



Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets



(11) **EP 1 120 456 A1**

(12) **EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG**

(43) Veröffentlichungstag:
01.08.2001 Patentblatt 2001/31

(51) Int Cl.7: **C11D 1/34**

(21) Anmeldenummer: **01100808.3**

(22) Anmeldetag: **15.01.2001**

(84) Benannte Vertragsstaaten:
**AT BE CH CY DE DK ES FI FR GB GR IE IT LI LU
MC NL PT SE TR**
Benannte Erstreckungsstaaten:
AL LT LV MK RO SI

(30) Priorität: **22.01.2000 DE 10002709**

(71) Anmelder: **Cognis Deutschland GmbH
40589 Düsseldorf (DE)**

(72) Erfinder:
• **Schwerin, Albrecht, Dr.
40217 Düsseldorf (DE)**
• **Bigorra Llosas, Joaquin, Dr.
08203 Sabadell (ES)**
• **Eskuchen, Rainer, Dr.
40764 Langenfeld (DE)**

(54) **Verfahren zur Herstellung von Alkyl- und/oder Alkenylphosphat-Granulaten**

(57) Vorgeschlagen wird ein Verfahren zur Herstellung von wasser- und staubarmen Alkyl- und/oder Alkenylphosphatgranulaten mit hohem Schüttgewicht, bei dem man wäßrige Pasten von Alkyl- und/oder Alkenylp-

hosphatsalzen mit einem Feststoffgehalt von mindestens 20 Gew.-% in der Wirbelschicht oder in der dünnen Schicht bis auf einen Restwassergehalt unterhalb von 2,5 Gew.-% gleichzeitig trocknet und in stückige Form bringt.

EP 1 120 456 A1

Beschreibung**Gebiet der Erfindung**

5 **[0001]** Die Erfindung befindet sich auf dem Gebiet der Waschmitteltenside und betrifft ein neues Verfahren zur Herstellung bestimmter anionischer Tenside in granularer Form.

Stand der Technik

10 **[0002]** Alk(en)ylphosphate, die auch zutreffend schlicht als Phosphorsäureester bezeichnet werden, zeichnen sich durch ausgezeichnete Detergenseigenschaften und hohe ökotoxikologische Verträglichkeit aus. Aus diesem Grund gewinnen diese anionischen Tenside in zunehmendem Maße an Bedeutung. Neben einem Einsatz in flüssigen Formulierungen, wie beispielsweise Geschirrspülmitteln oder Haarshampoos, besteht inzwischen auch ein Marktbedürfnis nach festen, wasserfreien Anbietungsformen, die sich beispielsweise auch in Pulverwaschmittel, Zahncremes oder

15 Syndetseifen einarbeiten lassen.

[0003] Die Trocknung flüssiger Tensidzubereitungen erfolgt großtechnisch in der Regel durch konventionelle Sprühtrocknung, bei der man die wäßrige Tensidpaste am Kopf eines Turmes in Form feiner Tröpfchen versprüht, denen heiße Trocknungsgase entgegengeführt werden. Die drastischen Bedingungen führen indes häufig zu Hydrolyseerscheinungen, unerwünschten Verfärbungen der Produkte, Anbackungen an den Wandungen der Sprühtürme und in der Folge zu Verunreinigungen des Trockengutes durch verkohlte Rückstände. Die immer wieder erforderliche

20 Reinigung der Türme führt zudem zu Ausfallzeiten, was das Verfahren auch mitunter kostspielig macht. Ein weiteres Problem besteht ferner darin, daß Verfahren des Stands der Technik nicht zu den besonders bevorzugten Schwerpulvern mit einem Schüttgewicht oberhalb von 500 g/l mit einem gleichzeitig stark verminderten Staubgehalt führt. Gerade diese beiden Parameter sind jedoch aus wirtschaftlichen, anwendungstechnischen und sicherheitstechnischen Gründen von besonderer Bedeutung.

[0004] An dieser Stelle sei auf die deutsche Offenlegungsschrift **DE-A1 4209339** (Henkel) verwiesen, aus der ein Verfahren zur Herstellung rieselfähiger Wasch- und Reinigungsmittelgranulate bekannt ist, bei dem die Entwässerung in Turbinentrocknern, d.h. in zylindrischen Trockenapparaturen in horizontaler Bauweise mit rotierenden Einbauten erfolgt. Gegenstand der internationalen Patentanmeldung **WO 98/40461** (Henkel) ist ein Verfahren zur gleichzeitigen

30 Trocknung und Granulierung von Tensidpasten in einem horizontalen Dünnschichtverdampfer.

[0005] Demzufolge hat die komplexe Aufgabe der vorliegenden Erfindung darin bestanden, wäßrige Alkyl- und/oder Alkenylphosphatpasten mit möglichst geringem technischen Aufwand vorzugsweise ohne Mitverwendung von anorganischen oder organischen Trägern in praktisch wasser- und staubfreie Granulate zu überführen, die sich gleichzeitig durch eine akzeptable Farbqualität, ein hohes Schüttgewicht, eine Granulometrie, bei der mindestens 50 Gew.-% der

35 Teilchen einen Durchmesser von kleiner 0,6 mm besitzen, gute Rieselfähigkeit, eine zufriedenstellende Lagerstabilität und im Vergleich zu den Produkten des Stands der Technik durch zumindest vergleichbare anwendungstechnische Eigenschaften auszeichnen.

Beschreibung der Erfindung

40 **[0006]** Gegenstand der Erfindung ist ein Verfahren zur Herstellung von wasser- und staubarmen Alkyl- und/oder Alkenylphosphatgranulaten mit hohem Schüttgewicht, bei dem man wäßrige Pasten von Alkyl- und/oder Alkenylphosphatsalzen mit einem Feststoffgehalt von mindestens 20 Gew.-% in der Wirbelschicht oder in der dünnen Schicht bis auf einen Restwassergehalt unterhalb von 2,5 Gew.-% gleichzeitig trocknet und in stückige Form bringt.

45 **[0007]** Überraschenderweise wurde gefunden, daß sowohl die gleichzeitige Trocknung und Granulierung in der Wirbelschicht wie in der dünnen Schicht gleichermaßen geeignet sind, wäßrige Alkyl- und/oder Alkenylphosphatpasten in trockene, hellfarbige, rieselfähige und nicht-klebrige Granulate zu überführen, ohne daß es zu Produktverfärbungen und Anbacken an den Wandungen kommt. Die Produkte weisen eine hohe Schüttdichte im Bereich von 500 bis 700 g/l und eine Korngrößenverteilung auf, bei der mehr als 50 Gew.-% aller Teilchen einen Durchmesser kleiner 0,6 mm besitzen, was zu einer Verminderung der unerwünschten Wasseraufnahme und des Zusammenbackens der Partikel

50 führt. Auf diese Weise ist auch eine hohe Lagerstabilität gegeben. Gleichzeitig sind sie praktisch staubfrei, d.h. der Anteil an Teilchen mit einem Durchmesser unterhalb von 200 µm liegt unterhalb von 5 Gew.-%.

Alkyl- und/oder Alkenylphosphate

55 **[0008]** Alkyl- bzw. Alkenylphosphate stellen bekannte anionische Tenside dar, die üblicherweise durch Kondensation von Fettalkoholen mit Diphosphorpentoxid oder Orthophosphorsäure hergestellt werden. Übersichten zu diesem Thema sind beispielsweise von R.S.Cooper et al. in **J.Am.Oil.Chem.Soc.** **41, 337 (1964)**, H.Distler et al. in **Tens.Deterg.**

12, 263 (1975), K.Hennig in **Seifen-Öle-Fette-Wachse** 102, 221 (1976) und A.J.O'Lennick et al. in **Soap, Cosm. Chem.Spec.** 7, 26 (1986) zu finden. Vorzugsweise handelt es sich um technische Mono-/Di-/Triestergemische, die überwiegend als Salze vorliegen und dabei der Formel (I) folgen,



in der R¹ für einen linearen oder verzweigten Alkyl- und/oder Alkenylrest mit 6 bis 22 Kohlenstoffatomen und R² und R³ unabhängig voneinander für Wasserstoff, Alkali, Erdalkali, Ammonium oder R¹ stehen. Vorzugsweise werden Alkylphosphate eingesetzt, in der R¹ für Alkylreste mit 12 bis 18 Kohlenstoffatomen und R² und R³ für Alkali stehen. Typische Beispiele sind die Phosphate von Capronalkohol, Caprylalkohol, 2-Ethylhexylalkohol, Caprinalkohol, Laurylalkohol, Isotridecylalkohol, Myristylalkohol, Cetylalkohol, Palmoleylalkohol, Stearylalkohol, Isostearylalkohol, Oleylalkohol, Elaidylalkohol, Petroselinylalkohol, Linolylalkohol, Linolenylalkohol, Elaeostearylalkohol, Arachylalkohol, Gadolelalkohol, Behenylalkohol, Erucylalkohol und Brassidylalkohol sowie deren technische Mischungen. Besonders bevorzugt sind technische Mono-/Di- und Monoalkylphosphate auf Basis von technischen Kokos- oder Palmfettalkoholen in Form ihrer Alkalisalze. Üblicherweise gelangen wäßrige Pasten von Alkyl- und/oder Alkenylphosphaten zum Einsatz, welche einen Anionensidengehalt im Bereich von 20 bis 60 und vorzugsweise um 50 Gew.-% aufweisen.

Trocknen und Granulieren in der Wirbelschicht

[0009] Eine erste Möglichkeit zur Herstellung der Mittel besteht darin, die wäßrigen Tensidpasten einer Wirbelschichtgranulierung ("SKET"-Granulierung) zu unterwerfen. Hierunter ist eine Granulierung unter gleichzeitiger Trocknung zu verstehen, die vorzugsweise batchweise oder kontinuierlich erfolgt. Bevorzugt eingesetzte Wirbelschicht-Apparate besitzen Bodenplatten mit Abmessungen von 0,4 bis 5 m. Vorzugsweise wird die Granulierung bei Wirbelloftgeschwindigkeiten im Bereich von 1 bis 8 m/s durchgeführt. Der Austrag der Granulate aus der Wirbelschicht erfolgt vorzugsweise über eine Größenklassierung der Granulate. Die Klassierung kann beispielsweise mittels einer Siebvorrichtung oder durch einen entgegengeführten Luftstrom (Sichterluft) erfolgen, der so reguliert wird, daß erst Teilchen ab einer bestimmten Teilchengröße aus der Wirbelschicht entfernt und kleinere Teilchen in der Wirbelschicht zurückgehalten werden. Üblicherweise setzt sich die einströmende Luft aus der beheizten oder unbeheizten Sichterluft und der beheizten Bodenluft zusammen. Die Bodenlufttemperatur liegt dabei zwischen 80 und 400, vorzugsweise 160 und 190 °C, während die eigentliche Trocknung in der Regel bei Temperaturen im Bereich von 75 bis 100 °C stattfindet. Vorteilhafterweise wird zu Beginn der Granulierung eine Startmasse, beispielsweise ein Granulat aus einem früheren Versuchsansatz, vorgelegt.

Trocknen und Granulieren in der dünnen Schicht

[0010] Die gleichzeitige Trocknung und Granulierung kann alternativ auch in einem horizontal angeordneten Dünnschichtverdampfer mit rotierenden Einbauten erfolgen, wie er z.B. von der Firma VRV unter der Bezeichnung "Flash-Dryer" vertrieben wird. Hierbei handelt es sich, vereinfacht dargestellt, um ein Rohr, das über mehrere Zonen hinweg unterschiedlich temperiert werden kann. Über eine oder mehrere Wellen, die mit Blättern oder Flugscharen als rotierende Einbauten versehen sind, wird das pastöse Einsatzmaterial, das über eine Pumpe eindosiert wird, gegen die beheizte Wandung geschleudert, an der die Trocknung in einer dünnen Schicht von typischerweise 1 bis 10 mm Stärke bei Temperaturen von in der Regel 100 bis 200 °C erfolgt. Der Dünnschichtverdampfer wird bei atmosphärischem Bedingungen oder reduziertem Druck betrieben und im Gegenstrom mit Luft (Durchsatz 50 bis 150 m³/h) begast. Die Eintrittstemperatur des Gases liegt in der Regel bei 20 bis 30, die Austrittstemperatur bei 100 bis 130°C. Die Durchsatzmenge ist natürlich von der Größe des Trockners abhängig, liegt jedoch typischerweise bei 5 bis 15 kg/h. Es empfiehlt sich, die Pasten bei der Einspeisung auf 40 bis 60°C zu temperieren. Nach der Trocknung hat es sich weiterhin als sehr vorteilhaft erwiesen, die noch etwa 50 bis 70°C heißen Granulate auf ein Förderband, vorzugsweise eine Schwingwelle zu geben und dort rasch, d.h. innerhalb einer Verweilzeit von 20 bis 60 s, mit Umgebungsluft auf Temperaturen von etwa 30 bis 40°C abzukühlen.

Gewerbliche Anwendbarkeit

[0011] Die nach der erfindungsgemäßen Verfahren erhältlichen Granulaten können anschließend mit weiteren Inhaltsstoffen von pulverförmigen oberflächenaktiven Mitteln, wie beispielsweise Turmpulvern für Waschmittel abgemischt werden. Es ist ferner problemlos möglich, die Pulver in wäßrige Zubereitungen einzuarbeiten. Tatsächlich werden bei Verwendung der Pulver gegenüber den wäßrigen Ausgangspasten keine Unterschiede in den anwendungstechnischen Eigenschaften beobachtet. Auch gerade in Stückseifen vom Combibar- oder Syndetttyp lassen sich die Granulate beispielsweise zusammen mit Fettsäuren, Fettsäuresalzen, Fettalkoholen, Stärke, Polyglycolen und dergleichen ohne weiteres einarbeiten. Weitere Anwendung finden die Stoffe als kosmetische Emulgatoren.

Beispiele

[0012] Eine wäßrige Paste von Cetylmonophosphat-Kaliumsalz wurde zum einen in einem Wirbelschichttrockner der Firma Glatt (AGT 150) und zum anderen in einem Flash-Dryer der Firma VRV konfektioniert. Die Ergebnisse sind in Tabelle 1 zusammengefaßt.

Tabelle 1
Trocknung und Granulierung von Alkylphosphat-Pasten

		1	2
Anlage		Wirbelschichttrockner	Flash-Dryer
Paste	Wassergehalt [Gew.-%]	71	71
	Zuführtemperatur [°C]	50	50
Prozeßparameter	Zuführgeschwindigkeit [kg _{Paste} /h]	1,5	6
	Temperatur [°C]	Prozeßluft : 160-190 Wirbelschicht : 80-95	Zone 1 : 125 Zone 2 : 125 Zone 3 : 125
		Prozeßluft : 130 m ³ /h Wirbelschicht : 6 mbar	Beheizte Oberfläche: 0,44 m ²
Granulate	Schüttdichte [g/l]	545	674
	pH-Wert	10	9,7
	Wassergehalt [Gew.-%]	2,0	2,4
	Salzgehalt [Gew.-%]	2,3	
	Korngrößenverteilung [Gew.-%]	> 1,6 mm : 0,4	> 1,6 mm : 0,8
		> 0,8 mm : 41,0	> 0,8 mm : 4,6
		> 0,6 mm : 23,3	> 0,6 mm : 4,1
		> 0,4 mm : 19,4	> 0,4 mm : 9,4
		> 0,2 mm : 7,6	> 0,2 mm : 24,5
		> 0,1 mm : 3,9	> 0,1 mm : 44,3
		< 0,1 mm : 4,4	< 0,1 mm : 12,3

Patentansprüche

- Verfahren zur Herstellung von wasser- und staubarmen Alkyl- und/oder Alkenylphosphatgranulaten mit hohem Schüttgewicht, bei dem man wäßrige Pasten von Alkyl- und/oder Alkenylphosphatsalzen mit einem Feststoffgehalt von mindestens 20 Gew.-% in der Wirbelschicht oder in der dünnen Schicht bis auf einen Restwassergehalt unterhalb von 2,5 Gew.-% gleichzeitig trocknet und in stückige Form bringt.
- Verfahren nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet**, daß man Granulate mit einem Schüttgewicht im Bereich von 500 bis 700 g/l herstellt.

3. Verfahren nach den Ansprüchen 1 und/oder 2, **dadurch gekennzeichnet**, daß man wäßrige Pasten von Alkyl- und/oder Alkenylphosphaten der Formel (I) trocknet,



in der R¹ für einen linearen oder verzweigten Alkyl- und/oder Alkenylrest mit 6 bis 22 Kohlenstoffatomen und R² und R³ unabhängig voneinander für Wasserstoff, Alkali, Erdalkali, Ammonium oder R¹ stehen.

4. Verfahren nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 3, **dadurch gekennzeichnet**, daß man wäßrige Pasten von Alkylphosphaten einsetzt, in der R¹ für Alkylreste mit 12 bis 18 Kohlenstoffatomen und R² und R³ für Alkali stehen.
5. Verfahren nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 4, **dadurch gekennzeichnet**, daß man wäßrige Pasten von Alkyl- und/oder Alkenylphosphaten einsetzt, welche einen Aniontensidgehalt im Bereich von 20 bis 60 Gew.-% aufweisen.
6. Verfahren nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 5, **dadurch gekennzeichnet**, daß man die Pasten in der Wirbelschicht bei Temperaturen im Bereich von 75 bis 100 °C trocknet.
7. Verfahren nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 5, **dadurch gekennzeichnet**, daß man die Pasten in der dünnen Schicht bei Temperaturen im Bereich von 100 bis 200 °C trocknet.



Europäisches
Patentamt

EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

Nummer der Anmeldung
EP 01 10 0808

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betrifft Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int.Cl.7)
D,A	WO 98 40461 A (HENKEL KGAA) 17. September 1998 (1998-09-17) * Seite 2, letzter Absatz - Seite 3 * * Ansprüche *	1,2,5,7	C11D1/34
A	US 4 049 558 A (RASMUSSEN HJORTH) 20. September 1977 (1977-09-20) * Spalte 1, Zeile 66 - Spalte 6, Zeile 12; Beispiel 1 *	1,3-5,7	
A	GB 1 311 995 A (WITCO CHEMICAL CORP) 28. März 1973 (1973-03-28) * Seite 2, Zeile 42-112 * * Beispiele 1,4 *	1,3-5,7	
A	WO 97 03165 A (HENKEL KGAA) 30. Januar 1997 (1997-01-30) * Seite 7, Absatz 2 - Seite 9, Absatz 1 *	1,2,6	
			RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (Int.Cl.7)
			C11D
Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt			
Recherchenort DEN HAAG		Abschlußdatum der Recherche 7. Juni 2001	Prüfer Bertran Nadal, J
KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTE X : von besonderer Bedeutung allein betrachtet Y : von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer anderen Veröffentlichung derselben Kategorie A : technologischer Hintergrund O : nichtschriftliche Offenbarung P : Zwischenliteratur		T : der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze E : älteres Patentdokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmeldedatum veröffentlicht worden ist D : in der Anmeldung angeführtes Dokument L : aus anderen Gründen angeführtes Dokument & : Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument	

EPO FORM 1503 03.82 (P04C03)

**ANHANG ZUM EUROPÄISCHEN RECHERCHENBERICHT
ÜBER DIE EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG NR.**

EP 01 10 0808

In diesem Anhang sind die Mitglieder der Patentfamilien der im obengenannten europäischen Recherchenbericht angeführten Patentedokumente angegeben.

Die Angaben über die Familienmitglieder entsprechen dem Stand der Datei des Europäischen Patentamts am
Diese Angaben dienen nur zur Unterrichtung und erfolgen ohne Gewähr.

07-06-2001

Im Recherchenbericht angeführtes Patentedokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
WO 9840461 A	17-09-1998	DE 19710152 A	17-09-1998
		AU 6727198 A	29-09-1998
		EP 0972006 A	19-01-2000
		US 6140302 A	31-10-2000
US 4049558 A	20-09-1977	FR 2193873 A	22-02-1974
		FR 2193874 A	22-02-1974
		AU 5750273 A	09-01-1975
		BE 802560 A	16-11-1973
		CA 1015507 A	16-08-1977
		CA 1013506 A	12-07-1977
		CH 587909 A	13-05-1977
		DE 2337262 A	14-02-1974
		DK 147343 B	25-06-1984
		GB 1379186 A	02-01-1975
		IT 994109 B	20-10-1975
		NL 7310318 A	29-01-1974
		SE 416312 B	15-12-1980
		SE 8004647 A	24-06-1980
		ZA 7304355 A	26-02-1975
GB 1311995 A	28-03-1973	DE 2022342 A	02-12-1971
		FR 2093177 A	28-01-1972
		NL 7006845 A	16-11-1971
		BE 751333 A	16-11-1970
WO 9703165 A	30-01-1997	DE 19524464 A	16-01-1997
		AU 6516096 A	10-02-1997
		DE 59603236 D	04-11-1999
		EP 0837923 A	29-04-1998
		ES 2138826 T	16-01-2000
		US 6030937 A	29-02-2000

EPO FORM P0461

Für nähere Einzelheiten zu diesem Anhang : siehe Amtsblatt des Europäischen Patentamts, Nr.12/82