



Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets

19

11 Veröffentlichungsnummer:

**0 061 600
A1**

12

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

21 Anmeldenummer: 82101656.5

51 Int. Cl.³: **C 11 D 3/06**

22 Anmeldetag: 04.03.82

30 Priorität: 25.03.81 DE 3111617

43 Veröffentlichungstag der Anmeldung:
06.10.82 Patentblatt 82/40

84 Benannte Vertragsstaaten:
AT BE CH DE FR GB IT LI NL SE

71 Anmelder: HOECHST AKTIENGESELLSCHAFT
Postfach 80 03 20
D-6230 Frankfurt/Main 80(DE)

72 Erfinder: Merkenich, Karl, Dr.
Gunterstrasse 7
D-6149 Rimbach/Odenwald(DE)

72 Erfinder: Wasel-Nielen, Horst Dieter, Dr.
Giselherweg 1
D-5030 Hürth(DE)

72 Erfinder: Maurer, Alexander, Dr.
Am Grünen Weg 7
D-5030 Hürth(DE)

72 Erfinder: Adrian, Renate
Grosse Ölbruchstrasse 29
D-5030 Hürth(DE)

54 Verfahren zur Herstellung von Mischgranulaten aus kondensierten Phosphaten und Gerüststoffsalzen.

57 Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von Mischgranulaten aus wasserlöslichen kondensierten Phosphaten und mindestens einem Gerüststoffsalz durch Granulierung der Granulatkomponenten in Gegenwart von Wasser, welches dadurch gekennzeichnet ist, daß man

a) ein Gemisch aus dem kondensierten Phosphat, dem Gerüststoffsalz und einem Ammoniumpolyphosphat als Bindemittel mit Wasser besprüht und das Gemisch granuliert, oder daß man

b) ein Gemisch aus dem kondensierten Phosphat und dem Gerüststoffsalz mit einer wäßrigen Lösung oder Suspension von Ammoniumpolyphosphat besprüht und das Gemisch granuliert.

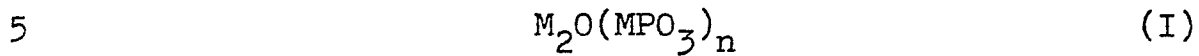
EP 0 061 600 A1

- 5 Verfahren zur Herstellung von Mischgranulaten aus
 kondensierten Phosphaten und Gerüststoffsalzen
- 10 Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von
 Mischgranulaten aus wasserlöslichen kondensierten Phospha-
 ten der allgemeinen Formel $M_2O(MPO_3)_n$, in welcher M Natri-
 um, Kalium oder Ammonium bedeutet und n eine Zahl zwischen
15 4 und etwa 100 ist und Gerüststoffsalzen. Der P_2O_5 -Gehalt
 der kondensierten Phosphate umfaßt den Bereich von 60,4
 bis 69,6 %.
- Es ist bekannt, wasserlösliche kondensierte Phosphate vor-
 stehender allgemeinen Formel - auch Schmelzphosphate ge-
20 nannt - als Bestandteil von Wasch- und Reinigungsmitteln
 zu verwenden. Entsprechende Reinigungsmittelformulierungen
 sind z.B. in den Europäischen Patentanmeldungen Nr.
 79 302 058.7 und 79 302 059.5 offenbart. Der Einsatz von
 beispielsweise kondensierten Alkaliphosphaten in Waschmit-
25 telformulierungen ist insofern vorteilhaft, als sie ein
 gutes Kalkbindevermögen sowie gute Schmutztrage- bzw. Pep-
 tisiertier- und Emulgierereigenschaften besitzen. Nachteilig ist
 dagegen die Hygroskopizität dieser Verbindungen, so daß
 Waschmittel mit einem Gehalt an Schmelzphosphaten beim La-
30 gern durch Aufnahme von Feuchtigkeit der Luft zum Zusammen-
 backen tendieren. Diesem Nachteil versucht man gemäß der
 Europäischen Patentanmeldung Nr. 79 302 058.7 damit zu be-
 gegnen, daß man die Waschmittel in feuchtigkeitsundurchläs-
 sige Verpackungen einbringt.

Weitere Bemühungen, die Feuchtigkeitsempfindlichkeit wasserlöslicher Schmelzphosphate zu vermindern, gehen gemäß der USA-Patentschrift 2 568 110 dahin, das Schmelzphosphat in Granulatform zu bringen, indem eine wässrige, etwa 20 -
5 65 gew%ige Lösung des Schmelzphosphates mit einer wasserfreien, hydratisierbaren Substanz, wie z.B. Natriumcarbonat, Dinatriumhydrogenphosphat oder Pentanatriumtriphosphat intensiv gemischt wird. Das Gemisch enthält etwa 5 bis 45 % Schmelzphosphat, 20 bis 90 % der wasserfreien
10 Substanz, Rest Wasser, wobei die Wassermenge jedoch so zu bemessen ist, daß das fertige Gemisch ein festes Produkt darstellt. Aus vorstehenden Mischungsverhältnissen geht hervor, daß der Schmelzphosphatanteil im Gemisch relativ niedrig bzw. der Anteil der wasserfreien Komponente hoch
15 ist. Im Falle des Einsatzes von Na_2CO_3 als wasserfreie Komponente wird dem Gemisch eine hohe Alkalität verliehen, die den Anwendungsbereich des Gemisches auf dem Waschmittelsektor stark begrenzt. Beim Ersatz des Na_2CO_3 durch beispielsweise Pentanatriumtriphosphat wird der Gesamtphosphatgehalt in einem unerwünschten Maße erhöht, so daß derartige Gemische nicht geeignet sind, als Bestandteil von
20 Waschmittelformulierungen mit reduziertem Phosphatgehalt eingesetzt zu werden.

25 Vorliegender Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, Mischgranulate aus kondensierten Phosphaten und Gerüststoffsalzen herzustellen unter Verwendung möglichst geringer Mengen von Granulierungsmitteln, die die waschaktiven Eigenschaften des kondensierten Phosphates nicht negativ
30 beeinflussen. Das hergestellte Granulat soll riesel- und lagerfähig sowie abriebfest sein, so daß es einem nach dem Heißsprühverfahren hergestellten Basisprodukt als Waschmittelkomponente beigemischt werden kann.

Gegenstand der Erfindung ist ein Verfahren zur Herstellung von Mischgranulaten aus wasserlöslichen kondensierten Phosphaten der allgemeinen Formel (I)



in welcher M Natrium, Kalium oder Ammonium bedeutet und n eine Zahl zwischen 4 und etwa 100 ist, und mindestens einem Gerüststoffsalz durch Granulierung der Granulatkomponenten in Gegenwart von Wasser, welches dadurch gekennzeichnet ist, daß man

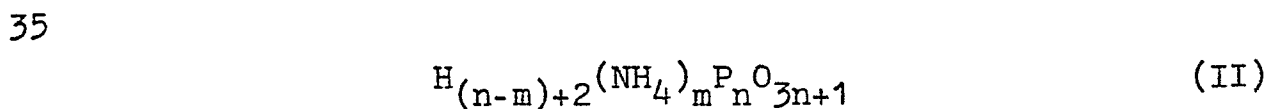
15 a) ein Gemisch aus dem kondensierten Phosphat, dem Gerüststoffsalz und einem Ammoniumpolyphosphat als Bindemittel mit Wasser besprüht und das Gemisch granuliert, oder daß man

20 b) ein Gemisch aus dem kondensierten Phosphat und dem Gerüststoffsalz mit einer wäßrigen Lösung oder Suspension von Ammoniumpolyphosphat besprüht und das Gemisch granuliert,

wobei die Menge des Gerüststoffsalzes etwa 5 bis 100 Gew%, die Menge des Ammoniumpolyphosphates etwa 0,003 - 1 Gew% und die eingesetzte Wassermenge etwa 0,5 - 10 Gew% beträgt, jeweils bezogen auf die Menge des kondensierten Phosphates.

30 Als Gerüststoffsalze werden bevorzugt die Alkalisalze der Nitrilotriessigsäure und/oder der Poly- α -hydroxi-acrylsäure und/oder Polyacrylsäure verwendet, wobei letztere ein Molekulargewicht von etwa 2000 bis 30.000 besitzen.

Zur Konstitution des Ammoniumpolyphosphates sei bemerkt, daß das Polyphosphat der allgemeinen Formel II



entsprechen muß, in welcher n einen ganzzahligen Durchschnittswert von 3 bis 1000, insbesondere 10 - 1000, ist, m eine ganze Zahl bis maximal $n+2$ bedeutet und m/n einem Wert von 1,0 bis 1,67, insbesondere etwa 1, entspricht.

5

Nach einer weiteren bevorzugten Ausführungsform des Verfahrens der Erfindung beträgt die Menge des Gerüststoffes 5 bis 50 Gew%, die Menge des Ammoniumpolyphosphates 0,04 - 0,4 Gew% und die Wassermenge 2 - 9 Gew%, jeweils bezogen auf die Menge des kondensierten Phosphates. Letzteres ist vorteilhafterweise durch einen P_2O_5 -Gehalt von 60,4 bis 69,6 Gew% gekennzeichnet.

10

Schließlich besteht eine Variante des erfindungsgemäßen Verfahrens darin, daß man das Aufsprühen des Wassers bzw. der wäßrigen Ammoniumpolyphosphatlösung auf das vorgelegte Gemisch intermittierend durchführt, wobei die Unterbrechungen etwa 2 min dauern. Nach jeder Sprühphase kann das entstehende Granulat gegebenenfalls mit pulverförmigem Pentanatriumtriphosphat oberflächlich bepudert werden.

15

20

Gemäß Erfindung werden abriebfeste, lagerfähige und nicht-backende Mischgranulate mit einem erheblichen Anteil an kondensierten Phosphaten erhalten, was insofern überraschend ist, als man bisher grundsätzlich davon ausging, daß sich Wasser für die Granulierung von Schmelzphosphaten oder deren Gemische mit anderen Substanzen nicht eignen würde und in Anwendung von Wasser als Granulierungsmittel stets ein Zusammenbacken der Schmelzphosphatteilchen zu unerwünschten größeren Aggregaten eintreten würde, es sei denn, daß man dem Schmelzphosphat hydratisierbare wasserfreie Salze zumischt, die eine Wasseraufnahme des Schmelzphosphates verhindern. An eine derartige Einschränkung ist die vorliegende Erfindung nicht gebunden, da durch die Gegenwart des Ammoniumpolyphosphates als Bindemittel der Hydratationsgrad der übrigen Granulatkomponenten unerheblich ist.

25

30

35

Das Verfahren der Erfindung wird durch die nachfolgenden Beispiele näher erläutert:

5 Beispiel 1

Auf einem rotierenden Drehteller wurde eine pulverförmige, stark hygroskopische Mischung aus 12,5 kg handelsüblichem Schmelzphosphat mit einem P_2O_5 -Gehalt von 68 % und 12,5 kg Natriumnitrilotriacetat intermittierend, insgesamt 10 Minuten lang, mit einer 4 gewichtsprozentigen wäßrigen Ammoniumpolyphosphat-Lösung besprüht. Der P_2O_5 -Gehalt des Ammoniumpolyphosphates betrug 72,5 Gew% und die Menge des Phosphates 0,6 Gew%, bezogen auf die eingesetzte Menge an Schmelzphosphat. Es wurde ein hartes Granulat erhalten, dessen Teilchen zu 93,4 % größer als $150\mu m$ waren. Die Teilchenfraktion $>150\mu m$ hatte eine Abriebfestigkeit nach der Trommelmethode von 85 %. Das Schüttgewicht des Granulates betrug 650 g/l. Nach einwöchiger Lagerung in einem dünnwandigen Plastikbeutel, der für Luftfeuchtigkeit durchlässig war, hatten sich nur wenige Agglomerate gebildet, die durch geringe mechanische Einwirkung in die Einzelgranulate zerfielen.

25

Beispiel 2

Auf einem rotierenden Drehteller wurden 25 kg einer Mischung entsprechend Beispiel 1 vorgelegt und die Mischung wiederum intermittierend mit einer 4 gewichtsprozentigen Lösung von Ammoniumpolyphosphat besprüht. Im Unterschied zur Verfahrensweise nach Beispiel 1 wurde die auf dem Drehteller befindliche Mischung nach jeder Sprühphase mit insgesamt 5 kg eines feinteiligen Natriumtripolyphosphates bepudert. Es hatte sich ein hartes Granulat gebildet, dessen Partikel zu 85,6 % größer als $150\mu m$ waren. Der Ammoniumpolyphos-

35

0061600

phatgehalt des Granulates betrug 0,1 Gew%, bezogen auf die Menge Schmelzphosphat, und das Schüttgewicht 630 g/l. Die nach der Trommelmethode ermittelte Abriebfestigkeit des Granulates ergab einen Wert von 69 %. Nach einwöchiger Lagerung unter den gleichen Bedingungen wie in Beispiel 1 war eine noch geringe Neigung zur Agglomeratbildung festzustellen.

10 Beispiel 3

Auf einem rotierenden Drehteller wurde eine Mischung aus 12,5 kg handelsüblichem Schmelzphosphat mit einem P_2O_5 -Gehalt von 68 %, 6,25 kg Natriumnitrilotriacetat und 6,25 kg Natriumpolyacrylat mit einem Kondensationsgrad von 17, wie in Beispiel 2 beschrieben, mit einer 4 gewichtsprozentigen Ammoniumpolyphosphat-Lösung und insgesamt 5 kg eines feinteiligen Natriumtripolyphosphates behandelt. Es hatte sich ein im Vergleich zu den Produkten nach Beispiel 1 und 2 etwas weicherer Granulat gebildet, dessen Partikel zu 95,1 % gröber als $150\ \mu\text{m}$ waren. Der Ammoniumpolyphosphat-Gehalt betrug 0,35 Gew%, bezogen auf die Menge des Schmelzphosphates und das Schüttgewicht 625 g/l. Nach einwöchiger Lagerung unter den gleichen Bedingungen, wie in den Beispielen 1 und 2 beschrieben, war das Produkt noch einwandfrei rieselfähig.

5 Verfahren zur Herstellung von Mischgranulaten aus
 kondensierten Phosphaten und Gerüststoffsalzen

10 Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung von Mischgranulaten aus was-
serlöslichen kondensierten Phosphaten der allgemeinen
Formel (I)

15



in welcher M Natrium, Kalium oder Ammonium bedeutet und
n eine Zahl zwischen 4 und etwa 100 ist, und mindestens
20 einem Gerüststoffsalz durch Granulierung der Granulat-
komponenten in Gegenwart von Wasser, dadurch gekenn-
zeichnet, daß man

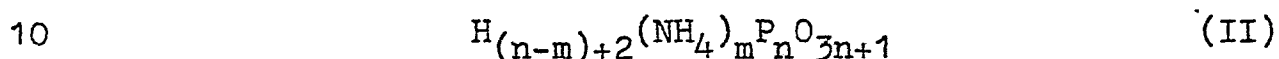
25 a) ein Gemisch aus dem kondensierten Phosphat, dem Ge-
rüststoffsalz und einem Ammoniumpolyphosphat als
Bindemittel mit Wasser besprüht und das Gemisch gra-
nuliert, oder daß man

30 b) ein Gemisch aus dem kondensierten Phosphat und dem
Gerüststoffsalz mit einer wäßrigen Lösung oder Sus-
pension von Ammoniumpolyphosphat besprüht und das
Gemisch granuliert,

35 wobei die Menge des Gerüststoffsalzes etwa 5 bis 100
Gew%, die Menge des Ammoniumpolyphosphates etwa 0,003 -
1 Gew% und die eingesetzte Wassermenge etwa 0,5 - 10
Gew% beträgt, jeweils bezogen auf die Menge des kondensierten Phosphates.

2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß das Gerüststoffsalz das Alkalisalz der Nitrilotriessigsäure und/oder der Poly - α -hydroxi-acrylsäure und/oder Polyacrylsäure ist, wobei letztere ein Molekulargewicht von etwa 2000 bis 30.000 besitzen.

3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß das Ammoniumpolyphosphat der allgemeinen Formel (II)



in welcher n einen ganzzahligen Durchschnittswert von 3 bis 1000 ist, m eine ganze Zahl bis maximal n+2 bedeutet, und m/n zwischen 1,0 bis 1,67 liegt, entspricht.

4. Verfahren nach Anspruch 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß in der allgemeinen Formel (II) n einen ganzzahligen Durchschnittswert von 10 bis 1000 bedeutet und das Verhältnis von m zu n etwa 1 beträgt.

5. Verfahren nach Anspruch 1 - 4, dadurch gekennzeichnet, daß das kondensierte Phosphat der allgemeinen Formel (I) einen P_2O_5 -Gehalt von 60,4 bis 69,6 Gew% aufweist.

6. Verfahren nach Anspruch 1-5, dadurch gekennzeichnet, daß die Menge des Gerüststoffes 5 bis 50 Gew%, die Menge des Ammoniumpolyphosphates 0,04 - 0,4 Gew% und die Wassermenge 2 - 9 Gew%, jeweils bezogen auf die Menge des kondensierten Phosphates, beträgt.

7. Verfahren nach Anspruch 1 - 6, dadurch gekennzeichnet, daß man das Aufsprühen des Wassers bzw. der wäßrigen Ammoniumpolyphosphatlösung auf das vorgelegte Gemisch intermittierend durchführt, wobei die Unterbrechungen etwa 2 min dauern.

8. Verfahren nach Anspruch 7, dadurch gekennzeichnet, daß man nach jeder Sprühphase das entstehende Granulat mit pulverförmigem Pentanatriumtriphosphat oberflächlich bepudert.



EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betrifft Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int. Cl. ³)
A	US-A-3 354 092 (R.A. PERRY)		C 11 D 3/06

A	DE-A-1 903 831 (MIELE)		
	.		

A	DE-B-1 102 329 (BASF)		

			RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (Int. Cl. ³)
			C 11 D 3/00
Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt			
Recherchenort DEN HAAG		Abschlussdatum der Recherche 08-07-1982	
		Prüfer GOLLER P.	
<p>KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTEN</p> <p>X : von besonderer Bedeutung allein betrachtet</p> <p>Y : von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer anderen Veröffentlichung derselben Kategorie</p> <p>A : technologischer Hintergrund</p> <p>O : nichtschriftliche Offenbarung</p> <p>P : Zwischenliteratur</p> <p>T : der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze</p> <p>E : älteres Patentedokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmeldedatum veröffentlicht worden ist</p> <p>D : in der Anmeldung angeführtes Dokument</p> <p>L : aus andern Gründen angeführtes Dokument</p> <p>& : Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument</p>			