(19) Deutsches Patent- und Markenamt

(10) **DE 10 2009 017 722 A1** 2010.10.14

(12) # Offenlegungsschrift

(21) Aktenzeichen: **10 2009 017 722.1**
(22) Anmeldetag: **11.04.2009**
(43) Offenlegungstag: **14.10.2010**

(51) Int Cl.[8]: ***C11D 3/395*** (2006.01)

(71) Anmelder:
Clariant International Limited, Muttenz, CH

(74) Vertreter:
Paczkowski, M., Dipl.-Chem. Dr. rer. nat., Pat.-Ass., 64289 Darmstadt

(72) Erfinder:
Borchers, Georg, 61231 Bad Nauheim, DE;
Reinhardt, Gerd, Dr., 65779 Kelkheim, DE;
Schottstedt, Andreas, 65719 Hofheim, DE

Die folgenden Angaben sind den vom Anmelder eingereichten Unterlagen entnommen

(54) Bezeichnung: **Bleichmittelgranulate mit Aktivcoating**

(57) Zusammenfassung: Es werden Co-Granulate beschrieben enthaltend einen Granulatkern und eine den Granulatkern umgebende Hüll- oder Coatingschicht, dadurch gekennzeichnet, dass der Granulatkern
a) einen oder mehrere Bleichaktivatoren,
a2) 0-20 Gew.-% der Gesamtmenge eines oder mehrerer im Co-Granulat enthaltener Bleichkatalysatoren und
c) ein oder mehrere Bindemittel
enthält und die Hüll- oder Coatingschicht
d) 80-100 Gew.-% der Gesamtmenge des einen oder der mehreren im Co-Granulat enthaltenen Bleichkatalysatoren und
e) ein oder mehrere Coatingmittel
enthält.
Die Co-Granulate sind in vorteilhafter Weise zur Herstellung von Wasch- und Reinigungsmitteln und insbesondere von Mitteln für die maschinelle Reinigung von Geschirr geeignet.

Beschreibung

[0001] Die vorliegende Erfindung betrifft Bleichmittelgranulate, ein Verfahren zu deren Herstellung sowie deren Verwendung in Wasch- und Reinigungsmitteln, insbesondere in Mitteln für die maschinelle Reinigung von Geschirr.

[0002] Um fleckenloses Geschirr zu erhalten, werden in maschinellen Geschirrspülmitteln Persalze wie Perborate und Percarbonate eingesetzt. Zur Aktivierung dieser Bleichmittel und um beim Reinigen bei Temperaturen von 60°C und darunter eine verbesserte Bleichwirkung zu erreichen, enthalten maschinelle Geschirrspülmittel in der Regel weiterhin Bleichaktivatoren oder Bleichkatalysatoren, wobei sich insbesondere die Bleichkatalysatoren als besonders wirkungsvoll erwiesen haben.

[0003] Bleichkatalysatoren werden in maschinellen Geschirrspülmitteln vorzugsweise in Form vorgefertigter Granulate eingesetzt um ihre Lagerstabilität zu erhöhen. So beschreiben EP 0 458 397, EP 0 458 398 und EP 0 530 870 Bleichkatalysatoren auf Grundlage verschiedener Mangan-haltiger Übergangsmetallkomplexe.

[0004] Verfahren zur Herstellung von Bleichkatalysatorgranulaten werden in EP 0 544 440, WO 95/06710 und WO 2008/069935 offenbart. Kennzeichnend für die dort beschriebenen Verfahren ist der Einsatz großer Mengen an Inertmaterialien als Träger sowie Bindemittel, die gegebenenfalls als Schmelzen eingesetzt werden, wobei diese Verfahrensweise Kühl- und/oder Trocknungsstufen einschließt, welche den Einsatz zusätzlicher Apparate wie Wirbelschichtanlagen bedingt.

[0005] Die keimabtötende Wirkung von Bleichkatalysatoren ist in den meisten Fällen allerdings gering. Die Leistung von Bleichmitteln in Maschinengeschirrspülmitteln ist daher höher, wenn sie aus einer Kombination eines Bleichkatalysators mit einem Bleichaktivator bestehen. Hierbei wird die bleichende Wirkung des Katalysators durch die aus dem Aktivator gebildete Peroxicarbonsäure wirksam unterstützt. Zugleich trägt die Peroxicarbonsäure signifikant zur Keimabtötung auf dem Spülgut bei, verbessert den Geruch der Waschlauge und unterbindet die Ausbildung eines Biofilms in der Spülmaschine. Die Kombination von Bleichkatalysatoren und Bleichaktivatoren ist deshalb sinnvoll zur Steigerung der Bleichperformance und Gewährleistung der Hygiene bei der Verwendung von Bleichmitteln in Wasch- und Reinigungsmitteln. So beschreibt EP 0 616 029 ein Bleichmitteladditiv bestehend aus einer Trockenmischung aus Percarbonat, einem TAED-Granulat und einem Bleichkatalysator-Granulat. Auch in diesem Fall weist das Bleichkatalysator-Granulat nur einen Aktivgehalt von 1,2 Gew.-% auf, der Rest besteht aus Trägermaterialien und/oder Bindemittel.

[0006] Der Einsatz von Aktivatoren und Katalysatoren in getrennten Granulaten bietet jedoch Nachteile, die sich auf die Bleichperformance negativ auswirken können. Die Reaktionen des Persalzes, bzw. des daraus freigesetzten Wasserstoffperoxides mit Aktivator und Katalysator laufen parallel ab. Löst sich das Katalysator-Granulat schneller als das Aktivator-Granulat, ist das Persalz bereits verbraucht, bevor es mit dem Aktivator reagieren kann. Entsprechendes trifft für den umgekehrten Fall zu. Co-Granulate aus Aktivatoren und Katalysatoren sind weiterhin von Vorteil, um die homogene Verteilung beider Komponenten im Wasch- und Reinigungsmittel zu gewährleisten und um Platz in der Formulierung zu sparen. Weiterhin verbilligen sich die Herstellkosten, da an Stelle zweier verschiedener Granulate nur ein Co-Granulat hergestellt werden muss.

[0007] EP 1 499 702 beschreibt Co-Granulate bestehend aus einem Bleichmittelkatalysator, einem Bleichmittelaktivator und wahlweise einer Beschichtung. Optional können Stabilisatoren wie Antioxidantien, Reduktionsmittel oder Säuren in Mengen bis zu 2,5 Gew.-% vorhanden sein.

[0008] Bei diesem und anderen literaturbekannten Herstellprozessen für Aktivator-Katalysator-Co-Granulate liegen Bleichaktivator und Katalysator räumlich nebeneinander im Granulat vor. Löst sich das Granulat während des Waschprozesses auf, sollten bei gleicher Lösegeschwindigkeit der Komponenten Aktivator und Katalysator im gleichen Mengenverhältnis aufgelöst werden und zur Reaktion mit Wasserstoffperoxyd, freigesetzt aus einem Persalz, zur Verfügung stehen. Die Reaktionen laufen dann parallel ab und Aktivator und Katalysator nehmen damit im gleichen Mengenverhältnis am Bleichprozess teil. Dies ist nicht der Fall, wenn die Lösegeschwindigkeit einer der beiden Komponenten, Aktivator oder Katalysator, verzögert ist, was häufig auftritt. Ist die Lösegeschwindigkeit des Katalysators deutlich geringer als die des Aktivators, wird das Wasserstoffperoxyd bzw. das Persalz bereits durch Umsetzung mit dem Aktivator aufgebraucht, so dass kein oder nur eine untergeordnete Menge an Wasserstoffperoxyd für die Reaktion mit dem Katalysator zur Verfügung steht. Wie bereits oben angedeutet, ist der Katalysator aber hauptsächlich für die Niedertemperatur-Bleichperformance, der Aktivator insbesondere für die Hygiene während des Bleichprozesses verantwortlich. Der Focus neuer Bleichmittelgranulate liegt vor allem auf dem Gebiet der Niedertemperaturbleiche.

[0009] Es besteht daher Bedarf an neuartigen Waschmittelgranulaten, die gute Niedertemperatur-Performance aufweisen und erst in zweiter Hinsicht den Hygieneaspekt und die Mitteltemperatur-Performance sichern. Es muss deshalb sichergestellt sein, dass sich Aktivator/Katalysator-Co-Granulate so auflösen, dass zunächst der Katalysator und in einem zweiten Schritt der Aktivator in der Waschlauge freigesetzt wird. Diese Anforderung wird durch den Stand der Technik nicht erfüllt.

[0010] Der vorliegenden Erfindung lag daher die Aufgabe zugrunde, Bleichaktivator-Bleichkatalysator-Co-Granulate bereitzustellen, die sich gegenüber aus dem Stand der Technik bekannten Granulaten dadurch auszeichnen, dass während der Anwendung in der Waschlauge zunächst der Katalysator und dann in einem zweiten Schritt der Aktivator freigesetzt wird.

[0011] Die gestellte Aufgabe konnte überraschenderweise dadurch gelöst werden, dass ein Aktivator/Katalysator-Co-Granulat bereitgestellt wird, in dem der Aktivator im Granulatkern vorliegt, vorzugsweise in Partikelform, und ≥ 80 Gew.-% der Katalysatormenge in einer Coatingschicht vorliegt, vorzugsweise gelöst und/oder in Partikelform.

[0012] Gegenstand der vorliegenden Erfindung sind daher Co-Granulate, die einen Granulatkern und eine den Granulatkern umgebende Hüll- oder Coatingschicht enthalten, dadurch gekennzeichnet, dass der Granulatkern einen oder mehrere Bleichaktivatoren, 0–20 Gew.-% der Gesamtmenge an Bleichkatalysator und ein oder mehrere Bindemittel enthält und die Hüll- oder Coatingschicht 80–100 Gew.-% der Gesamtmenge an Bleichkatalysator und ein oder mehrere Coatingmittel enthält.

[0013] In diesen erfindungsgemäßen Co-Granulaten kann der Granulatkern gegebenenfalls einen oder mehrere Zusatzstoffe, vorzugsweise eine oder mehrere organische Säuren, enthalten. Die Hüll- oder Coatingschicht kann gegebenenfalls ein oder mehrere weitere Additive und optional einen oder mehrere Farbstoffe enthalten.

[0014] Vorzugsweise enthält der Granulatkern des erfindungsgemäßen Co-Granulats

a) 1 bis 99 Gew.-%, vorzugsweise 69,1 bis 99 Gew.-% und besonders bevorzugt 70 bis 99 Gew.-%, eines oder mehrerer Bleichaktivatoren und

c) 0,9 bis 30 Gew.-% und vorzugsweise 1 bis 30 Gew.-% eines oder mehrerer Bindemittel und die Hüll- oder Coatingschicht des erfindungsgemäßen Co-Granulats

d) 1 bis 99 Gew.-%, vorzugsweise 1 bis 98,9 Gew.-% und besonders bevorzugt 1 bis 98,8 Gew.-% eines oder mehrerer Bleichkatalysatoren, und

e) 1 bis 99 Gew.-%, vorzugsweise 1 bis 98,9 Gew.-% und besonders bevorzugt 1 bis 98,8 Gew.-% eines oder mehrerer Coatingmittel.

[0015] In den soeben genannten erfindungsgemäßen Co-Granulaten kann der Granulatkern gegebenenfalls eine oder mehrere organische Säuren enthalten, vorzugsweise in einer Menge von 0 bis 30 Gew.-% und besonders bevorzugt in einer Menge von 0,1 bis 30 Gew.-%.

[0016] In den soeben genannten erfindungsgemäßen Co-Granulaten kann die Hüll- oder Coatingschicht gegebenenfalls ein oder mehrere weitere Additive enthalten, vorzugsweise in einer Menge von 0 bis 30 Gew.-% und besonders bevorzugt in einer Menge von 0,1 bis 30 Gew.-%.

[0017] In den soeben genannten erfindungsgemäßen Co-Granulaten kann die Hüll- oder Coatingschicht gegebenenfalls auch einen oder mehrere Farbstoffe enthalten, vorzugsweise in einer Menge von 0 bis 5 Gew.-% und besonders bevorzugt in einer Menge von 0,1 bis 5 Gew.-%.

[0018] Besonders bevorzugt enthält der Granulatkern des erfindungsgemäßen Co-Granulats

a) 50 bis 95 Gew.-%, vorzugsweise 79,9 bis 95 Gew.-% und besonders bevorzugt 80 bis 95 Gew.-% eines oder mehrerer Bleichaktivatoren und

c) 4,9 bis 20 Gew.-%, vorzugsweise 5 bis 20 und besonders bevorzugt 5 bis 15 Gew.-% eines oder mehrerer Bindemittel und die Hüll- oder Coatingschicht des erfindungsgemäßen Co-Granulats

d) 2 bis 60 Gew.-%, vorzugsweise 2 bis 59,9 Gew.-% und besonders bevorzugt 2 bis 59,8 Gew.-% eines oder mehrerer Bleichkatalysatoren und

e) 40 bis 98 Gew.-%, vorzugsweise 40 bis 97,9 Gew.-% und besonders bevorzugt 40 bis 97,8 Gew.-% eines oder mehrerer Coatingmittel.

[0019] In den soeben genannten erfindungsgemäßen Co-Granulaten kann der Granulatkern gegebenenfalls

eine oder mehrere organische Säuren enthalten, vorzugsweise in einer Menge von 0 bis 10 Gew.-% und besonders bevorzugt in einer Menge von 0,1 bis 10 Gew.-%.

[0020] In den soeben genannten erfindungsgemäßen Co-Granulaten kann die Hüll- oder Coatingschicht gegebenenfalls ein oder mehrere weitere Additive enthalten, vorzugsweise in einer Menge von 0 bis 15 Gew.-%, besonders bevorzugt in einer Menge von 0,1 bis 15 Gew.-% und insbesondere bevorzugt in einer Menge von 5 bis 15 Gew.-%.

[0021] In den soeben genannten erfindungsgemäßen Co-Granulaten kann die Hüll- oder Coatingschicht gegebenenfalls auch einen oder mehrere Farbstoffe enthalten, vorzugsweise in einer Menge von 0 bis 5 Gew.-% und besonders bevorzugt in einer Menge von 0,1 bis 5 Gew.-%.

[0022] Die oben angegebenen Mengenangaben für die Bleichaktivatoren der Komponente a) und die Bindemittel der Komponente c) sowie der gegebenenfalls im Granulatkern der erfindungsgemäßen Co-Granulate enthaltenen organischen Säuren sind auf die Gesamtmenge des Granulatkerns der erfindungsgemäßen Co-Granulate bezogen. Demgegenüber sind die oben angegebenen Mengenangaben für die Bleichkatalysatoren der Komponente d), die Coatingmittel der Komponente e) sowie der gegebenenfalls in der Hüll- oder Coatingschicht der erfindungsgemäßen Co-Granulate enthaltenen weiteren Additive und Farbstoffe auf die Gesamtmenge der Hüll- oder Coatingschicht der erfindungsgemäßen Co-Granulate bezogen.

[0023] Bevorzugte erfindungsgemäße Co-Granulate sind dadurch gekennzeichnet, dass der Granulatkern 0 Gew.-% der Gesamtmenge des einen oder der mehreren im Co-Granulat enthaltenen Bleichkatalysatoren und die Hüll- oder Coatingschicht 100 Gew.-% der Gesamtmenge des einen oder der mehreren im Co-Granulat enthaltenen Bleichkatalysatoren enthält.

[0024] Das Gewichts-Verhältnis von Granulatkern zu Hüll- oder Coatingschicht beträgt vorzugsweise von 95:5 bis 50:50.

[0025] Das Gewichts-Verhältnis von Granulatkern zu Hüll- oder Coatingschicht beträgt besonders bevorzugt von 90:10 bis 60:40.

Bleichaktivatoren

[0026] Als Bleichaktivatoren können die erfindungsgemäßen Granulate mehrfach acylierte Alkylendiamine, insbesondere Tetraacetylethylendiamin (TAED), acylierte Triazinderivate, insbesondere 1,5-Diacetyl-2,4-dioxohexahydro-1,3,5-triazin (DADHT), acylierte Glykolurile, insbesondere Tetraacetylglykoluril (TAGU), N-Acylimide, insbesondere N-Nonanoylsuccinimid (NOSI), acylierte Phenolsulfonate, insbesondere n-Nonanoyloxi- oder n-Lauroyloxibenzolsulfonat (NOBS bzw. LOBS), acylierte Phenolcarbonsäuren, insbesondere Nonanoyloxi- oder Decanoyloxibenzoesäure (NOBA bzw. DORA), Carbonsäureanhydride, insbesondere Phthalsäureanhydrid, acylierte mehrwertige Alkohole, insbesondere Triacetin, Ethylenglykoldiacetat und 2,5-Diacetoxy-2,5-dihydrofuran sowie acetyliertes Sorbitol und Mannitol beziehungsweise deren Mischungen (SORMAN), acylierte Zuckerderivate, insbesondere Pentaacetylglukose (PAG), Pentaacetylfruktose, Tetraacetylxylose und Octaacetyllactose sowie acetyliertes, gegebenenfalls N-alkyliertes Glucamin und Gluconolacton, und/oder N-acylierte Lactame, beispielsweise N-Benzoylcaprolactam enthalten. Hydrophil substituierte Acylacetale und Acyllactame werden ebenfalls bevorzugt eingesetzt. Daneben können Nitrilderivate wie n-Methyl-Morpholinium-Acetonitril-Methylsulfat (MMA) oder Cyanomorpholin (MOR) als Bleichaktivatoren Verwendung finden. Auch Kombinationen konventioneller Bleichaktivatoren können eingesetzt werden. Besonders bevorzugte Bleichaktivatoren sind TAED und DORA.

Bleichkatalysatoren

[0027] Als Bleichkatalysatoren werden im Rahmen der vorliegenden Erfindung vorzugsweise bleichverstärkende Übergangsmetallsalze bzw. -komplexe des Mangans, Eisens, Kobalts, Rutheniums, Molybdäns, Titans oder Vanadiums verwendet.

[0028] Bei Verwendung von Metallsalzen sind insbesondere Mangansalze in den Oxidationsstufen +2 oder +3 bevorzugt, beispielsweise Manganhalogenide, wobei die Chloride bevorzugt sind, Mangansulfate, Mangansalze organischer Säuren wie Manganacetate, Manganacetylacetonate, Manganoxalate sowie Mangannitrate.

[0029] Weiterhin bevorzugt sind Komplexe des Eisens in den Oxidationsstufen II oder III und Mangans in der

Oxidationsstufe II, III, IV oder IV, die vorzugsweise einen oder mehrere makrocyclische(n) Ligand(en) mit den Donorfunktionen N, NR, PR, O und/oder S enthalten. Vorzugsweise werden Liganden eingesetzt, die Stickstoff-Donorfunktionen aufweisen.

[0030] Als Übergangsmetallkomplexe in den erfindungsgemäßen Co-Granulaten bevorzugt eingesetzt werden Komplexe, welche als makromolekularen Liganden 1,4,7-Trimethyl-1,4,7-triazacyclononan (Me-TACN), 1,4,7-Triazacyclononan (TACN), 1,5,9-Trimethyl-1,5,9-triazacyclododecan (Me-TACD), 2-Methyl-1,4,7-trimethyl-1,4,7-triazacyclononan (MeMeTACN) und/oder 2-Methyl-1,4,7-triazacyclononan (Me/TACN) oder verbrückte Liganden wie 1,2-bis-(4,7-Dimethyl-1,4,7-triazacyclonono-1-yl) ethan (Me4-DTNE) oder Derivate des Cyclams oder Cyclens, wie 1,8-Dimethylcyclam, 1,7-Dimethylcyclen, 1,8-Diethylcyclam, 1,7-Diethylcyclen, 1,8-Dibenzylcyclam und 1,7-Dibenzylcyclen enthalten, wie sie z. B. in EP 0 458 397, EP 0 458 398, EP 0 549 272, WO 96/06154, WO 96/06157 oder WO 2006/125517 beschrieben sind, daneben aber auch Mangankomplexe, wie sie aus EP 1 445 305, EP 1 520 910 oder EP 1 557 457 bekannt sind.

[0031] Geeignete Mangankomplexe sind beispielsweise $[Mn^{III}2(\mu\text{-}O)_1(\mu\text{-}OAc)_2(TACN)_2](PF_6)_2$, $[Mn^{IV}{}_2(\mu\text{-}O)_3(Me\text{-}TACN)_2](PF_6)_2$, $[Mn^{IV}2(\mu\text{-}O)_3(Me\text{-}TACN)_2](SO_4)$, $[Mn^{IV}{}_2(\mu\text{-}O)_3(Me\text{-}TACN)_2](OAc)_2$, $[Mn^{IV}{}_2(\mu\text{-}O)_3(Me\text{-}TACN)_2](Cl)_2$, $[Mn^{IV}{}_2(\mu\text{-}O)_3(Me4\text{-}DTE)](PF_6)_2$, $[Mn^{IV}{}_2(\mu\text{-}O)_3(Me4\text{-}DTE)]Cl_2$, $[Mn^{IV}{}_2(\mu\text{-}O)_3(Me4\text{-}DTE)](SO_4)$, $[Mn^{IV}(\mu\text{-}O)_3(Me4\text{-}DTE)](OAc)_2$, cis-(1,4,8,11-Tetraazacyclotetradecan)dichloro-eisen(III)chlorid, trans-(1,4,8,11-Tetraazacyclotetradecan)dichloro-eisen(III)chlorid, 1,8-Diethyl-1,4,8,11-Tetraazacyclotetradecan-eisen(II)chlorid, 1,8-Diethyl-1,4,8,11-Tetraazacyclotetradecan-mangan(II)chlorid und 1,4,8,11-Tetraazacyclotetradecan-mangan(II)chlorid.

[0032] Besonders bevorzugte metallhaltige Bleichkatalysatoren sind ausgewählt aus Mangansalzen und Mangankomplexen, wobei unter den Mangansalzen wiederum Salze ausgewählt aus Mangansulfat, Mangannacetat und Manganoxalat bevorzugt sind und unter den Mangankomplexen wiederum Komplexe ausgewählt aus $[Mn^{III}{}_2(\mu\text{-}O)_1(\mu\text{-}OAc)_2(TACN)_2](PF_6)_2$, $[Mn^{IV}(\mu\text{-}O)_3(Me\text{-}TACN)_2](PF_6)_2$, $[Mn^{IV}2(\mu\text{-}O)_3(Me\text{-}TACN)_2](SO_4)$, $[Mn^{IV}{}_2(\mu\text{-}O)_3(Me\text{-}TACN)_2](OAc)_2$, $[Mn^{IV}{}_2(\mu\text{-}O)_3(Me\text{-}TACN)_2](Cl)_2$, $[Mn^{IV}{}_2(\mu\text{-}O)_3(Me4\text{-}DTE)](PF_6)_2$, $[Mn^{IV}{}_2(\mu\text{-}O)_3(Me4\text{-}DTE)]Cl_2$, $[Mn^{IV}{}_2(\mu\text{-}O)_3(Me4\text{-}DTE)](SO_4)$, $[Mn^{IV}{}_2(\mu\text{-}O)_3(Me4\text{-}DTE)](OAc)_2$, cis-(1,4,8,11-Tetraazacyclotetradecan)dichloro-eisen(III)chlorid, trans-(1,4,8,11-Tetraazacyclotetradecan)dichloro-eisen(III)chlorid, 1,8-Diethyl-1,4,8,11-Tetraazacyclotetradecan-eisen(II)chlorid, 1,8-Diethyl-1,4,8,11-Tetraazacyclotetradecan-mangan(II)chlorid und 1,4,8,11-Tetraazacyclotetradecan-mangan(II)chlorid bevorzugt sind.

Organische Säuren

[0033] Als organische Säure können sowohl monomere als auch polymere Säuren entweder in Form der freien Säure oder in teilneutralisierter Form verwendet werden. Im Rahmen der vorliegenden Erfindung umfasst der Begriff ”organische Säure” daher sowohl die organischen Säuren in freier Form als auch in teilneutralisierter Form.

[0034] Als Gegenionen bevorzugt sind Na-Ionen.

[0035] Bevorzugte organische Säuren sind Citronensäure, Ascorbinsäure, Oxalsäure, Adipinsäure, Bernsteinsäure, Glutarsäure, Äpfelsäure, Weinsäure, Maleinsäure, Fumarsäure, Zuckersäuren, Aminocarbonsäuren, Fettsäuren sowie Mischungen aus diesen. Besonders bevorzugte organische Säuren sind Oxalsäure, Ascorbinsäure, Citronensäure und Fettsäuren. Als polymere Säuren finden Polymere der Acrylsäure sowie Copolymere der Acrylsäure mit Methacrylsäure und der Acrylsäure oder Methacrylsäure mit Maleinsäure Verwendung.

[0036] Insbesondere bevorzugte organische Säuren sind Citronensäure, Ascorbinsäure und Oxalsäure.

Bindemittel

[0037] Als weiteren Inhaltsstoff enthalten die erfindungsgemäßen Co-Granulate ein oder mehrere Bindemittel, um den Zusammenhalt des Co-Granulates zu gewährleisten.

[0038] Als Bindemittel können vorzugsweise Substanzen ausgewählt aus Fettsäuren, Alkoholethoxylaten, Polymeren und natürlichen Tonmineralien verwendet werden. Unter den Polymeren werden hierbei synthetische und natürliche Polymere verstanden wie auch modifizierte Polymere natürlichen Ursprungs. Unter diesen Substanzen sind wiederum die natürlichen Tonmineralien bevorzugt.

[0039] Geeignet sind u. a. organische Fettsäuren mit 8 bis 22 Kohlenstoffatomen, wie Laurinsäure, Myristinsäure, Stearinsäure oder Mischungen davon. Weiterhin bevorzugt sind organische Polymere. Die Polymere können nichtionischer, anionischer, kationischer oder amphoterer Natur sein. Natürliche Polymere und modifizierte Polymere natürlichen Ursprungs sind ebenso einsetzbar wie synthetische Polymere.

[0040] Zur Gruppe der mit besonderem Vorzug als Bindemittel eingesetzten nichtionischen Polymere zählen Polyvinylalkohole, acetalisierte Polyvinylalkohole, Polyvinylpyrrolidone und Polyalkylenglykole, insbesondere Polyethylenoxide. Bevorzugte Polyvinylalkohole und acetalisierte Polyvinylalkohole weisen Molekulargewichte im Bereich von 10.000 bis 100.000 g/mol, vorzugsweise von 11.000 bis 90.000 g/mol, besonders bevorzugt von 12.000 bis 80.000 g/mol und insbesondere bevorzugt von 13.000 bis 70.000 g/mol auf. Bevorzugte Polyethylenoxide haben Molmassen im Bereich von ca. 200 bis 5.000.000 g/mol, entsprechend Polymerisationsgraden n von ca. 5 bis > 100.000.

[0041] Bei den mit besonderem Vorzug als Bindemittel eingesetzten anionischen Polymeren handelt es sich insbesondere um homo- oder copolymere Polycarboxylate. Bevorzugt eingesetzt werden beispielsweise Polyacrylsäure oder Polymethacrylsäure, insbesondere solche mit einer relativen Molekülmasse von 500 bis 70.000 g/mol.

[0042] Darunter bevorzugt sind Polyacrylate, die bevorzugt eine Molekülmasse von 2.000 bis 20.000 g/mol aufweisen. Aufgrund ihrer überlegenen Löslichkeit bevorzugt aus dieser Gruppe sind wiederum die kurzkettigen Polyacrylate, die Molmassen von 2.000 bis 10.000 g/mol, und bevorzugt von 3.000 bis 5.000 g/mol aufweisen.

[0043] Darunter weiterhin bevorzugt sind copolymere Polycarboxylate, insbesondere solche der Acrylsäure mit Methacrylsäure und der Acrylsäure oder Methacrylsäure mit Maleinsäure. Als besonders geeignet haben sich Copolymere der Acrylsäure mit Maleinsäure erwiesen, die 50 bis 90 Gew.-% Acrylsäure und 50 bis 10 Gew.-% Maleinsäure enthalten. Ihre relative Molekülmasse, bezogen auf freie Säuren, beträgt vorzugsweise 2.000 bis 70.000 g/mol, besonders bevorzugt 20.000 bis 50.000 g/mol und insbesondere bevorzugt 30.000 bis 40.000 g/mol.

[0044] Zur Verbesserung der Wasserlöslichkeit können die Polymere auch Struktureinheiten hervorgegangen aus Allylsulfonsäuren, wie beispielsweise Allyloxybenzolsulfonsäure und Methallylsulfonsäure, enthalten. Insbesondere bevorzugt sind auch biologisch abbaubare Polymere aus mehr als zwei verschiedenen Monomereinheiten, beispielsweise solche, die Struktureinheiten aus Salzen der Acrylsäure und der Maleinsäure sowie aus Vinylalkohol bzw. Vinylalkohol-Derivaten und Zucker-Derivaten oder die Struktureinheiten aus Salzen der Acrylsäure und der 2-Alkylallylsulfonsäure und aus Zucker-Derivaten enthalten.

[0045] Weitere bevorzugte Copolymere sind solche, die Struktureinheiten hervorgegangen aus Acrolein und Acrylsäure/Acrylsäuresalze bzw. Acrolein und Vinylacetat aufweisen.

[0046] Weitere mit Vorzug als Bindemittel eingesetzte anionische Polymere sind Sulfonsäuregruppen-haltige Polymere, insbesondere Copolymere aus ungesättigten Carbonsäuren, Sulfonsäuregruppen-haltigen Monomeren und gegebenenfalls weiteren ionogenen oder nichtionogenen Monomeren.

[0047] Weitere bevorzugte Bindemittel sind bei Raumtemperatur feste C_8-C_{22} Alkoholethoxylate, vorzugsweise C_8-C_{22} Alkoholethoxylate mit im Mittel 10 bis 100 Ethylenoxid-Einheiten im Molekül, wie z. B Genapol® T 500 der Firma Clariant oder Carboxymethylcellulosen.

[0048] Unter den natürlichen Tonmineralien ist insbesondere Bentonit bevorzugt.

Coatingschicht und Coatingmaterialien

[0049] Die bereits als Bindemittel verwendeten Materialien (ausgenommen die natürlichen Tonmineralien wie beispielsweise Bentonit) können auch als Coatingmaterialien eingesetzt werden. Hierbei werden die Co-Granulate nach ihrer Herstellung in einem separaten Schritt mit einem oder mehreren Coatingmaterialien umhüllt, so dass eine gleichmäßige Schutzschicht entsteht. In einer bevorzugten Ausführungsform der Erfindung beträgt deren Gehalt am Gesamtgranulat mindestens 10 Gew.-%.

[0050] In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform umhüllt die Coatingschicht den Granulatkern möglichst vollständig und gleichmäßig.

[0051] Die als Coatingmaterialien bevorzugten Substanzen entsprechen den zuvor genannten bevorzugten Bindemitteln (ausgenommen die natürlichen Tonmineralien wie beispielsweise Bentonit). In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform der Erfindung sind die Coatingmaterialien daher ausgewählt aus Fettsäuren, Alkoholethoxylaten und Polymeren. Unter den Polymeren werden hierbei wiederum synthetische und natürliche Polymere verstanden wie auch modifizierte Polymere natürlichen Ursprungs. Unter den soeben genannten Substanzen sind wiederum die Fettsäuren bevorzugt, insbesondere Fettsäuren mit 8 bis 22 Kohlenstoffatomen.

Farbstoffe

[0052] Die erfindungsgemäßen Co-Granulate enthalten in einer weiteren bevorzugten Ausführungsform der Erfindung einen oder mehrere Farbstoffe. Bevorzugte Farbstoffe, deren Auswahl dem Fachmann keinerlei Schwierigkeit bereitet, besitzen eine hohe Lagerstabilität und Unempfindlichkeit gegenüber den übrigen Inhaltsstoffen der Mittel und gegen Licht sowie keine ausgeprägte Substantivität gegenüber den mit den farbstoffhaltigen Mitteln zu behandelnden Substraten wie beispielsweise Textilien, Glas, Keramik oder Kunststoffgeschirr, um diese nicht anzufärben.

[0053] Bei der Wahl des Farbstoffs muss beachtet werden, dass die Farbstoffe eine hohe Lagerstabilität und Unempfindlichkeit gegenüber Licht aufweisen. Gleichzeitig ist auch bei der Wahl geeigneter Farbstoffe zu berücksichtigen, dass Farbstoffe unterschiedliche Stabilitäten gegenüber Oxidation aufweisen. Im Allgemeinen gilt, dass wasserunlösliche Farbstoffe gegen Oxidation stabiler sind als wasserlösliche Farbstoffe. Abhängig von der Löslichkeit und damit auch von der Oxidationsempfindlichkeit variiert die Konzentration des Farbstoffs in den Wasch- oder Reinigungsmitteln. Es werden Farbstoffe bevorzugt, die im Waschprozess oxidativ zerstört werden können sowie Mischungen derselben mit geeigneten blauen Farbstoffen, sog. Blautönern. Es hat sich als vorteilhaft erwiesen, Farbstoffe einzusetzen, die in Wasser oder bei Raumtemperatur in flüssigen organischen Substanzen löslich sind. Geeignet sind beispielsweise anionische Farbstoffe, z. B. anionische Nitrosofarbstoffe.

Weitere Additive

[0054] Weitere Additive, die in den erfindungsgemäßen Co-Granulaten enthalten sein können, insbesondere in deren Hüll- oder Coatingschicht, sind Additive, die bekanntermaßen aus dem Stand der Technik in derartigen Granulaten, insbesondere in solchen, die für den Einsatz in Wasch- und Reinigungsmitteln gedacht sind, eingesetzt werden.

[0055] In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform der Erfindung besteht der Granulatkern der erfindungsgemäßen Co-Granulate aus den Bleichaktivatoren der Komponente a) und den Bindemitteln der Komponente c).

[0056] In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform der Erfindung besteht der Granulatkern der erfindungsgemäßen Co-Granulate aus den Bleichaktivatoren der Komponente a), den Bindemitteln der Komponente c) und organischen Säuren.

[0057] In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform der Erfindung besteht die Hüll- oder Coatingschicht der erfindungsgemäßen Co-Granulate aus den Bleichkatalysatoren der Komponente d) und den Coatingmitteln der Komponente e).

[0058] In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform der Erfindung besteht die Hüll- oder Coatingschicht der erfindungsgemäßen Co-Granulate aus den Bleichkatalysatoren der Komponente d), den Coatingmitteln der Komponente e) und Farbstoffen.

[0059] In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform der Erfindung bestehen die erfindungsgemäßen Co-Granulate aus den Bleichaktivatoren der Komponente a), den Bindemitteln der Komponente c), den Bleichkatalysatoren der Komponente d), den Coatingmitteln der Komponente e) und aus einer oder mehreren Substanzen ausgewählt aus im Granulatkern der erfindungsgemäßen Co-Granulate enthaltenen organischen Säuren und in der Hüll- oder Coatingschicht der erfindungsgemäßen Co-Granulate enthaltenen Farbstoffen und weiteren Additiven.

Herstellung der erfindungsgemäßen Co-Granulate

[0060] Zur Bereitstellung der erfindungsgemäßen Co-Granulate sind grundsätzlich verschiedene Granulierverfahren möglich.

[0061] In einer ersten bevorzugten Verfahrensvariante erfolgt eine Aufbaugranulierung in Mischapparaten. Hierbei werden die Komponenten in üblichen, chargenweise oder kontinuierlich arbeitenden Mischvorrichtungen verarbeitet, die in der Regel mit rotierenden Mischorganen ausgerüstet sind. Als Mischer können moderat arbeitende Apparate wie z. B. Pflugscharmischer (Lödige KM-Typen, Drais K-T-Typen) aber auch Intensivmischer (z. B. Eirich, Schugi, Lödige CB-Typen, Drais K-TT-Typen) zum Einsatz kommen. Beim Mischen sind alle Mischvarianten denkbar, die eine ausreichende Durchmischung der Komponenten gewährleisten. Bei einer bevorzugten Ausführungsform werden alle Komponenten gleichzeitig vermischt. Es sind jedoch auch mehrstufige Mischprozesse denkbar, bei denen die einzelnen Komponenten in verschiedenen Kombinationen einzeln oder zusammen mit anderen Additiven in die Gesamtmischung eingetragen werden. Die Reihenfolge von Langsam- und Schnellmischer kann je nach Erfordernis vertauscht werden. Die Verweilzeiten in der Mischergranulierung betragen bevorzugt 0,5 s bis 20 min, besonders bevorzugt 2 s bis 10 min. Die Granulierflüssigkeit kann über einfache Leitrohre in den Mischapparat gepumpt werden. Zur besseren Verteilung sind aber auch Düsensysteme (Einstoff- oder Mehrstoffdüsen) denkbar.

[0062] In Abhängigkeit der verwendeten Granulierflüssigkeit (Lösemittel oder schmelzeförmiges Bindemittel) schließt sich an die Granulierstufe ein Trocknungs- (für Lösemittel) bzw. Kühlungsschritt (für Schmelzen) an, um ein Verkleben der Granulate zu vermeiden. Die Nachbehandlung findet vorzugsweise in einem Fließbett-Apparat statt. Anschließend wird durch Sieben der Grobkorn- und der Feinkornanteil abgetrennt. Der Grobkornanteil wird durch Vermahlen zerkleinert und ebenso wie der Feinkornanteil einem erneuten Granulierungsprozess zugeführt.

Granulierung mit Hilfe eines Plastifizierungsmittels

[0063] In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform werden die pulverförmigen Bestandteile (Bleichaktivator, Bleichkatalysator und gegebenenfalls weitere Hilfsstoffe) mit einem oder mehreren Plastifizierungssubstanzen versetzt. Die Plastifizierungsmittel können als Flüssigkeit oder als Schmelze eingetragen werden, wobei schmelzeförmige Substanzen erfindungsgemäß bevorzugt sind.

[0064] Das flüssige Plastifiziermittel wird intensiv mit der pulverförmigen Aktivsubstanz und gegebenenfalls den weiteren Additiven gemischt, so dass eine plastisch verformbare Masse entsteht. Der Mischschritt kann in den o. g. Mischapparaten erfolgen, aber auch Kneter oder spezielle Extrudertypen (z. B. Extrud-o-mix der Fa. Hosokawa-Bepex Corp.) sind denkbar. Die Granuliermasse wird anschließend mittels Werkzeugen durch die Düsenbohrungen einer Pressmatrize gepresst, so dass zylindrisch geformte Extrudate entstehen. Geeignete Apparate für den Extrusionsprozess sind Ringkollerpressen (z. B. von Fa. Schlüter, Salmatec, Bühler), Kollergänge (z. B. von Fa. Amandus-Kahl) und Extruder, ausgeführt als Einwellenmaschine (z. B. von Fa. Hosokawa-Bepex, Fuji-Paudal) oder bevorzugt als Doppelschneckenextruder (z. B. von Fa. Händle). Die Wahl des Durchmessers der Düsenbohrung ist vom Einzelfall abhänging und liegt typischerweise im Bereich von 0,7–4 mm.

[0065] Die austretenden Extrudate sind durch einen Nachbearbeitungsschritt auf die gewünschte Länge bzw. Partikelgröße zu zerkleinern. In vielen Fällen ist ein Längen/Durchmesser-Verhältnis von L/D = 1 gewünscht. Bei zylinderförmigen Granulaten liegt der Partikeldurchmesser zwischen 0,2 und 2 mm, bevorzugt zwischen 0,5 und 0,8 mm, die Teilchenlänge im Bereich von 0,5 bis 3,5 mm, idealerweise zwischen 0,9 und 2,5 mm. Die Längen bzw. Größeneinstellung der Granulate kann beispielsweise durch feststehende Abstreifermesser, rotierende Schnittmesser, Schnittdrähte oder -klingen erfolgen. Zum Abrunden der Schnittkanten kann das Granulat anschließend nochmals in einem Rondierer (z. B. von Fa. Glatt, Schlüter, Fuji-Paudal) verrundet werden.

[0066] Nach der Größeneinstellung der Granulate ist ein abschließender Verfestigungsschritt erforderlich bei dem das Lösemittel entfernt bzw. die Schmelze erstarrt wird. Üblicherweise wird dieser Schritt in einem Fließbett-Apparat durchgeführt, der je nach den Erfordernissen als Trockner oder Kühler betrieben wird. Anschließend wird durch Sieben der Grobkorn- und der Feinkornanteil abgetrennt. Der Grobkornanteil wird durch Vermahlen zerkleinert und ebenso wie der Feinkornanteil einem erneuten Granulierungsprozess zugeführt.

Kompaktierung

[0067] In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform werden die pulverförmigen Aktivsubstanzen gegebenenfalls mit weiteren vorzugsweise festen Additiven gemischt und diese Mischung kompaktiert, danach gemahlen und anschließend gegebenenfalls in einzelne Kornfraktionen gesiebt. Gegebenenfalls können der Mischung auch in gewissem Umfang (z. B. bis zu 10 Gew.-%) zusätzlich flüssige Additive zugesetzt werden. Beispiele für Kompaktierhilfsmittel sind Wasserglas, Polyethylenglykole, nichtionische Tenside, anionische Tenside, Polycarboxylatcopolymere, modifizierte und/oder unmodifizierte Cellulosen, Bentonite, Hectorite, Saponite und/oder andere Waschmittelinhaltsstoffe.

[0068] Die Kompaktierung wird vorzugsweise auf sog. Walzenkompaktoren (z. B. von Fa. Hosokawa-Bepex, Alexanderwerk, Köppern) durchgeführt. Durch die Wahl des Walzenprofils lassen sich einerseits stückige Pellets oder Briketts und andererseits Pressschülpen erzeugen. Während die stückigen Presslinge üblicherweise nur noch vom Feinanteil abgetrennt werden, müssen die Schülpen in einer Mühle auf die gewünschte Partikelgröße zerkleinert werden. Typischerweise kommen als Mühlentyp vorzugsweise schonende Mahlapparate, wie z. B. Sieb- und Hammermühlen (z. B. von Fa. Hosokawa-Alpine, Hosokawa-Bepex) oder Walzenstühle (z. B. von Fa. Bauermeister, Bühler) zum Einsatz.

[0069] Von dem so erzeugten Granulat wird durch Siebung der Feinkornanteil und gegebenenfalls der Grobkornanteil abgetrennt. Der Grobkornanteil wird erneut der Mühle zugeführt, der Feinkornanteil erneut der Kompaktierung zugeführt. Zur Klassierung der Granulate können gängige Siebmaschinen wie z. B. Taumelsieb- oder Vibrationssiebe (z. B. von Fa. Allgaier, Sweco, Vibra) zum Einsatz kommen.

Coating-Verfahren:

[0070] Die nach einem der zuvor beschriebenen Verfahren hergestellten Granulate werden im zweiten Schritt mit dem so genannten Aktivcoating versehen. Hierzu wird das Granulat in einem zusätzlichen Schritt nach an sich bekannten Verfahren mit einer filmbildenden Substanz umhüllt, wobei die Coatinghülle einen oder mehrere Bleichkatalysatoren sowie gegebenenfalls weitere Additive enthält.

[0071] Für eine gleichmäßige Verteilung in der Coatinghülle einerseits und eine bessere Verarbeitung andererseits, kann es sich als vorteilhaft erweisen, dass der Bleichkatalysator vor der Einarbeitung in das Coating zerkleinert wird. Die dabei einzustellende maximale Partikelgröße des gemahlenen Bleichkatalysators wird unter anderem von der Ausgangspartikelgröße des Bleichkatalysators, den Abmessungen der aufzubringenden Coatingschicht und den Prozessbedingungen des Coatingprozesses definiert. Typischerweise kann die maximale Partikelgröße des Bleichkatalysators auf < 100 µm, bevorzugt < 50 µm, begrenzt werden.

[0072] Sofern die Mahlung des Bleichkatalysators erforderlich ist, sind prinzipiell alle gängigen Mahlprinzipien und Mahlaggregate denkbar. Beispielsweise kann eine Prallzerkleinerung in einer Stiftmühle erfolgen. Letztendlich bestimmen vor allem die Mahleigenschaften des Bleichkatalysators, wie z. B. Sprödigkeit, und die gewünschte Mahlfeinheit die Mühlenauswahl.

[0073] Der aufbereitete Bleichkatalysator wird im nächsten Prozessschritt in die Coatingsubstanz eingearbeitet. Hierzu wird die Coatingflüssigkeit in einem Behälter vorgelegt und der Bleichkatalysator unter Rühren zugemischt. Je nach Fluidsystem sind bei eher niedrigviskosen Systemen Rührorgane zur Vermeidung der Feststoffsedimentation oder bei hochviskosen Systemen Mischer zum Einbringen von Scherenergie von Vorteil.

[0074] Wie bereits zuvor erwähnt sind die Coatingmaterialien in einer bevorzugten Ausführungsform der Erfindung ausgewählt aus Fettsäuren, Alkoholethoxylaten und Polymeren.

[0075] In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform der Erfindung sind die Coatingmaterialien ausgewählt aus filmbildenden Substanzen, wie Wachse, Silikone, Fettsäuren, Fettalkohole, Seifen, anionische Tenside, nichtionische Tenside, kationische Tenside, anionische und kationische Polymere, sowie Polyalkylenglykole. Bevorzugt werden Coatingsubstanzen mit einem Schmelzpunkt von 30–100°C verwendet. Beispiele hierfür sind: C_8-C_{31}-Fettsäuren, beispielsweise Laurin-, Myristin-, Stearinsäure; C_8-C_{31}-Fettalkohole; Polyethylenglykole mit einer Molmasse von 1.000 bis 50.000 g/mol; Fettalkoholpolyalkoxylate mit 1 bis 100 Mol EO (EO: Ethylenoxid-Einheit); Alkansulfonate, Alkylbenzolsulfonate, α-Olefinsulfonate, Alkylsulfate, Alkylethersulfate mit C_8-C_{31}-Kohlenwasserstoffresten, Polymere, beispielsweise Polyvinylalkohole, Wachse, beispielsweise Montanwachse, Paraffinwachse, Esterwachse, Polyolefinwachse, Silikone.

[0076] In der im Bereich von 30 bis 100°C erweichenden oder schmelzenden Coatingsubstanz können darüber hinaus weitere in diesem Bereich nicht erweichende oder schmelzende Substanzen in gelöster oder suspendierter Form vorliegen, beispielsweise Homo-, Co-, oder Propfencopolymerisate ungesättigter Carbonsäuren und/oder Sulfonsäuren sowie deren Alkalisalze, Celluloseether, Stärke, Stärkeether, Polyvinylpyrrolidon; ein- und mehrwertige Carbonsäuren, Hydroxycarbonsäuren oder Ethercarbonsäuren mit 3 bis 8 C-Atomen sowie deren Salze; Silikate, Carbonate, Bicarbonate, Sulfate, Phosphate, Phosphonate.

[0077] 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 Mischers 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 Mischverfahren über einen Granulatkühler oder einen Fließbettkühler abgekühlt werden. Sowohl beim Mischverfahren als auch beim Wirbelschichtverfahren kann die Coatingsubstanz über eine Einstoff- oder eine Zweistoffdüsvorrichtung aufgesprüht werden. Die fakultative 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.

[0078] Weiterhin lassen sich die Coatingmittel in Form von Lösungen oder Suspensionen auf das Primärpartikel auftragen, was im Prinzip mit den zuvor genannten Apparaten möglich ist. Vorzugsweise können hier Wirbelschicht-Apparate zum Einsatz kommen, da diese den Vorteil bieten, dass simultan Flüssigkeit eingesprüht und Feuchtigkeit abgetrocknet werden kann. Damit lässt sich häufig eine erhöhte Flexibilität im Verfahren und in der erzielbaren Produktqualität erzielen.

[0079] Kennzeichnend für die erfindungsgemäßen Co-Granulate ist in erster Linie ihre chemische Zusammensetzung. Gleichwohl hat es sich erwiesen, dass die Bleichwirkung dieser Co-Granulate auch über die Beeinflussung physikalischer Parameter wie beispielsweise der Teilchengröße, des Feinanteils sowie des Bleichkatalysatorgehalts ausgewählter Siebfraktionen vorteilhaft beeinflusst werden kann.

[0080] Bevorzugte erfindungsgemäße Co-Granulate sind aus diesem Grund dadurch gekennzeichnet, dass das Co-Granulat eine mittlere Teilchengröße zwischen 0,1 und 1,6 mm, vorzugsweise zwischen 0,2 und 1,2 mm und besonders bevorzugt zwischen 0,3 und 1,0 mm aufweist.

[0081] Die erfindungsgemäßen Co-Granulate eignen sich für den Einsatz in allen Wasch- oder Reinigungsmitteln, wobei sich ihr Einsatz in Mitteln für die maschinelle Reinigung von Geschirr als besonders vorteilhaft erwiesen hat.

[0082] Weiterer Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist daher die Verwendung eines erfindungsgemäßen Co-Granulats zur Herstellung von Wasch- und Reinigungsmitteln und vorzugsweise von Mitteln für die maschinelle Reinigung von Geschirr.

[0083] Weiterer Gegenstand der vorliegenden Erfindung sind auch Wasch- und Reinigungsmittel, vorzugsweise Mittel für die maschinelle Reinigung von Geschirr, enthaltend ein erfindungsgemäßes Co-Granulat.

[0084] Bevorzugte erfindungsgemäße Wasch- und Reinigungsmittel, insbesondere die Mittel für die maschinelle Reinigung von Geschirr, enthalten die erfindungsgemäßen Co-Granulate in Mengen zwischen 0,1 und 10 Gew.-%, vorzugsweise in Mengen zwischen 0,2 und 8 Gew.-% und besonders bevorzugt in Mengen zwischen 0,5 und 6 Gew.-%.

[0085] Die erfindungsgemäßen Wasch- und Reinigungsmittel, insbesondere die Mittel für die maschinelle Reinigung von Geschirr, die als Granulate, Pulver- oder tablettenförmige Feststoffe aber auch in flüssiger oder pastöser Form vorliegen können, können außer dem erfindungsgemäßen Co-Granulat im Prinzip alle bekannten und in derartigen Mitteln üblichen Inhaltsstoffe enthalten. Die erfindungsgemäßen Wasch- und Reinigungsmittel, insbesondere die Mittel für die maschinelle Reinigung von Geschirr, können insbesondere Buildersubstanzen, Persauerstoffverbindungen, Enzyme, Alkaliträger, oberflächenaktive Tenside, pH-Regulatoren, organische Lösungsmittel und weitere Hilfsstoffe, wie Glaskorrosionsinhibitoren, Silberkorrosionsinhibitoren und Schaumregulatoren enthalten.

[0086] Besonders bevorzugte Wasch- und Reinigungsmittel, insbesondere Mittel für die maschinelle Reinigung von Geschirr, enthalten

i) 15 bis 65 Gew.-%, vorzugsweise 20 bis 60 Gew.-%, einer wasserlöslichen Builderkomponente,

j) 5 bis 25 Gew.-%, vorzugsweise 8 bis 17 Gew.-%, einer Persauerstoffverbindung, und

k) 0,5 bis 6 Gew.-% eines erfindungsgemäßen Co-Granulates, jeweils bezogen auf das gesamte Mittel. Ein derartiges Mittel ist insbesondere niederalkalisch, das heißt seine 1-gewichtsprozentige Lösung weist einen pH-Wert von 8 bis 11,5 und vorzugsweise von 9 bis 11 auf.

Wasserlösliche Builderkomponente bzw. Buildersubstanzen

[0087] Als wasserlösliche Builderkomponenten in den erfindungsgemäßen Wasch- und Reinigungsmitteln, insbesondere den Mitteln für die maschinelle Reinigung von Geschirr, kommen prinzipiell alle in derartigen Mitteln üblicherweise eingesetzten Builder in Frage, zum Beispiel Alkaliphosphate, die in Form ihrer alkalischen, neutralen oder sauren Natrium- oder Kaliumsalze vorliegen können. Beispiele hierfür sind Trinatriumphosphat, Tetranatriumdiphosphat, Dinatriumdihydrogendiphosphat, Pentanatriumtriphosphat, sogenanntes Natriumhexametaphosphat sowie die entsprechenden Kaliumsalze beziehungsweise Gemische aus Natrium- und Kaliumsalzen. Ihre Mengen können im Bereich von bis zu etwa 60 Gew.-%, vorzugsweise von 5 bis 20 Gew.-%, bezogen auf das gesamte Mittel, liegen. Weitere mögliche wasserlösliche Builderkomponenten sind neben Polyphosphonaten und Phosphonatalkylcarboxylaten zum Beispiel organische Polymere nativen oder synthetischen Ursprungs vom Typ der Polycarboxylate, die insbesondere in Hartwasserregionen als Co-Builder wirken. In Betracht kommen beispielsweise Polyacrylsäuren und Copolymere aus Maleinsäureanhydrid und Acrylsäure sowie die Natriumsalze dieser Polymersäuren. Handelsübliche Produkte sind zum Beispiel Sokalan™ CP 5, CP 10 und PA 30 der Firma BASF. Zu den als Co-Builder brauchbaren Polymeren nativen Ursprungs gehören beispielsweise oxidierte Stärke und Polyaminosäuren wie Polyglutaminsäure oder Polyasparaginsäure. Weitere mögliche wasserlösliche Builderkomponenten sind natürlich vorkommende Hydroxycarbonsäuren wie zum Beispiel Mono-, Dihydroxybernsteinsäure, alpha-Hydroxypropionsäure und Gluconsäure. Zu den bevorzugten organischen wasserlöslichen Builderkomponenten gehören die Salze der Citronensäure, insbesondere Natriumcitrat. Als Natriumcitrat kommen wasserfreies Trinatriumcitrat und vorzugsweise Trinatriumcitratdihydrat in Betracht. Trinatriumcitratdihydrat kann als fein- oder grobkristallines Pulver eingesetzt werden. In Abhängigkeit vom letztlich in den erfindungsgemäßen Wasch- und Reinigungsmitteln, insbesondere den Mitteln für die maschinelle Reinigung von Geschirr, eingestellten pH-Wert können auch die zu den genannten Co-Builder-Salzen korrespondierenden Säuren vorliegen.

Persauerstoffverbindungen

[0088] Bevorzugte Persauerstoffverbindungen sind Perborate und Percarbonate, insbesondere die entsprechenden Natriumsalze dieser Verbindungen.

Enzyme

[0089] Zu den in erfindungsgemäßen Wasch- und Reinigungsmitteln, insbesondere den Mitteln für die maschinelle Reinigung von Geschirr, gegebenenfalls enthaltenen Enzymen gehören Proteasen, Amylasen, Pullulanasen, Cutinasen und/oder Lipasen, beispielsweise Proteasen wie BLAP™, Optimase™, Opticlean™, Maxacal™ Maxapem™, Durazym™, Purafect™ OxP, Esperase™ und/oder Savinase™, Amylasen wie Termamyl™, Amylase-LT™, Maxamyl™, Duramyl™ und/oder Lipasen wie Lipolase™, Lipomax™, Lumafast™ und/oder Lipozym™. Die verwendeten Enzyme können an Trägerstoffen adsorbiert und/oder in Hüllsubstanzen eingebettet sein, um sie gegen vorzeitige Inaktivierung zu schützen. Sie sind in den erfindungsgemäßen Wasch- und Reinigungsmitteln, insbesondere den Mitteln für die maschinelle Reinigung von Geschirr, vorzugsweise in Mengen bis zu 10 Gew.-% und besonders bevorzugt in Mengen von 0,05 bis 5 Gew.-%, enthalten, wobei insbesondere bevorzugt gegen oxidativen Abbau stabilisierte Enzyme eingesetzt werden.

Alkaliträger

[0090] Vorzugsweise enthalten die erfindungsgemäßen Wasch- und Reinigungsmittel, insbesondere die Mittel für die maschinelle Reinigung von Geschirr, die üblichen Alkaliträger wie zum Beispiel Alkalisilikate, Alkalicarbonate und/oder Alkalihydrogencarbonate. Zu den üblicherweise eingesetzten Alkaliträgern zählen Carbonate, Hydrogencarbonate und Alkalisilikate mit einem Molverhältnis SiO_2/M_2O (M = Alkaliatom) von 1:1 bis 2,5:1. Alkalisilikate können dabei in Mengen von bis zu 40 Gew.-%, insbesondere von 3 bis 30 Gew.-%, bezogen auf das gesamte Mittel, enthalten sein. Das in den erfindungsgemäßen Wasch- und Reinigungsmitteln, insbesondere in den Mitteln für die maschinelle Reinigung von Geschirr, bevorzugt eingesetzte Alkaliträgersys-

tem ist ein Gemisch aus Carbonat und Hydrogencarbonat, vorzugsweise Natriumcarbonat und -hydrogencarbonat, das in einer Menge von bis zu 50 Gew.-% und vorzugsweise von 5 bis 40 Gew.-% enthalten sein kann.

[0091] In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform der Erfindung sind in den erfindungsgemäßen Wasch- und Reinigungsmitteln, insbesondere den Mitteln für die maschinelle Reinigung von Geschirr, 20 bis 60 Gew.-% wasserlöslicher organischer Builder, insbesondere Alkalicitrat, 3 bis 20 Gew.-% Alkalicarbonat und 3 bis 40 Gew.-% Alkalidisilikat enthalten.

Tenside

[0092] Den erfindungsgemäßen Wasch- und Reinigungsmitteln, insbesondere den Mitteln für die maschinelle Reinigung von Geschirr, können gegebenenfalls auch Tenside, insbesondere Aniontenside, zwitterionische Tenside und vorzugsweise schwach schäumende nichtionische Tenside zugesetzt werden, die der besseren Ablösung fetthaltiger Anschmutzungen, als Netzmittel und gegebenenfalls im Rahmen der Herstellung dieser Mittel als Granulierhilfsmittel dienen. Ihre Menge kann bis zu 20 Gew.-%, vorzugsweise bis zu 10 Gew.-% betragen und liegt besonders bevorzugt im Bereich von 0,5 bis 5 Gew.-%. Üblicherweise werden insbesondere in den Mitteln für die maschinelle Reinigung von Geschirr extrem schaumarme Verbindungen eingesetzt. Hierzu zählen vorzugsweise C_{12}-C_{18}-Alkylpolyethylenglykol-polypropylenglykolether mit jeweils bis zu 8 Mol Ethylenoxid- und Propylenoxideinheiten im Molekül. Man kann aber auch andere bekannt schaumarme nichtionische Tenside verwenden, wie zum Beispiel C_{12}-C_{18}-Alkylpolyethylenglykol-polybutylenglykolether mit jeweils bis zu 8 Mol Ethylenoxid- und Butylenoxideinheiten im Molekül, endgruppenverschlossene Alkylpolyalkylenglykolmischether sowie die zwar schäumenden, aber ökologisch attraktiven C_8-C_{14}-Alkylpolyglucoside mit einem Polymerisierungsgrad von etwa 1 bis 4 und/oder C_{12}-C_{14}-Alkylpolyethylenglykole mit 3 bis 8 Ethylenoxideinheiten im Molekül. Ebenfalls geeignet sind Tenside aus der Familie der Glucamide wie zum Beispiel Alkyl-N-Methyl-Glucamide, in denen der Alkylteil bevorzugt aus einem Fettalkohol mit der C-Kettenlänge C_6-C_{14} stammt. Es ist teilweise vorteilhaft, wenn die beschriebenen Tenside als Gemische eingesetzt werden, zum Beispiel die Kombination Alkylpolyglykosid mit Fettalkoholethoxylaten oder Glucamid mit Alkylpolyglykosiden. Auch die Anwesenheit von Aminoxiden, Betainen und ethoxlierten Alkylaminen ist möglich.

pH-Regulatoren

[0093] Zur Einstellung eines gewünschten, sich durch die Mischung der übrigen Komponenten nicht von selbst ergebenden pH-Werts können die erfindungsgemäßen Wasch- und Reinigungsmittel, insbesondere die Mittel für die maschinelle Reinigung von Geschirr, system- und umweltverträgliche Säuren, insbesondere Citronensäure, Essigsäure, Weinsäure, Apfelsäure, Milchsäure, Glykolsäure, Bernsteinsäure, Glutarsäure und/oder Adipinsäure, aber auch Mineralsäuren, insbesondere Schwefelsäure oder Alkalihydrogensulfate, oder Basen, insbesondere Ammonium- oder Alkalihydroxide, enthalten. Derartige pH-Regulatoren sind in den erfindungsgemäßen Wasch- und Reinigungsmitteln, insbesondere den Mitteln für die maschinelle Reinigung von Geschirr, vorzugsweise nicht über 10 Gew.-% und besonders bevorzugt von 0,5 bis 6 Gew.-% enthalten.

Organische Lösungsmittel

[0094] Zu den in den erfindungsgemäßen Wasch- und Reinigungsmitteln, insbesondere den Mitteln für die maschinelle Reinigung von Geschirr, insbesondere wenn sie in flüssiger oder pastöser Form vorliegen, verwendbaren organischen Lösungsmitteln gehören Alkohole mit 1 bis 4 C-Atomen, insbesondere Methanol, Ethanol, Isopropanol und tert.-Butanol, Diole mit 2 bis 4 C-Atomen, insbesondere Ethylenglykol und Propylenglykol, sowie deren Gemische und die aus den genannten Verbindungsklassen ableitbaren Ether. Derartige wassermischbare Lösungsmittel sind in den erfindungsgemäßen Wasch- und Reinigungsmitteln, insbesondere in den Mitteln für die maschinelle Reinigung von Geschirr, vorzugsweise in einer Menge nicht über 20 Gew.-% und besonders bevorzugt von 1 bis 15 Gew.-% vorhanden.

Glaskorrosionsinhibitoren

[0095] Um Glaskorrosion während des Spülganges zu verhindern, können in den erfindungsgemäßen Wasch- und Reinigungsmitteln, insbesondere den Mitteln für die maschinelle Reinigung von Geschirr, entsprechende Inhibitoren eingesetzt werden. Besonders vorteilhaft sind hier kristalline schichtförmige Silikate und/oder Zinksalze. Die kristallinen schichtförmigen Silikate werden beispielsweise von der Fa. Clariant unter dem Handelsnamen Na-SKS vertrieben, z. B. Na-SKS-1 ($Na_2Si_{22}O_{45}\cdot xH_2O$, Kenyait), Na-SKS-2 ($Na_2Si_{14}O_{29}\cdot xH_2O$, Magadiit), Na-SKS-3 ($Na_2Si_8O_{17}\cdot xH_2O$) oder Na-SKS-4 ($Na_2Si_4O_9\cdot xH_2O$, Makatit). Von diesen eignen sich vor allem Na-SKS-5 (alpha-$Na_2Si_2O_5$), Na-SKS-7 (beta-$Na_2Si_2O_5$, Natrosilit), Na-SKS-9

($NaHSi_2O_5 \cdot H_2O$), Na-SKS-10 ($NaHSi_2O_5 \cdot 3H_2O$, Kanemit), Na-SKS-11 (t-$Na_2Si_2O_5$) und Na-SKS-13 ($NaHSi_2O_5$), insbesondere aber Na-SKS-6 (delta-$Na_2Si_2O_5$). Einen Überblick über kristalline Schichtsilikate findet sich z. B. in dem in "Seifen-Öle-Fette-Wachse, 116 Jahrgang, Nr. 20/1990", auf den Seiten 805–808 veröffentlichten Artikel.

[0096] In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform der Erfindung weisen die erfindungsgemäßen Wasch- und Reinigungsmittel, insbesondere die Mittel für die maschinelle Reinigung von Geschirr, eine Menge des kristallinen schichtförmigen Silikats von vorzugsweise 0,1 bis 20 Gew.-%, besonders bevorzugt 0,2 bis 15 Gew.-% und insbesondere bevorzugt 0,4 bis 10 Gew.-%, jeweils bezogen auf das Gesamtgewicht dieser Mittel, auf.

[0097] Zur Unterdrückung der Glaskorrosion können erfindungsgemäße Wasch- und Reinigungsmittel, insbesondere die Mittel für die maschinelle Reinigung von Geschirr, mindestens ein Zink- oder Wismutsalz enthalten, vorzugsweise ausgewählt aus der Gruppe der organischen Zinksalze, besonders bevorzugt ausgewählt aus der Gruppe der löslichen organischen Zinksalze, insbesondere bevorzugt ausgewählt aus der Gruppe der löslichen Zinksalze monomerer oder polymerer organischer Säuren und außerordentlich bevorzugt ausgewählt aus der Gruppe Zinkacetat, Zinkacetylacetonat, Zinkbenzoat, Zinkformiat, Zinklactat, Zinkgluconat, Zinkoxalat, Zinkricinoleat, Zinkabetat, Zinkvalerat und Zink-p-toluolsulfonat. Alternativ oder in Kombination mit diesen Zinksalzen können Wismutsalze wie z. B. Wismutacetate engesetzt werden.

[0098] Als bevorzugt gelten im Rahmen der vorliegenden Erfindung dabei erfindungsgemäße Wasch- und Reinigungsmittel, insbesondere Mittel für die maschinelle Reinigung von Geschirr, bei denen die Menge des Zinksalzes bezogen auf das Gesamtgewicht dieses Mittels 0,1 bis 10 Gew.-%, vorzugsweise 0,2 bis 7 Gew.-% und besonders bevorzugt 0,4 bis 4 Gew.-% beträgt und zwar unabhängig davon, welche Zinksalze eingesetzt werden, insbesondere also unabhängig davon, ob organische oder anorganische Zinksalze, lösliche oder nicht lösliche Zinksalze oder deren Mischungen eingesetzt werden.

Silberkorrosionsinhibitoren

[0099] Um einen Silberkorrosionsschutz zu bewirken, können in erfindungsgemäßen Wasch- und Reinigungsmitteln, insbesondere den Mitteln für die maschinelle Reinigung von Geschirr, Silberkorrosionsinhibitoren eingesetzt werden. Bevorzugte Silberkorrosionsinhibitoren sind organische Sulfide wie Cystin und Cystein, zwei- oder dreiwertige Phenole, gegebenenfalls alkyl- oder arylsubstituierte Triazole wie Benzotriazol, Isocyanursäure, Titan-, Zirkonium-, Hafnium-, Cobalt- oder Cersalze und/oder -komplexe, in denen die genannten Metalle je nach Metall in einer der Oxidationsstufen II, III, IV, V oder VI vorliegen.

Schaumregulatoren

[0100] Sofern die erfindungsgemäßen Wasch- und Reinigungsmittel, insbesondere die Mittel für die maschinelle Reinigung von Geschirr, zum Beispiel bei Anwesenheit von Aniontensiden, bei der Anwendung zu stark schäumen, können ihnen noch bis zu 6 Gew.-%, vorzugsweise etwa 0,5 bis 4 Gew.-% einer schaumdrückenden Verbindung, vorzugsweise aus der Gruppe der Silikonöle, Gemische aus Silikonöl und hydrophobierter Kieselsäure, Paraffine, Paraffin-Alkohol-Kombinationen, hydrophobierter Kieselsäure, der Bisfettsäureamide, und sonstiger weiterer bekannter im Handel erhältliche Entschäumer zugesetzt werden.

[0101] Die erfindungsgemäßen Wasch- und Reinigungsmittel, insbesondere die Mittel für die maschinelle Reinigung von Geschirr, können als weitere Inhaltsstoffe beispielsweise aus dem Stand der Technik für derartige Mittel bekannte Sequestrierungsmittel, Elektrolyle, zusätzliche Persauerstoff-Aktivatoren, Farbstoffe oder Duftstoffe wie zum Beispiel Parfümöle enthalten.

Herstellung der erfindungsgemäßen Wasch- und Reinigungsmittel

[0102] Die Herstellung der erfindungsgemäßen festen Wasch- und Reinigungsmittel, insbesondere Mittel für die maschinelle Reinigung von Geschirr, bietet keine Schwierigkeiten und kann in im Prinzip bekannter Weise, zum Beispiel durch Sprühtrocknen oder Granulation, erfolgen, wobei Persauerstoffverbindung und erfindungsgemäßes Co-Granulat gegebenenfalls später getrennt zugesetzt werden.

[0103] Erfindungsgemäße Wasch- und Reinigungsmittel in Form wässriger oder sonstige übliche Lösungsmittel enthaltender Lösungen, insbesondere entsprechende Mittel für die maschinelle Reinigung von Geschirr, werden besonders vorteilhaft durch einfaches Mischen der Inhaltsstoffe, die in Substanz oder als Lösung in

einen automatischen Mischer gegeben werden können, hergestellt.

[0104] Die erfindungsgemäßen Wasch- und Reinigungsmittel, insbesondere Mittel für die maschinelle Reinigung von Geschirr, liegen vorzugsweise als pulverförmige, granulare oder tablettenförmige Präparate vor, die in an sich bekannter Weise, beispielsweise durch Mischen, Granulieren, Walzenkompaktieren und/oder durch Sprühtrocknung der thermisch belastbaren Komponenten und Zumischen der empfindlicheren Komponenten, zu denen insbesondere Enzyme, Bleichmittel und der Bleichkatalysator zu rechnen sind, hergestellt werden können.

[0105] Zur Herstellung von erfindungsgemäßen Wasch- und Reinigungsmitteln, insbesondere Mitteln für die maschinelle Reinigung von Geschirr, in Tablettenform geht man vorzugsweise derart vor, dass man alle Bestandteile in einem Mischer miteinander vermischt und das Gemisch mittels herkömmlicher Tablettenpressen, beispielsweise Exzenterpressen oder Rundläuferpressen, mit Pressdrucken im Bereich von $200 \cdot 10^5$ bis $1500 \cdot 10^5$ Pa verpresst.

[0106] Man erhält so problemlos bruchfeste und dennoch unter Anwendungsbedingungen ausreichend schnell lösliche Tabletten mit Biegefestigkeiten von normalerweise über 150 N. Vorzugsweise weist eine derart hergestellte Tablette ein Gewicht von 15 bis 40 g, insbesondere von 20 bis 30 g auf, bei einem Durchmesser von 35 bis 40 mm.

[0107] Die Herstellung erfindungsgemäßer Wasch- und Reinigungsmittel in Form von nicht staubenden, lagerstabil nieselfähigen Pulvern und/oder Granulaten mit hohen Schüttdichten im Bereich von 800 bis 1.000 g/l, insbesondere entsprechender erfindungsgemäßer Mittel für die maschinelle Reinigung von Geschirr, kann dadurch erfolgen, dass man in einer ersten Verfahrensteilstufe die Builder-Komponenten mit wenigstens einem Anteil flüssiger Mischungskomponenten unter Erhöhung der Schüttdichte dieses Vorgemisches vermischt und nachfolgend – gewünschtenfalls nach einer Zwischentrocknung – die weiteren Bestandteile des Mittels, darunter das erfindungsgemäße Co-Granulat, mit dem so gewonnenen Vorgemisch vereinigt.

[0108] Erfindungsgemäße Mittel für die maschinelle Reinigung von Geschirr können sowohl in Haushaltsgeschirrspülmaschinen wie in gewerblichen Spülmaschinen eingesetzt werden. Die Zugabe erfolgt von Hand oder mittels geeigneter Dosiervorrichtungen. Die Anwendungskonzentrationen in der Reinigungsflotte betragen in der Regel etwa 1 bis 8 g/l, vorzugsweise 2 bis 5 g/l.

[0109] Ein maschinelles Spülprogramm wird im Allgemeinen durch einige auf den Reinigungsgang folgende Zwischenspülgänge mit klarem Wasser und einem Klarspülgang mit einem gebräuchlichen Klarspülmittel ergänzt und beendet. Nach dem Trocknen erhält man beim Einsatz erfindungsgemäßer Mittel ein völlig sauberes und in hygienischer Hinsicht einwandfreies Geschirr.

Beispiele

[0110] Im Folgenden bedeuten %-Angaben Gewichtsprozent (Gew.-%), sofern nicht explizit anders angegeben. Bezüglich der angegebenen relativen Luftfeuchten haben die %-Angaben die übliche Bedeutung.

[0111] Der technisch verfügbare Bleichaktivator TAED (Tetraacetylethylendiamin) wurde von Clariant in Pulverform bezogen, die Mangansalze wurden von Sigma-Aldrich bezogen und die verwendeten Metallkomplexe wurden gemäß Literatur hergestellt.

Beispiel 1: Herstellung von erfindungsgemäßen Co-Granulaten mit Aktivcoating

[0112] Hierbei handelt es sich um Co-Granulate-enthaltend TAED und einen Bleichkatalysator, wie z. B. Mn(II)-sulfat, der speziell als Aktivcoating aufgebracht ist. Zusätzlich enthalten die Co-Granulate die erforderlichen Granulierhilfsmittel, wie Bindemittel und Coatingsubstanz, gegebenenfalls aber auch weitere Additive wie z. B. Stabilisatoren.

[0113] Zur Vorbereitung des Aktivcoatings wird Stearinsäure als Hüllsubstanz bzw. Coatingmittel bei T = 95°C in einem Rührbehälter vorgelegt und aufgeschmolzen. In die gerührte Schmelze wird der Bleichkatalysator eingetragen Lind gleichmäßig verteilt. Der Bleichkatalysator wurde zuvor in einer Labormühle zerkleinert.

[0114] Als Basisgranulat für das Aktivcoating wird ein TAED-Granulat (Peractive CB – Handelsprodukt der Fa. Clariant enthaltend Bentonit) in einem Labormischer vorgelegt. Das Granulat wird unter moderatem Rühren

auf die erforderliche Starttemperatur von T > 70°C erwärmt. Bei etwas erhöhter Rührgeschwindigkeit wird die Schmelzemischung mit dem Bleichkatalysator gleichmäßig und langsam zudosiert, so dass die Mischung gleichmäßig auf den Basisgranulaten verteilt wird und ein übermäßiges Aufgranulieren vermieden wird. Nach dem Aufbringen der Sollmenge der Schmelzemischung wird das gecoatete Granulat kurz nachgemischt aus dem Mischer entleert und abgekühlt. Anschließend wird das Produkt zur Abtrennung von Grob- und Feinanteilen von 200–1.600 µm abgesiebt.

[0115] Im Fall des erfindungsgemäßen Co-Granulats A werden anstelle der Verwendung von Peractive CB zunächst TAED, Bentonit und Oxalsäure gemischt, anschließend granuliert und die erhaltenen Granulate gecoatet.

[0116] Die Tabelle 1 zeigt eine Übersicht der hergestellten erfindungsgemäßen Co-Granulate mit Aktivcoating, die für weitere Untersuchungen bereitgestellt wurden.

Tabelle 1: erfindungsgemäße Co-Granulate mit Aktivcoating

Beispiel Co-Granulat		A	B	C	D
Substanzen					
Bleichaktivator		TAED	TAED	TAED	TAED
Bleichkatalysator		Mn(II)-Sulfat	Mn(II)-Sulfat	Komplex 1	Komplex 2
Bleichaktivator:Bleichkatalysator		8.3:1	7.7:1	11.5:1	11.5:1
Bindemittel		Bentonit	Bentonit	Bentonit	Bentonit
Organische Säure		Oxalsäure	-	-	-
Coatingmittel		Stearinsäure	Stearinsäure	Stearinsäure	Stearinsäure
Farbstoff im Coating		-	-	-	rot
Zusammensetzung					
Bleichaktivator	%	70,08 [K; 84,3]	74,32 [K; 92,0]	75,18 [K; 90,8]	74,88 [K; 91,2]
Bleichkatalysator	%	8,41 [H; 50,0]	9,61 [H; 50,0]	6,54 [H; 38,0]	6,51 [H; 36,4]
Bindemittel	%	6,09 [K; 7,3]	6,46 [K; 8,0]	7,62 [K; 9,2]	7,26 [K; 8,8]
Organische Säure	%	7,01 [K; 8,4]	-	-	-
Coatingmittel	%	8,41 [H; 50,0]	9,61 [H; 50,0]	10,66 [H; 62,0]	11,05 [H; 61,9]
Farbstoff	%	-	-	-	0,30 [H; 1,7]
Kern:Hülle [Gewichtsverhältnis]		83,2:16,8	80,8:19,2	82,8:17,2	82,1:17,9

TAED Tetraacetylethylendiamin
Komplex 1 $[Mn^{IV}2(\mu\text{-}O)_3(Me\text{-}TACN)_2](PF_6)_2$, hergestellt gemäß EP 0 458 397
Komplex 2 1,8-Diethyl-1,4,8,11-Tetraazacyclotetradecan-mangan(II)chlorid, hergestellt nach EP 1 557 457

[0117] In Tabelle 1 ist sowohl die Menge der Inhaltsstoffe bezogen auf das gesamte erfindungsgemäße Co-Granulat in Gew.-% angegeben, als auch die Menge der jeweiligen Inhaltsstoffe in Gew.-% entweder bezogen auf den gesamten Granulatkern oder auf die gesamte Hüll- oder Coatingschicht, je nachdem, in welchem Teil des erfindungsgemäßen Co-Granulats der entsprechende Inhaltsstoff enthalten ist. Dabei bedeutet beispielsweise die Angabe ”[K; 84,3]” für den Bleichaktivator des Co-Granulats A, dass der Bleichaktivator im Granulatkern enthalten ist und seine Menge – nur bezogen auf die Gesamtmasse des Granulatkerns – 84,3 Gew.-% ist. Dementsprechend bedeutet beispielsweise die Angabe ”[H; 50,0]” für den Bleichkatalysator des Co-Granulats A, dass der Bleichkatalysator in der Hüll- bzw. Coatingschicht enthalten ist und seine Menge – nur bezogen auf die Gesamtmasse der Hüll- bzw. Coatingschicht – 50,0 Gew.-% ist.

Beispiel 2: Hygroskopizitätstest – physikalische Stabilität

[0118] Zur Überprüfung der physikalischen Stabilität der erfindungsgemäßen Co-Granulate wird das hygros-

kopische Verhalten bei erhöhter relativer Luftfeuchte geprüft. Dazu werden die Co-Granulate über mehrere Stunden offen bei einer relativen Luftfeuchte von 65% und Raumtemperatur gelagert. Über den Versuchszeitraum wird die Feuchtigkeitsaufnahme über eine Waage registriert und die äußere Veränderung der Probe beobachtet. Nach Abschluss des Lagerversuchs wird neben der Gewichtszunahme auch die Rieselfähigkeit bzw. der Grad der Verbackung anhand von Noten beurteilt (Note 1: sehr gut, frei rieselfähig bis Note 6: völlig verbacken, nicht mehr rieselfähig).

[0119] Die Tabelle 2 zeigt die Ergebnisse des Hygroskopizitätstests für die zuvor beschriebenen Co-Granulate.

Tabelle 2: Hygroskopizitätstest

Hygroskopizität – 65% rH					
Beispiel Co-Granulat		A	B	C	D
Feuchtigkeitsaufnahme	%	1,5	1,8	3,3	2,5
Note (Rieselfähigkeit)		1	1	1	1
Bewertung Granulat		sehr gut	sehr gut	sehr gut	sehr gut

rH: relative Luftfeuchte

[0120] Die Ergebnisse zeigen, dass die erfindungsgemäßen Co-Granulate trotz einer erkennbaren Feuchtigkeitsaufnahme von > 1,5% rieselfähig bleiben und unter Einwirkung einer erhöhten Luftfeuchte nicht verbacken.

Beispiel 3: Lagerversuche in Basis-Waschpulver – chemische Lagerstabilität

[0121] Zur Überprüfung der physikalischen Stabilität der erfindungsgemäßen Co-Granulate wird das Lagerverhalten in einer typischen Waschpulverformulierung untersucht. Hierzu werden die gecoateten Co-Granulate in IEC-A Basiswaschpulver eingearbeitet, so dass die fertige Formulierung 5% erfindungsgemäßes Co-Granulat enthält. Die Mischungen werden anschließend bei Raumklima und verschärften Klimabedingungen (T = 40°C, 75% relative Luftfeuchte) über mehrere Tage gelagert. In regelmäßigen Abständen werden die Proben hinsichtlich der Verfärbung der Co-Granulate beurteilt und mit Noten bewertet (Note 1: sehr gut, keine Verfärbung bis Note 6: starke Verfärbung, sehr dunkle Farbe).

[0122] Die Tabelle 3 zeigt die Ergebnisse des Lagerversuchs in Basis-Waschpulver für die zuvor beschriebenen Co-Granulate.

Tabelle 3: Lagerversuch in Basis-Waschpulver

Lagerstabilität in Basiswaschpulver IEC-A				
Beispiel Co-Granulat	A	B	C	D
Lagerdauer Raumklima [Tage]	20	20	13	13
Note (Verfärbung)	2	1	1	2
Bewertung Probe	gut	sehr gut	sehr gut	gut
Lagerdauer 40°C, 75% rH [Tage]	20	20	13	13
Note (Verfärbung)	2	2	3	3
Bewertung Probe	gut	gut	akzeptabel	akzeptabel

rH: relative Luftfeuchte

[0123] Die Ergebnisse zeigen, dass alle untersuchten erfindungsgemäßen Co-Granulate sowohl bei Raumklima als auch unter verschärften Klimabedingungen eine gute bis sehr gute Lagerstabilität aufweisen. Das Aktivcoating bietet daher auch den Vorteil einer erhöhten Lagerstabilität, so dass eine Beeinträchtigung durch eine negative Farbveränderung der erfindungsgemäßen Co-Granulate vermieden werden konnte.

ZITATE ENTHALTEN IN DER BESCHREIBUNG

Diese Liste der vom Anmelder aufgeführten Dokumente wurde automatisiert erzeugt und ist ausschließlich zur besseren Information des Lesers aufgenommen. Die Liste ist nicht Bestandteil der deutschen Patent- bzw. Gebrauchsmusteranmeldung. Das DPMA übernimmt keinerlei Haftung für etwaige Fehler oder Auslassungen.

Zitierte Patentliteratur

- EP 0458397 **[0003, 0030, 0116]**
- EP 0458398 **[0003, 0030]**
- EP 0530870 **[0003]**
- EP 0544440 **[0004]**
- WO 95/06710 **[0004]**
- WO 2008/069935 **[0004]**
- EP 0616029 **[0005]**
- EP 1499702 **[0007]**
- EP 0549272 **[0030]**
- WO 96/06154 **[0030]**
- WO 96/06157 **[0030]**
- WO 2006/125517 **[0030]**
- EP 1445305 **[0030]**
- EP 1520910 **[0030]**
- EP 1557457 **[0030, 0116]**

Zitierte Nicht-Patentliteratur

- ”Seifen-Öle-Fette-Wachse, 116 Jahrgang, Nr. 20/1990”, auf den Seiten 805–808 **[0095]**

Patentansprüche

1. Co-Granulat enthaltend einen Granulatkern und eine den Granulatkern umgebende Hüll- oder Coatingschicht, **dadurch gekennzeichnet**, dass der Granulatkern
a) einen oder mehrere Bleichaktivatoren,
a2) 0–20 Gew.-% der Gesamtmenge eines oder mehrerer im Co-Granulat enthaltener Bleichkatalysatoren und
c) ein oder mehrere Bindemittel enthält und die Hüll- oder Coatingschicht
d) 80–100 Gew.-% der Gesamtmenge des einen oder der mehreren im Co-Granulat enthaltenen Bleichkatalysatoren und
e) ein oder mehrere Coatingmittel
enthält.

2. Co-Granulat nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass der Granulatkern
a) 1 bis 99 Gew.-% eines oder mehrerer Bleichaktivatoren und
c) 0,9 bis 30 Gew.-% eines oder mehrerer Bindemittel
enthält und die Hüll- oder Coatingschicht
d) 1 bis 99 Gew.-% eines oder mehrerer Bleichkatalysatoren und
e) 1 bis 99 Gew.-% eines oder mehrerer Coatingmittel
enthält.

3. Co-Granulat nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass der Granulatkern
a) 50 bis 95 Gew.-% eines oder mehrerer Bleichaktivatoren und
c) 4,9 bis 20 Gew.-% eines oder mehrerer Bindemittel
enthält und die Hüll- oder Coatingschicht
d) 2 bis 60 Gew.-% eines oder mehrerer Bleichkatalysatoren und
e) 40 bis 98 Gew.-% eines oder mehrerer Coatingmittel
enthält.

4. Co-Granulat nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, dass der Granulatkern 0 Gew.-% der Gesamtmenge des einen oder der mehreren im Co-Granulat enthaltenen Bleichkatalysatoren und die Hüll- oder Coatingschicht 100 Gew.-% der Gesamtmenge des einen oder der mehreren im Co-Granulat enthaltenen Bleichkatalysatoren enthält.

5. Co-Granulat nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, dass das Gewichts-Verhältnis von Granulatkern zu Hüll- oder Coatingschicht von 95:5 bis 50:50 beträgt.

6. Co-Granulat nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, dass das Gewichts-Verhältnis von Granulatkern zu Hüll- oder Coatingschicht von 90:10 bis 60:40 beträgt.

7. Co-Granulat nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, dass der eine oder die mehreren Bleichaktivatoren ausgewählt sind aus Tetraacetylethylendiamin und Decanoyloxibenzoesäure.

8. Co-Granulat nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, dass der eine oder die mehreren Bleichkatalysatoren ausgewählt sind aus Mangansalzen und Mangankomplexen.

9. Co-Granulat nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, dass das eine oder die mehreren Bindemittel ausgewählt sind aus Fettsäuren, Alkoholethoxylaten, Polymeren und natürlichen Tonmineralien und vorzugsweise aus natürlichen Tonmineralien ausgewählt sind.

10. Co-Granulat nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 9, dadurch gekennzeichnet, dass die Coatingmaterialien ausgewählt sind aus Fettsäuren, Alkoholethoxylaten und Polymeren und vorzugsweise aus Fettsäuren ausgewählt sind.

11. Verwendung eines oder mehrerer Co-Granulate nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 10 zur Herstellung von Wasch- und Reinigungsmitteln und vorzugsweise von Mitteln für die maschinelle Reinigung von Geschirr.

Es folgt kein Blatt Zeichnungen