der vorliegenden Erfindung, weitere umhüllte Natriumpercarbonatpartikel bereitzustellen, die, obwohl sie nur eine einzige Hüllkomponente haben, eine sehr gute Aktivsauerstoffstabilität in Wasch-, Bleich- und Reinigungsmitteln und ein gutes Silierverhalten zeigen.

**[0010]** Diese Aufgabe wird durch umhüllte Natriumpercarbonatpartikel gelöst, bestehend aus einem Kern aus im Wesentlichen Natriumpercarbonat und eine diesen Kern umgebende, fest daran haftende Hüllschicht aus Natriumsulfat, das teilweise hydratisiert sein kann, wobei die Partikel dadurch gekennzeichnet sind, daß der Kern aus Natriumpercarbonat besteht, das durch Wirbelschicht-Sprühgranulation hergestellt wird, wobei eine Wasserstoffperoxidlösung und eine Sodalösung in einer Wirbelschichtapparatur auf Keime von Natriumpercarbonat gesprüht werden und gleichzeitig Wasser verdampft wird, und die Hüllschicht erhältlich ist durch Aufsprühen einer wäßrigen Natriumsulfatlösung auf die in der Wirbelschicht befindlichen, nicht umhüllten Partikel des Natriumpercarbonat-Wirbelschichtsprühgranulats, und Verdampfen von Wasser unter Aufrechterhaltung einer Wirbelschichttemperatur zwischen 35 und 100°C, und die Hüllschicht 0,5 bis 25 Gew.-% Natriumsulfat, berechnet hydratfrei und bezogen auf Natriumpercarbonat, ausmacht.

**[0011]** Die übrigen Ansprüche betreffen bevorzugte Ausgestaltungen der umhüllten Natriumpercarbonatpartikel sowie ein Verfahren zu ihrer Herstellung und deren Verwendung.

**[0012]** Der Kern der umhüllten Natriumpercarbonatpartikel besteht im Wesentlichen aus Natriumpercarbonat, das durch Wirbelschicht-Sprühgranulation hergestellt wurde, wobei eine Wasserstoffperoxidlösung und eine Sodalösung in einer Wirbelschichtapparatur auf die Keime von Natriumpercarbonat gesprüht und Wasser gleichzeitig verdampft wird. Bezüglich der Herstellung des im Wesentlichen aus Natriumpercarbonat bestehenden Kerns unter Anwendung von Wirbelschicht-Sprühgranulationsverfahren wird zum Beispiel auf die DE-OS 27 33 935 und die WO 95/06615 verwiesen. Unter dem Begriff "im Wesentlichen" wird verstanden, dass der Kern herstellungsbedingt geringe Mengen an Hilfsstoffen, also andere Stoffe als Natriumpercarbonat, enthalten kann. Die Hilfsstoffe sind üblicherweise in einer Menge von weniger als 20 Gew.-% und insbesondere weniger als 10 Gew.-%, bezogen auf den Kern, enthalten. Bei den Hilfsstoffen handelt es sich insbesondere um Aktivsauerstoffstabilisatoren, wie beispielsweise Silicate und/oder Magnesiumverbindungen.

**[0013]** Gemäß der Erfindung besteht die Hüllschicht aus Natriumsulfat, das teilweise hydratisiert sein kann.

**[0014]** Die Hüllschicht wird vorzugsweise unter Anwendung eines Wirbelschicht-Sprühgranulationsverfahrens hergestellt.

**[0015]** Bekanntlich bildet Natriumsulfat verschiedene Hydrate, insbesondere das Decahydrat. Um eine gute stabilisierende Wirkung zu erreichen, wird bei der Herstellung der Versuch unternommen, ein Produkt mit einem möglichst geringen Hydratisierungsgrad zu erhalten. Aus diesem Grund wird die Wirbelschichttemperatur beim Aufbringen der Hüllschicht oberhalb der Umwandlungstemperatur des Decahydrats (32,4°C) gehalten.

**[0016]** Das Gewicht der einschichtigen Umhüllung des Kerns aus im wesentlichen Natriumpercarbonat liegt zwischen 0,5 und 25 Gew.-%, berechnet hydratfrei, bezogen auf Natriumpercarbonat. Vorzugsweise beläuft sich die gesamte Hüllmenge auf 1 bis 15 Gew.-%, insbesondere 2 bis 10 Gew.-%, jeweils berechnet hydratfrei und bezogen auf Natriumcarbonat.

**[0017]** Ein wesentliches Merkmal der erfindungsgemäßen umhüllten Natriumpercarbonatpartikel besteht darin, daß die Hüllschicht durch das Verfahren gemäß den Ansprüchen erhältlich ist. Aus den Beispielen und Vergleichsbeispielen wird deutlich, daß die Wahl des/der Materials/Materialien in der äußersten Schicht der Umhüllung einen wesentlichen Einfluß auf die Aktivsauerstoffstabilität und das Verbackungsverhalten und demzu-

folge auf das Salierverhalten hat.

**[0018]** Wie in der DE-OS 24 17 572 offenbart ist, wurde Natriumsulfat bisher noch nicht als ausreichend effektive alleinige Hüllkomponente für Natriumpercarbonat in Erwägung gezogen. Bei der Entwicklung von Natriumpercarbonat mit verbesserter Aktivsauerstoffstabilität wurde die Verwendung von Natriumsulfat in der Form von Mischsalzen oder als Bestandteil einer Zusammensetzung aus mehreren Substanzen als notwendig erachtet. Es war daher überraschend, daß eine sehr gute Aktivsauerstoffstabilität in Verbindung mit ausgezeichnetem Salierverhalten erreicht werden kann, wenn ein Kern aus Natriumpercarbonat-Wirbelschichtsprühgranulat und Natriumsulfat als alleiniger Bestandteil der Hüllschicht verwendet wird. Während umhüllte Natriumpercarbonatpartikel mit Soda in der äußersten Hüllschicht zum Beispiel während der Lagerung zum Verbacken neigen, so kann dieses Verbacken vermieden werden, wenn die äußerste Schicht der Umhüllung aus Natriumsulfat besteht, das teilweise hydratisiert sein kann. Durch das gute Salierverhalten der erfindungsgemäßen Natriumpercarbonatpartikel kommt es zu keiner Agglomeration und somit zu keinen Entleerungsstörungen und keiner Brückenbildung in den Silos, sowie zu keinen Handhabungs- und Ausgabeproblemen bei großen und kleinen Behältern.

**[0019]** Wie bereits zuvor erwähnt, werden die erfindungsgemäß umhüllten Natriumpercarbonatpartikel durch Umhüllen in der Wirbelschicht hergestellt. Das Verfahren zum Aufbringen einer Umhüllung auf Natriumpercarbonat durch Aufsprühen einer Hüllkomponente enthaltenden wäßrigen Lösung auf nicht umhüllte Natriumpercarbonatpartikel, die in einer Wirbelschicht vorhanden sind, ist an sich bekannt – es wird zum Beispiel auf die EP-A 0 623 553, WO 95/02555, US 4,325,933 und DE-PS 26 22 610 verwiesen, in denen das Verfahren der Wirbelschichtumhüllung ausführlich beschrieben, aber die ausschließliche Verwendung von Natriumsulfat zur Herstellung einer äußersten Hüllschicht weder offenbart noch nahegelegt wird. Eine Wirbelschicht wird unter Verwendung von Luft als Wirbel- und Trocknungsgas und erfindungsgemäßes nicht umhülltes Natriumpercarbonat gebildet. Die aufzusprühende  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ -Lösung hat vorzugsweise einen Natriumsulfatgehalt zwischen 10 und 30 Gew.-%, Diese Lösung wird mit einer oder mehreren Sprühdüsen auf die Partikel in der Wirbelschicht gesprüht. Das Aufsprühen erfolgt vorzugsweise bei einer Wirbelschichttemperatur zwischen 50 und 80°C. Die zum Wirbeln und Trocknen verwendete Luft hat gewöhnlich eine Temperatur zwischen 50 und 200°C, insbesondere zwischen 80 und 120°C. Das Aufbringen der Hüllschicht kann in konventionellen Apparaturen für Wirbelschichtsprühgranulation, zum Beispiel in im wesentlichen runden Wirbelschichtapparaturen oder in einer Fließrinne stattfinden. Während oder nach dem Auftragen der äußersten Hüllschicht kann das in der Wirbelschicht befindliche oder daraus abgegebene Material einem konventionellen Sichtverfahren unterzogen werden. Der mittlere Korndurchmesser und die Kornspanne der zu umhüllenden Partikel werden so ausgewählt, daß das erfindungsgemäße umhüllte Produkt den anwendungstechnischen Anforderungen gerecht wird (im Hinblick auf eine erhöhte Oa-Stabilität wird oft ein grobes Material, im Hinblick auf eine kurze Auflösungszeit ein feineres Material bevorzugt). Die erfindungsgemäß umhüllten Natriumpercarbonatpartikel können als Bleichkomponente in Wasch-, Reinigungs-, Bleich- und Desinfektionsmitteln verwendet werden. Abgesehen von konventionellen Putz- und Scheuermitteln schließen die genannten Reinigungsmittel auch Geschirrspülmittel und Zahnprothesenreiniger ein. Solche Wasch-, Reinigungs-, Bleich- und Desinfektionsmittelzusammensetzungen zeichnen sich dadurch aus, daß das darin enthaltene umhüllte Natriumpercarbonat in Gegenwart von konventionellen Bestandteilen, wie insbesondere Zeolithe, eine unerwartet hohe Lagerstabilität aufweist, so daß es während der konventionellen Lagerung solcher Zusammensetzungen nur zu einem sehr langsamen Verlust an Aktivsauerstoff kommt. Die Wasch-, Reinigungs-, Bleich- und Desinfektionsmittel bestehen zu 1 bis 99 Gew.-% aus den erfindungsgemäß umhüllten Natriumpercarbonatpartikeln oder aus einem Gemisch aus diesen und anderen Aktivsauerstoffbleichmitteln und, was die restliche Menge bis 100 Gew.-% betrifft, aus anderen konventionellen Komponenten solcher Mittel. Zu diesen Komponenten zählen insbesondere die folgenden:

1. Oberflächenaktive Mittel aus der Reihe der kationischen, anionischen, nichtionischen, amphoteren oder ampholytischen oberflächenaktiven Mittel.
2. Anorganische und/oder organische Builder, deren Hauptwirkung darin besteht, die für die Härte des Wassers verantwortlichen Metallionen zu sequestrieren oder zu komplexieren, beispielsweise Zeolithe, Schichtsilicate, Polyphosphate, Aminopolyessigsäuren und Aminopolyphosphonsäuren sowie Polyoxycarbonsäuren.
3. Alkalisch wirkende Komponenten wie Alkanolamine und anorganische Elektrolyte wie Silicate, Carbonate und Sulfate.
4. Bleichaktivatoren aus der Reihe der N-Acyl-Verbindungen und O-Acyl-Verbindungen wie Tetraacetylthylendiamin (TAED) und Nonanoyloxybenzolsulfonat (NOBS).
5. Weitere Bestandteile der Mittel können Stabilisatoren für Peroxide, wie insbesondere Magnesiumsalze, Antivergrauungsmittel, optische Aufheller, Schauminhibitoren, Enzyme, Desinfektionsmittel, Korrosionsinhibitoren, Duftstoffe, Farbstoffe und Mittel zur Regulierung des pH-Wertes sein. Bezüglich einzelner, unter

die Klassen 1 bis 5 fallender Verbindungen wird zum Beispiel auf die DE-OS 33 21 082, Seiten 14–30 verwiesen.

### Beispiele

a) Allgemeine Richtlinien zur Aufbringung einer Natriumsulfat-Umhüllung auf umhülltes oder nicht umhülltes Natriumpercarbonat in einer Wirbelschicht:

**[0020]** In einem Labor-Wirbelschichttrockner wird unter Verwendung von Trocknungsluft (Zulufttemperatur 100 bis 110°C) eine Wirbelschicht aus dem zu umhüllenden Natriumpercarbonat (NaPc) aufgebaut; die Wirbelschicht wird während des Umhüllens aufrechterhalten. Auf die in der Wirbelschicht befindlichen Partikel wird eine 20 gew.-%ige wäßrige Natriumsulfatlösung gesprüht, wobei die Temperatur der Wirbelschicht im Bereich zwischen 50 und 60°C gehalten wird; nachgetrocknet wird bei 80 bis 90°C. Das Aufsprühen der Lösung erfolgt unter Verwendung konventioneller Zweistoffdüsen mit Luft als Treibmittel. Die in den Beispielen angegebenen Hüllmengen verstehen sich in Gew.-% und beziehen sich jeweils auf das verwendete Natriumpercarbonat.

**[0021]** Die Herstellung der nicht erfindungsgemäßen ein- oder zweischichtig umhüllten Produkte erfolgte in ähnlicher Weise, wobei jedoch eine oder zwei wäßrige Lösung(en), die Hüllkomponenten enthielt(en), auf den Kern aus Natriumpercarbonat aufgesprüht wurde(n).

b) Bestimmung der Lagerstabilität von erfindungsgemäßen und zu Vergleichszwecken hergestellten umhüllten Natriumpercarbonatpartikeln in Waschmittelformulierungen (= Oa-Retention (%)):

**[0022]** Ein phosphatfreies, zeolithhaltiges Waschmittelpulver, Aktivator TAED und ein umhülltes oder nicht umhülltes Natriumpercarbonat (NaPc) werden in einer solchen Menge gemischt, daß das Gemisch 5% TAED enthält und der Oa-Gehalt etwa 2,35 Gew.-% beträgt. Bestandteile im Waschmittelpulver in Gew.-%:

Anionische Tenside	12
Nichtionische Tenside	8
Zeolith A	36
Soda	10
Na-Silicate	3
Rest (inkl. Feuchte)	31

**[0023]** 800 g jedes Gemischs werden in handelsüblichen, wasserabweisend imprägnierten und verklebten E1-Waschmittelpaketen bei 30°C und 80% relativer Feuchte in einem Klimaschrank gelagert. Pro Entnahmeterrin (nach 4 und 8 Wochen) wird ein Paket gelagert. Der Oa-Gehalt wird in üblicher Weise permanganometrisch bestimmt; die Oa-Retention in wird aus dem Ausgangs-Oa-Gehalt und dem Ca-Gehalt nach 4 und 8 Wochen ermittelt.

c) Bestimmung der Siliereigenschaften:

**[0024]** Die Bestimmung der Siliereigenschaften erfolgte nach Jenike (Silo-Handbuch, Peter Martens (Hrsg.), Ernst & Sohn Verlag, Berlin (1988), Seiten 41–56) über einen Zeitraum von 28 Tagen. Die Produktlagerung erfolgte weitgehend unter Luftabschluß bei Raumtemperatur in verschlossenen Meßzellen der Zeitverfestigungsbank. Versuche wurden in der Jenike-Meßzelle (Durchmesser: 92 mm) mit einem Hängegewicht  $H = 251$  g plus 1, 2 und 4 kg als normale Anfangsscherspannung durchgeführt. Zur Zeitverfestigung wurden Produktproben einer Anfangsscherlast von  $H + 2$  kg und einer Endscherlast von  $H + 1$  kg ausgesetzt. Die Auflast während der Lagerung in der Zeitverfestigungsbank betrug 4,5 kg. Bei der Methode nach Jenike werden die Verfestigungsspannung  $\sigma_1$  [Pa] und die Schüttgutfestigkeit  $f_c$  [Pa] in Abhängigkeit von der Lagerzeit bestimmt. Als Maß für die Fließfähigkeit von Schüttgütern wird der  $ffc$ -Wert anhand der folgenden Gleichung ermittelt:

$$ffc = \frac{\sigma_1}{f_c}$$

**[0025]** Die Ergebnisse werden wie folgt eingestuft:

$ffc > 10$  frei fließend

$ffc$  10–4 leicht fließend

$ffc$  4–2 kohäsiv

$ffc < 2$  sehr kohäsiv, nicht fließend

**[0026]** Umhüllt wurde einerseits Natriumpercarbonat, das durch Wirbelschicht-Sprühgranulation gemäß WO 95/06615 (siehe VB 1 in Tabelle 1) hergestellt wurde, und andererseits handelsübliches Natriumpercarbonat, das durch Kristallisation aus einer NaCl-haltigen wäßrigen Lösung hergestellt wurde (siehe VB 6 in Tabelle 2).

#### Beispiel B 1 und Vergleichsbeispiele VB 1 bis VB 8

**[0027]** Die Herstellung der Produkte erfolgte gemäß allgemeinen Richtlinien. In der Tabelle 1 sind die Oa-Gehalte aufgeführt. Der Gesamtfeuchtegehalt der umhüllten Produkte, bestimmt durch Trocknungsverlust bei 160°C abzüglich Ca-Gehalt, lag zwischen 0,8 und 1,2%. Kornspanne des NaPc-Wirbelschichtgranulats: bis 0,5 mm 27%, bis 0,6 mm 40%, bis 0,7 mm 14%, bis 0,8 mm 16%, bis 1 mm 3%.

**[0028]** Aus Tabelle 1 ist ersichtlich, daß erfindungsgemäß umhülltes Natriumpercarbonat mit Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> als alleinige Umhüllung (B1) und zweischichtig umhülltes NaPc mit Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> als äußerste Schicht einer Umhüllung (VB4) sowohl eine erhöhte Oa-Retention in der Waschmittelformulierung als auch ein gutes Silierverhalten zeigen, nämlich "leicht fließend" ab dem 1. Lagertag; die Fließfähigkeit ändert sich danach nicht mehr. Natriumpercarbonatpartikel, deren äußerste Schicht im wesentlichen Soda enthält (VB 2 und VB 3) verfestigen sich während der Lagerung und sind als kohäsiv bis sehr kohäsiv einzustufen. Aus Beispiel B 1 folgt, daß eine einschichtige Umhüllung eines NaPc-Wirbelschicht-Sprühgranulats mit Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> zu einer Oa-Retention führt, die im wesentlichen identisch zu der ist, die mit einer einschichtigen (VB5) oder zweischichtigen (VB4 und VB3) Umhüllung aus Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> und Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> erhalten wird.

**[0029]** Tabelle 2 zeigt beispielhaft die Ergebnisse für nicht erfindungsgemäße Produkte, bei denen der Kern in jedem Fall ein kristallisiertes NaPc war. Die Aktivsauerstoffstabilität eines nicht umhüllten kristallisierten NaPc (VB6) ist geringer als die eines NaPc-Wirbelschicht-Sprühgranulats (VB1). Während eine Umhüllung mit Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (VB 7 und VB 8) in der Tat die Oa-Retention in der Waschmittelformulierung erhöht und keine Verbackungsneigung besteht, ist die Oa-Retention für praktische Zwecke insgesamt unzureichend.

Beispiel (B) Nr. oder Vergleichs- beispiel (VB) Nr.	NaPc-Kern	NaPc-Umhüllung (Material/Gew.-%)	Oa-Gehalt (%)	Oa-Retention (%) im Waschmittel nach 4 und 8 Wochen		ffc-Werte nach Jenike in Abhängigkeit von der Lagerzeit Start 1 Tag 7 Tage 28 Tage			
				52	25	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.
VB 1	WS-Sprüh- granulat		14,2	52	25	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.
VB 2	"	Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> / 5	13,5	56	34				
B 1	"	Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> / 5	13,5	95	88	∞	7,9	7,9	7,9
VB 3	"	1. Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> / 2,5 2. Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> / 2,5	13,6	92	89	∞	38	1,5	0,6
VB 4	"	1. Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> / 2,5 2. Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> / 2,5	13,5	93	87	26,1	6,9	6,9	6,9
VB 5	"	Gemisch aus Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> und Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> (1:1 Gewichtsteile) / 5	13,6	95	86	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.

NaPc = Natriumpercarbonat; n.b. = nicht bestimmt



Tabelle 2

Beispiel (B) Nr. oder Vergleichsbeispiel (VB)	NaPc-Kern	NaPc-Umhüllung (Material/Gew.-%)	Oa-Retention (%) im Waschmittel nach 4 Wochen	Verbackungstendenz *)
VB 6	Kristallisiertes Produkt	-	30	
VB 7	"	Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> / 5	50	keine
VB 8	"	Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> / 10	70	keine

\*) Qualitative Bewertung: keine - leicht - mäßig - stark (Agglomeration beim Ausgießen aus Testkolben nach 10 Tagen Lagerung in einem verschlossenen Kolben).

**Patentansprüche**

1. Umhüllte Natriumpercarbonatpartikel, bestehend aus
  - (i) einem Kern aus im Wesentlichen Natriumpercarbonat und
  - (ii) einer diesen Kern umgebenden, fest daran haftenden Hüllschicht bestehend aus Natriumsulfat, das teilweise hydratisiert sein kann,wobei die Partikel **dadurch gekennzeichnet** sind, dass
  - (a) der Kern aus Natriumpercarbonat besteht, das durch Wirbelschicht-Sprühgranulation hergestellt wird, wobei
    - (a1) eine Wasserstoffperoxidlösung und eine Sodalösung in einer Wirbelschichtapparatur auf Keime aus Natriumpercarbonat gesprüht werden und
    - (a2) gleichzeitig Wasser verdampft wird und
  - (b) die Hüllschicht erhältlich ist durch
    - (b1) Aufsprühen einer wäßrigen Natriumsulfatlösung auf die in der Wirbelschicht befindlichen, nicht umhüllten Partikel des Natriumpercarbonat-Wirbelschichtsprühgranulats, und
    - (b2) Verdampfen von Wasser unter Aufrechterhaltung einer Wirbelschichttemperatur zwischen 35 und 100°C, unddie Hüllschicht 0,5 bis 25 Gew.-% Natriumsulfat, berechnet hydratfrei und bezogen auf Natriumpercarbonat, ausmacht.
2. Umhüllte Natriumpercarbonatpartikel nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Hüllschicht 2 bis 10 Gew.-% Natriumsulfat, berechnet hydratfrei und bezogen auf Natriumpercarbonat, ausmacht.
3. Verfahren zur Herstellung von umhüllten Natriumpercarbonatpartikeln nach einem der Ansprüche 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß eine wäßrige Natriumsulfatlösung auf in einer Wirbelschicht befindliche Partikel aus Natriumpercarbonat-Wirbelschichtgranulat unter Aufrechterhaltung einer Wirbelschichttemperatur zwischen 35 und 100°C gesprüht und Wasser verdampft wird.
4. Verfahren nach Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet, dass eine Lösung mit 10 bis 30 Gew.-% Natriumsulfat aufgesprüht wird.
5. Verfahren nach Anspruch 3 oder 4, dadurch gekennzeichnet, dass das Aufsprühen bei einer Wirbelschichttemperatur zwischen 50 und 80°C erfolgt.
6. Verwendung der umhüllten Natriumpercarbonatpartikel aus einem der Ansprüche 1 oder 2 als Bleichkomponente in Wasch-, Reinigungs- und Bleichmitteln, insbesondere in Reinigungs- und Bleichmitteln, die Silicat-Builders enthalten.

Es folgt kein Blatt Zeichnungen